

L'angolo di contatto, questo sconosciuto

di Claudio Della Volpe

Si trattano qui gli argomenti di due recenti congressi internazionali sulle tematiche dell'angolo di contatto e della bagnabilità, che non risvegliano nel nostro Paese grandi interessi, ma che all'estero appaiono estremamente vivaci e vitali. Si richiamano brevemente (ma provocatoriamente) anche i concetti fondamentali del settore, con la speranza di stimolare la curiosità, soprattutto dei giovani o dei colleghi che abbiano avuto scarso "contatto" con essi.

Nonostante la termodinamica sia stata sempre una mia grande passione fin da studente, il mondo delle superfici e l'angolo di contatto mi sono rimasti praticamente sconosciuti fino al 1989. Come molti chimici della mia generazione il primo approccio con la termodinamica è stato il libro di Lewis e Randall [1a], solido, ma un po' datato; le superfici erano considerate un argomento avanzato. Ma le cose non sono poi del tutto cambiate negli ultimi trent'anni; anche il Callen [1b], pur nella sua accurata formalizzazione evita le superfici. Esse risentono ancora della maledizione di W. Pauli: "Matter was created by God. Surfaces were invented by Devil".

Un breve contatto con l'angolo di... contatto

Nonostante le equazioni di Young e Laplace si avviino al loro duecentesimo compleanno, è ancora comune presentare l'equazione di Young non come un argomento termodinamico, ma di meccanica; e in effetti la sua dimostrazione "termodinamica" è relativamente recente [2]. D'altronde lo stesso angolo di contatto e il suo *status* di grandezza termodinamica sono stati messi ripetutamente in discussione [3]. È semplice ricordare che si tratta di un angolo giacente su di un piano perpendicolare alla linea trifase di un sistema solido-liquido-vapore con il vertice su questa linea e i due lati tangenti all'interfaccia liquido-vapore e liquido-solido. Anche misurarlo appare semplice, in fondo basta fotografare o misurare una goccia.

Chi si accinge a misurare l'angolo di contatto si avvia su una stradina di montagna, ben diversa dalle "autostrade" termodinamiche di cui parlano Lewis e Randall nella loro introduzione [1a] e si scontra subito con l'imprevista difficoltà che non si ottiene un solo angolo, ma un intervallo di valori i cui estremi (gli

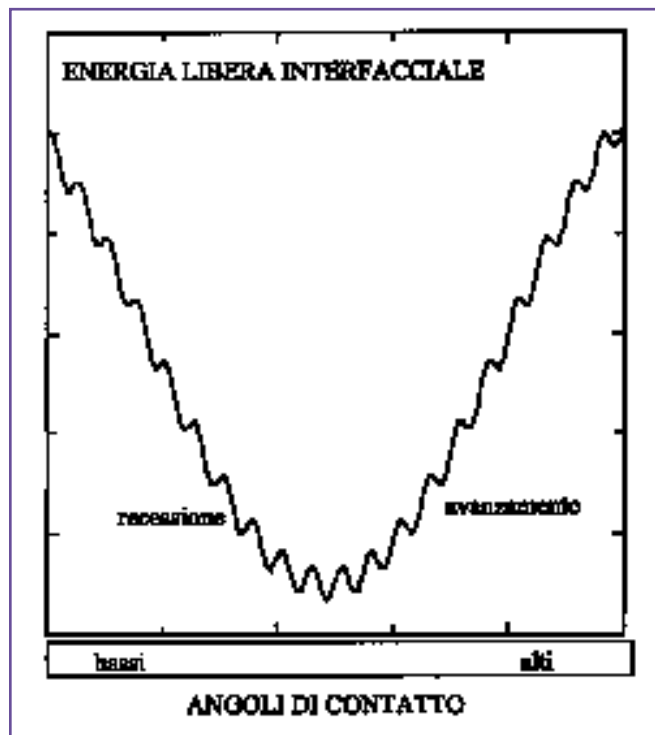


Figura 1 - L'energia libera interfacciale possiede, nei sistemi reali, un gran numero di minimi locali nei quali il sistema rimane catturato; tali minimi locali corrispondono a stati metastabili del sistema e danno origine al fenomeno dell'isteresi dell'angolo di contatto

