

Tensione superficiale e pressione di Laplace

Egregio Direttore,

nel numero di settembre della rivista da lei diretta ed in particolare nell'articolo dal titolo "La formulazione nell'industria pitture e vernici" di Bruno Barolo, Presidente della Commissione Unichim, viene giustamente posta in risalto l'importanza della tensione superficiale nel determinare la coalescenza fra particelle di polimero in una vernice. Ciò viene però fatto in modo non molto chiaro probabilmente per esigenze di brevità. Ritengo però che sia importante fare chiarezza sull'argomento che è cruciale ai fini della comprensione del fenomeno descritto. Per questo motivo le faccio pervenire queste mie brevi considerazioni.

La grandezza che più d'ogni altra andrebbe considerata, in questo caso, e che aumenta al decrescere del raggio di curvatura è la differenza di pressione fra l'esterno e l'interno della superficie curva; essa è infatti espressa dalla equazione di Laplace, che può essere genericamente scritta come: $\Delta P \propto \gamma/r$, dove la differenza di pressione fra interno ed esterno della superficie curva è funzione del rapporto fra la tensione superficiale del mezzo e il raggio di curvatura della superficie. Si vede facilmente che il ΔP , cioè la differenza di pressione di Laplace, aumenta al decrescere del raggio di curvatura. In questo caso i valori del raggio di curvatura hanno effetti importanti anche a livello macroscopico, come si può rendere conto chiunque misuri la diversa altezza raggiunta da un liquido in capillari di diverso raggio.

Occorre anche notare che è la tensione superficiale a generare il menisco, attraverso l'effetto della differenza di pressione di Laplace. Anche in assenza di un menisco la tensione superficiale del liquido esiste: basti considerare che se l'angolo di contatto fra un liquido ed un solido è di 90° non si forma alcun menisco alla linea trifase, ma il liquido continua a possedere una tensione superficiale.

Nel caso analizzato della coalescenza fra particelle, è chiaro che un sottile velo di liquido, con angolo di contatto minore di 90° sul solido, produce in genere forze adesive fra le particelle in quanto la formazione di interfacce solido-liquido diminuisce l'energia libera superficiale rispetto alla formazione di interfacce liquido-aria o solido-aria. Il primo tipo di interfaccia viene massimizzato a scapito delle altre due. Tuttavia i dettagli del fenomeno non sono affatto banali.

La condizione della Figura 2 dell'articolo, per esempio, è corretta solo se la direzione dello spostamento diminuisce l'energia libera interfacciale totale che è la somma delle tre energie interfacciali, con aumento della interfaccia LV e della interfaccia LS e diminuzione di quella SV, $\gamma_{sv}dA_{sv} + \gamma_{sl}dA_{sl} + \gamma_{lv}dA_{lv} < 0$, con la condizione che $dA_{sv} = -dA_{sl}$ e la validità dell'equazione di Young, $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}\cos\theta$, con $\theta < 90^\circ$. La descrizione della variazione delle aree deve inoltre essere tradotta in variazioni dei parametri rispetto ai raggi delle particelle. Questo conduce ad una valutazione esatta della situazione che dipende, comunque, dai valori iniziali dei parametri (raggi, volume del liquido, angolo di contatto ecc.) e quindi non è di carattere generale. La situazione è analizzata per esempio in un classico articolo di Princen del 1969, per il caso di due sfere a contatto ed in tale caso effettivamente la forza di adesione (che non coincide immediatamente né con la tensione superficiale, né con ΔP) aumenta al diminuire del volume di liquido. Il disegno di Figura 2 potrebbe quindi essere modificato mettendo le sfere a contatto; occorre tuttavia tenere presente che, non essendo il menisco a tre sfere assisimmetrico, il problema non è di facile soluzione.

Vorrei concludere plaudendo all'iniziativa di dedicare un numero a questioni "superficiali"; come giustamente dice il prof. Santacesaria nell'introduzione. Questo settore è ingiustamente sottovalutato nella ricerca nazionale; ma non a livello internazionale, dove c'è un enorme fermento (*electrowetting*, superfici ultraidrofobiche, biomateriali ecc.)!

Negli ultimi tre anni ho partecipato ad almeno quattro congressi su angolo di contatto e tensione superficiale, sulla teoria acido-base della tensione superficiale; ebbene l'Italia era praticamente assente; altrettanto si può dire della nostra presenza negli *editorial board* delle riviste del settore.

Per motivi di lavoro ho avuto contatti spesso con aziende che modificano in vario modo e a vario titolo le superfici dei polimeri; sono rimasto semplicemente sconvolto dalla assenza di una "cultura" delle superfici perfino fra chi dovrebbe detenerla per *default*. L'angolo di contatto rimane un illustre sconosciuto! E non solo fra le PMA.

Ben vengano quindi queste ed altre iniziative per sottolineare l'importanza dei concetti e delle tecniche su colloidi ed interfasi.

Distinti saluti,

Claudio Della Volpe