angoli d'avanzamento e di recessione cosiddetti secondo la direzione di moto del menisco) dipendono dalle condizioni di misura. La loro differenza, che prende il nome di isteresi, dipende fortemente, in prima istanza, dalla rugosità ed eterogeneità delle superfici. In Figura 1 è rappresentata la funzione energia libera superficiale di un sistema reale; invece di avere un singolo minimo, corrispondente allo stato di equilibrio del sistema, ci sono molti minimi locali, corrispondenti a stati metastabili, in cui il sistema può rimanere catturato, producendo il fenomeno dell'isteresi. La generale consuetudine di considerare l'angolo di avanzamento come l'angolo di contatto *tout court*, corrisponde al sostenere che dato che in condizioni di purezza estrema del liquido, di pulizia spinta delle pareti del contenitore e di grande lentezza del processo (condizioni usate anche per l'angolo di contatto) è possibile raffreddare l'acqua liquida fino a -40 °C, tale valore è il punto di congelamento dell'acqua!

Problemi simili si hanno per il "modello" base delle superfici; Gibbs sviluppò il suo modello di superficie, di spessore infinitesimo, presente in tutti i libri di termodinamica, alla fine del XIX secolo [4]; si tratta di un modello semplice ed elegante, ma non privo di problemi; nei primi decenni del secolo successivo

C. Della Volpe, Dip. Ingegneria dei Materiali - Università di Trento - Via Mesiano, 77 - 38050 Trento - devol@devolmac.ing.unitn.it.

la scuola olandese [5] e poi soprattutto Guggenheim, l'autore del più "orgoglioso" libro di termodinamica [6] mai scritto, introdussero un nuovo modello di superficie, di spessore finito, un modello che ha trovato la sua applicazione prevalente nella scienza dei materiali [7], tuttavia è praticamente impossibile trovarne traccia nei libri di termodinamica; infine, nonostante autori del calibro di Defay e Prigogine [8] abbiano portato oltre il ragionamento sviluppando già negli anni Cinquanta un complesso modello di superficie il cosiddetto "multiple layer model", la loro proposta, nonché rigorosa, non ha avuto successo. Tutto ciò mi conferma nella convinzione che c'è ancora molto da fare per la termodinamica delle superfici. Eppure quanti di noi considerano le superfici al più come delle sezioni geometriche del materiale di cui fanno parte!

III International Symposium on Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion

In realtà questo breve articolo non ha lo scopo di approfondire questi concetti, ma solo di raccontarvi gli ultimi due congressi internazionali sulle questioni relative all'angolo di contatto, alla bagnabilità ed alla cosiddetta "energetica superficiale", entrambi tenuti negli Stati Uniti, nel New Jersey, cui ho recentemente partecipato; tuttavia mi sembrava utile ricordare un po' il contesto dell'argomento per chi ne fosse a digiuno. Spero che il mio breve racconto possa essere di stimolo verso chi abbia voglia di intraprendere i "sentieri tortuosi" dell'angolo di contatto. Il primo congresso è stato tenuto il 12 e 13 giugno a Newark, organizzato da K. Mittal, l'editor di Journal of Adhesion Science and Technology con il titolo "III International Symposium on Acid-Base Interactions: relevance to Adhesion" e il secondo è stato tenuto a Princeton dal 25 al 27 giugno 2001 con il titolo: "Nanocapillarity: Wetting of Heterogeneous Surfaces and Porous Solids" organizzato dal Tri, il Textile Research Institute, uno dei tre centri di ricerca di Princeton dopo l'Università e il famosissimo Institute for Advanced Studies.

L'argomento principale del primo congresso sono stati ovviamente la validità e i problemi di uso della cosiddetta teoria acido-base delle superfici. Si tratta di un'impostazione semi-empirica, della stessa classe delle cosiddette Linear Free Energy Relationships (LFER) sviluppate da Hammett [9] nel 1940 e poi perfezionate da Taft, Abraham e collaboratori [10].

Fowkes e van Oss, Chaudury e Good (vOCG) dopo aver chiarito nei tardi anni Sessanta [11] che le cosiddette interazioni "polari" non hanno un ruolo dominante in fase condensata, (differentemente da come la questione era stata posta per molto tempo) introdussero il concetto che le forze di interazione fra fasi diverse potevano essere interpretate come la somma di due tipi fondamentali di interazione: le interazioni cosiddette di Lifshitz-van der Waals che comprendono tutte le interazioni dipolari (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto) e che sono anche comunemente ma scorrettamente indicate come dispersive o apolari e le interazioni acido-base di Lewis, legate alla donazione o accettazione anche parziale di doppietti elettronici di non legame (una descrizione valida anche per i legami idrogeno). Non è soltanto un modo diverso di chiamare le cose, ma il riconoscimento del fatto che in fase condensata l'elevato numero di primi vicini (elevato se paragonato ai gas diluiti) produce campi locali in conflitto gli uni con gli altri che minimizzano le interazioni dipolari vere e proprie (Figura 2). In tal modo il metodo di calcolo usato comunemente, l'approssimazione bimolecolare, che minimizza le interazio-

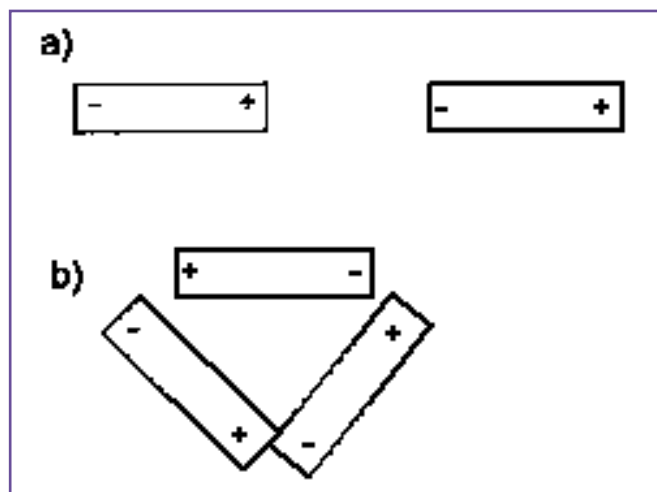


Figura 2 - Due dipoli che interagiscono in fase gassosa (a) si dispongono nella effettiva posizione di minimo energetico; in fase condensata (b) tale minimo globale corrisponde ad una posizione in cui ciascuna coppia non si trova nel proprio minimo locale; tuttavia nel calcolo si usa la cosiddetta "approssimazione bimolecolare" sommando le forze che agiscono fra le molecole, considerate come coppie indipendenti, cioè continuando a supporre una situazione del tipo (a). Questo errore di impostazione è alla base della eccessiva importanza data alle interazioni "polari" ed all'uso improprio di tale termine in fase condensata

ni di ciascuna coppia di molecole, risulta basato su un'approssimazione scorretta e dà come risultato un peso eccessivo delle interazioni "dipolari". Occorre convincersi che anche se il linguaggio delle forze intermolecolari in fase condensata è dominato dal termine "polare", questo tipo di forze gioca un ruolo secondario. Vi raccomando caldamente di leggere a questo proposito gli articoli di Fowkes, di J.C. Berg o di R.J. Good [12-13 a,b]. Il lavoro di adesione fra un liquido ed un solido (o fra due solidi o due liquidi) è espresso dalla seguente equazione:

$$W_{adh} = 2(\sqrt{\gamma_{lv}^{LW} \gamma_{sv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{lv}^{+} \gamma_{sv}^{-}} + \sqrt{\gamma_{lv}^{-} \gamma_{sv}^{+}})$$

in cui gli apici LW, + e - indicano le componenti LW o acide o basiche dell'interazione. Il lavoro di adesione è calcolabile dalla conoscenza dell'angolo di contatto di un liquido su di un solido o dalla misura dell'energia interfacciale fra due liquidi.

Conoscendo un set di tali angoli o lavori di adesione è possibile determinare le componenti acido-base o LW delle diverse sostanze, caratterizzandone la superficie e le potenziali interazioni; tenete presente che tali equazioni sono fortemente mal condizionate e questo complica i calcoli.

Il congresso di Newark ha rappresentato il terzo appuntamento internazionale sul tema negli ultimi 8 anni; ha anche segnato secondo me un momento di crisi, non tanto della teoria ma del pubblico scientifico, nei confronti dei problemi che la teoria, pur apparentemente semplice, pone nella sua applicazione pratica. Vari autori, fra cui S. Siboni ed io, hanno sottolineato questi problemi e indicato delle soluzioni pratiche [14]; tuttavia la soluzione di questi problemi presuppone l'applicazione rigorosa di alcune regole matematiche che rendono i calcoli relativamente più complessi. Il modo più comune per applicare la teoria acido-base proposto da vOCG consiste nel misurare l'angolo di contatto di tre liquidi sul solido in studio, usando per essi

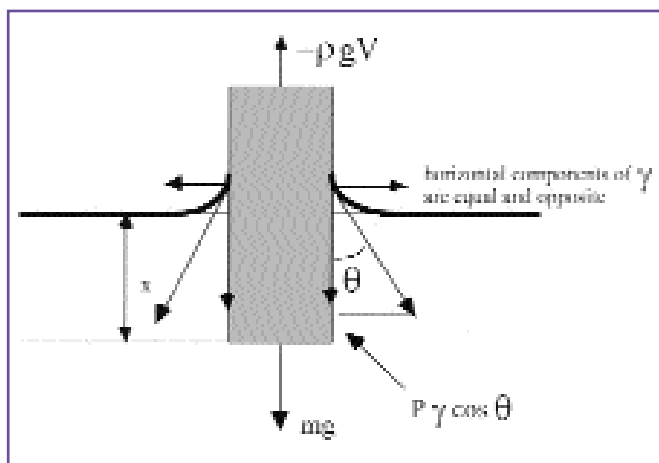


Figura 3 - Nell'esperimento di Wilhelmy un corpo di sezione conosciuta viene immerso in un liquido; dalla risultante delle forze agenti è possibile calcolare la tensione superficiale del liquido o l'angolo di contatto

delle componenti preventivamente misurate dagli stessi autori e nel calcolare quindi da un semplice sistema lineare di tre equazioni in tre incognite le componenti del solido in esame.

Tale modalità risulta diversa da quella usata in altre applicazioni LFER e comporta vari problemi: risultati fortemente dipendenti dai tre liquidi scelti (se scelti a caso), forte prevalenza delle componenti basiche (quella che Siboni ed io abbiamo chiamato la "catastrofe della basicità") ecc.

Tali problemi possono essere risolti ricorrendo ad un ampio e ben "equilibrato" (comprendente liquidi non polari, acidi e basici) set di liquidi, se il calcolo delle componenti è eseguito in modo non lineare, calcolando contemporaneamente sia le componenti del solido che quelle dei liquidi. Non insisto sulla questione che potete approfondire, se volete, in letteratura [15-16].

Quest'anno per la prima volta abbiamo potuto vedere come alcuni colleghi (pochi) anche di laboratori industriali non si sono fatti spaventare dalla complessità del trattamento dati ottenendo risultati egregi. Il dibattito è stato soprattutto con van Oss, che non è d'accordo con le critiche che sono rivolte alla sua teoria e con il collega Chibowsky, autore di una nuova teoria semi empirica sull'interpretazione del lavoro di adesione.

Vorrei infine citare un lavoro veramente curioso [17] presentato da un collega giapponese, H. Tominaga, che ha in pratica riscritto l'equazione di Young in un diverso sistema di riferimento cartesiano, con assi non perpendicolari; tale approccio dà luogo ad una serie di equazioni certamente corrette, ma completamente diverse da quelle cui siamo abituati noi europei e gli americani, ed ha suscitato notevole perplessità e dibattito fra i presenti.

I lavori presentati al convegno (non più di 25) sono stati inviati al *Journal of Adhesion Science and Technology* che ne curerà il referaggio e la pubblicazione. Il nostro scarno gruppetto italiano ha presentato un breve lavoro teorico analizzando un eccezionale set di dati di energia interfacciale misurati presso il Mit da D. Kwok [18] e mostrando come un'analisi corretta e dei dati sperimentali ottimi consentano di superare ogni tipo di inconsistenza "teorica"; fra l'altro siamo riusciti a prevedere in 19 casi su 20 la miscibilità dei liquidi a partire dalle tensioni interfacciali degli stessi con liquidi non miscibili. In un secondo lavoro abbiamo inoltre presentato i risultati preliminari di un'ampia ricerca in corso sotto gli auspici del Cnr per la caratterizza-

zione completa con l'angolo di contatto in liquidi diversi di alcuni comuni polimeri in forma particolarmente pura, ricerca in collaborazione con l'Irst di Trento e la NobilBio di Asti.

Nanocapillarity: Wetting of Heterogeneous Surfaces and Porous Solids

Al secondo congresso erano presenti personaggi come D. Wasan, editor in chief di *J. of Colloid and Interface Science* ed E. Ruckenstein, uno dei teorici più famosi del settore, che ha sviluppato fra l'altro la teoria riguardante le condizioni della rottura spontanea di film liquidi su una superficie. Ci sono stati quasi 50 contributi orali e oltre 40 poster, una dimensione di tutto rispetto, dunque. Gli argomenti delle varie sessioni sono stati moltissimi, ne cito alcuni per il loro interesse applicativo.

Ruckenstein ha ricordato alcuni dei suoi contributi più importanti alla teoria della bagnabilità, fra i quali l'analisi delle condizioni di spreading per un film sottile, il meccanismo dello "slip" che avviene lungo lo spigolo della goccia che avanza ed alcuni esperimenti sullo spreading di "solidi" su substrati solidi. S. Dietrich ha approfondito le questioni che oggi fanno impazzire i teorici e gli sperimentali: qual è l'effetto della nanostruttura della superficie sul movimento del menisco? La soluzione di questi problemi corrisponde alla costruzione di superfici nanostrutturate che potrebbero guidare singole gocce di liquido in un pattern anche molto complicato verso un luogo ben definito, dove far avvenire una reazione specifica con un'altra goccia; le applicazioni diventano subito infinite.

Wasan ha presentato un ampio lavoro sulla struttura della regione del menisco in una goccia o un film di soluzione di tensioattivo, studiata attraverso la microscopia in luce visibile in presenza di minuscole sfere di latex come indicatori del flusso e della struttura della soluzione. Non poteva mancare David Quéré, che ha recentemente pubblicato su *Nature* uno stupendo lavoro, con l'onore della copertina [19], sulle proprietà di gocce d'acqua la cui superficie è resa quasi perfettamente idrofobica dalla polvere di lycopodio silanizzata che vi galleggia. Tali gocce sono un esempio di ciò che Quéré chiama "dry wetting", una specie di ossimoro, "bagnabilità asciutta" e di cui potrebbe essere un ulteriore esempio il fenomeno della calefazione. Quéré è uno specialista della fotografia ad alta velocità ed ha anche presentato una serie di immagini e di analisi matematiche sulla dinamica di gocce che impattano superfici ad alta velocità, un argomento di notevole interesse nel campo, per esempio, della stampa con stampanti ad impatto.

Numerosi interventi sono stati focalizzati sul problema della simulazione di superfici con struttura nano o mesoscopica e del calcolo del menisco che un liquido forma su di esse; l'applicazione pratica di questi calcoli è la comprensione dei meccanismi che generano la cosiddetta "ultraidrofobicità", un fenomeno per cui l'angolo di contatto "schizza" verso i suoi massimi valori (180°) e che comportano un'incredibile abilità delle superfici nell'evitare di essere bagnate dai liquidi e dall'acqua in particolare. C'è ancora dibattito se questo effetto sia legato solo alla geometria della superficie o anche alla peculiare scala della geometria usata; in alcuni casi si ritiene che la struttura della superficie sia assimilabile ad un frattale e che tale struttura possa condurre verso i due casi estremi, la totale bagnabilità o la completa non-bagnabilità.

Ha impressionato lungo tutto il convegno la presenza di ricercatori originari dell'Europa dell'Est e che ora lavorano negli Usa e che hanno portato notevoli contributi soprattutto di carat-

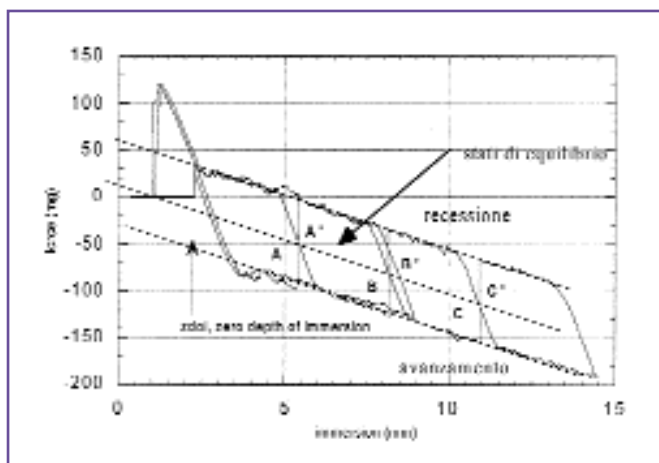


Figura 4 - Un tipico risultato dell'esperimento di Wilhelmy è rappresentato dalla forza misurata contro il valore dell'immersione; considerando che allo ZDOI (immersione nulla) la forza di galleggiamento è zero si può ottenere il valore dell'angolo di contatto o della tensione superficiale. Facendo vibrare in modo controllato il menisco esso rilassa sia dall'avanzamento che dalla recessione verso lo stesso stato di equilibrio stabile (il minimo assoluto di Figura 1) che corrisponde all'angolo di equilibrio o di Young. Il risultato di una misura di equilibrio è mostrato in figura e corrisponde alla serie di stati A-A', B-B', C-C'

tere teorico; fra gli altri ricorderei l'organizzatore del convegno Alexander V. Neimark, che dopo aver lasciato l'ex-Unione Sovietica, è diventato una delle personalità più rappresentative del Tri; al convegno ha presentato un lavoro sull'applicazione della non-local density functional theory a problemi di fluidi nanoconfinati; fra i pochi che sono rimasti in Russia ricorderei Y.K. Tovbin, del Karpov Institute di Mosca che ha sviluppato la tematica dei fluidi in pori di diametro nanoscopico.

Il nostro gruppo ha presentato due nuove tecniche sperimentali, una per ottenere un valore di equilibrio dell'angolo di contatto dal metodo di Wilhelmy, aggiungendo un semplice altoparlante come sorgente di vibrazioni controllata all'apparato sperimentale (Figure 3-4) e uno automatico per misurare l'altezza di rottura di un film liquido su una superficie idrofobica, entrambi sviluppati con l'indispensabile apporto di D. Maniglio, uno studente di fisica che sta svolgendo la tesi di dottorato presso di noi; infine un poster, formulato insieme con il centro Cnr "Gino Bozza" e l'Università di Pisa ci ha permesso di presentare la tematica della protezione dei monumenti, una vera sfida per la scienza delle superfici. In questo poster, fra l'altro, cercavamo di rispondere al problema se l'uso del comune angolo di contatto "statico", misurato mettendo una goccia sulla superficie di un "protettivo" polimerico possa servire a valutarne effettivamente il grado di protezione ed idrofobicità; a differenza della Commissione Normal, i miei colleghi ed io non ne siamo affatto convinti. I lavori presentati al convegno saranno pubblicati dopo esame (attualmente in corso) su *Colloid and Surfaces A*. Alla fine del congresso abbiamo potuto visitare il Tri; la sua sede situata in uno dei più bei parchi di Princeton è frutto di una donazione avvenuta settant'anni fa. Il Tri pur essendo completamente supportato da un folto gruppo di grandi aziende, lavora molto nei campi della scienza di base e allo stato attuale riesce in parte ad autofinanziarsi vendendo apparecchiature progettate dai suoi ricercatori; ricercatori che non superano il numero di 25 e quasi nessuno dei quali è nato negli Stati Uniti.

Questo dato impressionante fa il paio con il fatto, citato durante il convegno, e che spesso noi europei ignoriamo, che anche fra gli studenti universitari americani e in particolare quelli di PhD c'è un netto predominio di studenti asiatici o comunque non di origine americana.

Conclusione

C'è una frase del famoso scrittore Italo Calvino che mi è stata fatta conoscere dal mio mentore nel campo delle superfici, M. Morra, attualmente alla NobilBio e coautore di uno dei pochi libri sulle superfici che sia ad un tempo completamente scritto da italiani e molto conosciuto all'estero [20]: "Solo dopo aver conosciuto la superficie delle cose ci si può spingere a cercare quello che c'è sotto. Ma la superficie delle cose è inesauribile. Capita l'antifona? Se vogliamo superare veramente la "diabolicità" delle superfici non ci resta che studiarle per un tempo... infinito. Forse aveva ragione Pauli, le superfici sono veramente diaboliche!

Bibliografia

- [1a] G.N. Lewis, M. Randall, *Termodinamica*, Leonardo Edizioni Scientifiche, Roma, 1970.
- [1b] H.B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960; H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley, 1985.
- [2] R.J. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5041.
- [3] A.W. Adamson, I. Ling, *Adv. Chem. Ser.*, 1964, 43.
- [4] J.W. Gibbs, *Complete Works*, vol. 1, Dover, 1961.
- [5] Van der Waals, Bakker, *Handb. Experimentalphysik*, 1928, **6**.
- [6] E.A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 398; E.A. Guggenheim, *Thermodynamics, An advanced treatment for chemists and physicists*, North Holland, 1967.
- [7] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, 1988; S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker Inc., 1982.
- [8] R. Defay, I. Prigogine, *Tension Superficielle et Adsorption*, Ed. Desoer, Liege, 1951; R. Defay, I. Prigogine *et al.*, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green & Company, Ltd. 1966.
- [9] L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1940.
- [10] M.J. Kamlet, J.M. Abboud, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 2877; M.H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 73.
- [11] F.M. Fowkes, in *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, J.D. Andrade Eds., Plenum Press, New York, 1985.
- [12] J.C. Berg, in *Wettability*, J.C. Berg Eds., Marcel Dekker, New York, 1993.
- [13a] R.J. Good, M.K. Chaudury in *Fundamentals of adhesion*, L.H. Lee Eds., Plenum Press, London, 1991.
- [13b] J.R. Good, M.C. Phillips, *Soc. Chem. Ind.*, Monograph n° 25, 44, London, 1966.
- [14] C. Della Volpe, S. Siboni, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **195**, 121.
- [15] C. Della Volpe, S. Siboni, in *Acid-base reactions: relevance to adhesion science and technology*, K.L. Mittal Eds., Vsp, New York, 2000.
- [16] C. Della Volpe, S. Siboni, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2000, **14**, 239.
- [17] H. Tominaga, T. Ishibuchi, M. Ohmi, *The triangle of the work of adhesion and the Dupre-Gamo equation*, 1999 (rivolgersi all'autore presso Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, Fuchu-shi Tokyo 183-8509, Japan).
- [18] D.Y. Kwok, *Colloids and Surfaces A*, 1999, **156**, 191; D.Y. Kwok, Y. Lee, A.W. Neumann, *Langmuir*, 1998, **14**, 2548.
- [19] D. Quéré, *Nature*, Luglio 2001.
- [20] M. Morra, Occhiello, Garbassi, *Polymer Surfaces, from physics to technology*, Wiley 1998 (II ed.).