

# CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA  
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA  
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

# ANGOLO DI CONTATTO E BAGNABILITÀ

# ADESIONE E COESIONE

IL FENOMENO PER CUI DUE OGGETTI MESSI A CONTATTO, SI ATTRAGGONO RECIPROCAMENTE ED HANNO LA TENDENZA A RESTARE ATTACCATI L'UNO ALL'ALTRO È CHIAMATO **ADESIONE**.

NEL CASO CHE I DUE OGGETTI SIANO PARTI DELLO STESSO MATERIALE SI PARLA DI **COESIONE**.

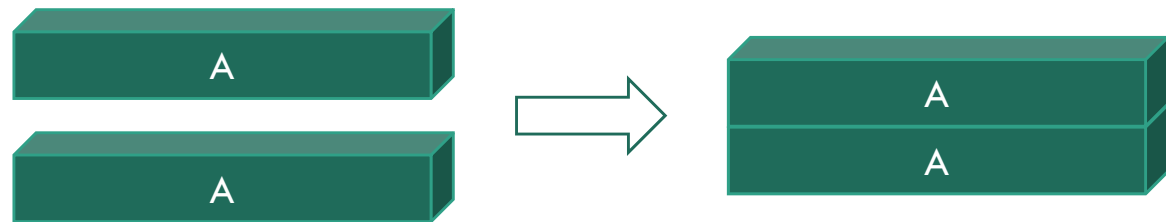
IL **LAVORO TERMODINAMICO DI ADESIONE**,  $w_a$ , È DEFINITO COME IL LAVORO PER UNITÀ DI SUPERFICIE NECESSARIO PER **SEPARARE REVERSIBILMENTE DUE CORPI** E ASSUME TIPICAMENTE VALORI DELL'ORDINE DI  $10^{-2} \div 10^{-1} \text{ J/m}^2$  (BASSA INTENSITÀ).

L'ADESIONE È DOVUTA A **INTERAZIONI** IL CUI RAGGIO D'AZIONE È DELL'ORDINE DELLE DISTANZE **INTERMOLECOLARI** (CONTATTO A LIVELLO MICROSCOPICO), E SARÀ SFAVORITA DA IRREGOLARITÀ O IMPUREZZE DELLE SUPERFICI, CHE RENDONO IL CONTATTO DIFFICILMENTE REALIZZABILE.

# ENERGIA DI COESIONE VS TENSIONE SUPERFICIALE

IL **LAVORO DI COESIONE**  $w_c$  SARÀ PARI A DUE VOLTE LA TENSIONE SUPERFICIALE, IN QUANTO FACCIAMO SPARIRE 2 SUPERFICI.

$$w_c = \gamma_A + \gamma_A = 2\gamma_A$$

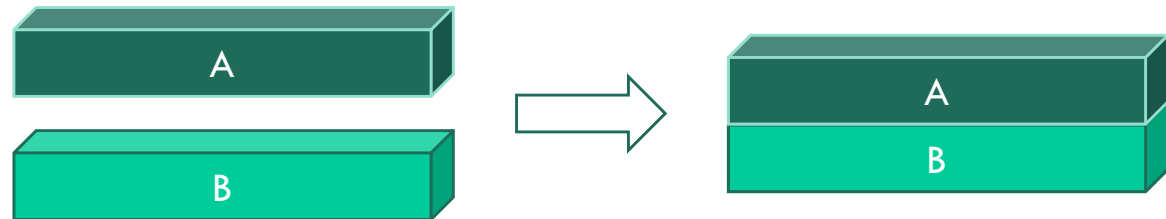


NEL CASO DI DUE MATERIALI DIVERSI IL **LAVORO DI ADESIONE** SARÀ PARI A:

$$w_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

(TENSIONE SUP. A + TENSIONE SUP. B - TENSIONE SUP. DI INTERFACCIA AB)

Area superficiale unitaria!!!



# TEORIA TERMODINAMICA DELL'ADESIONE

SI BASA SULL'IPOTESI CHE SIANO LE INTERAZIONI FISICHE TRA MOLECOLE SUFFICIENTI A GENERARE L'ADESIONE TRA DUE MATERIALI. TALI FORZE, PER POTER ESSERE EFFICACI, RICHIEDONO CHE ADESIVO E SUBSTRATO SIANO IN INTIMO CONTATTO, CIÒ CHE, DI SOLITO, AVVIENE SE L'ADESIVO È APPLICATO IN FORMA LIQUIDA SU UN SUBSTRATO SOLIDO.

CONDIZIONE NECESSARIA PERCHÉ CI SIA ADESIONE È PERCIÒ CHE L'**ADESIVO BAGNI IL SUBSTRATO**.

IL **LAVORO TERMODINAMICO DI ADESIONE**, CHE INDICHEREMO CON  $W_{SL}$  (INTERFACCIA SOLIDO-LIQUIDO) È DATO DALL'**EQUAZIONE DI DUPRÉ**.

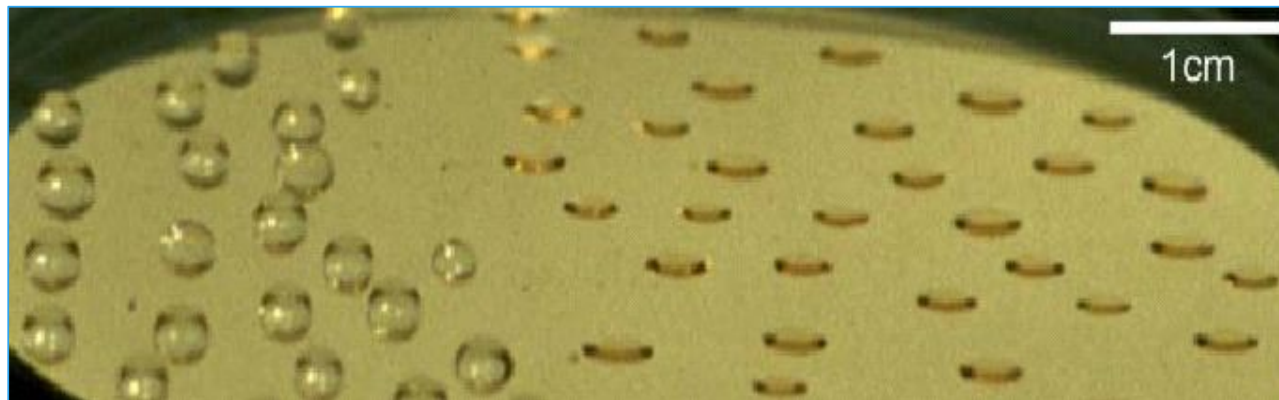
$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

Area superficiale unitaria!!!

CHE ESPRIME LA DIFFERENZA DI ENERGIA TRA LO STATO IN CUI LE DUE SUPERFICI SONO SEPARATE NEL VUOTO E QUELLO IN CUI ESSE SONO A CONTATTO.  $\gamma_s$ ,  $\gamma_L$  e  $\gamma_{SL}$  SONO LE ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI RISPETTIVAMENTE DEL SOLIDO, DEL LIQUIDO E DELL'INTERFACCIA TRA I DUE.

# ANGOLO DI CONTATTO E BAGNABILITÀ

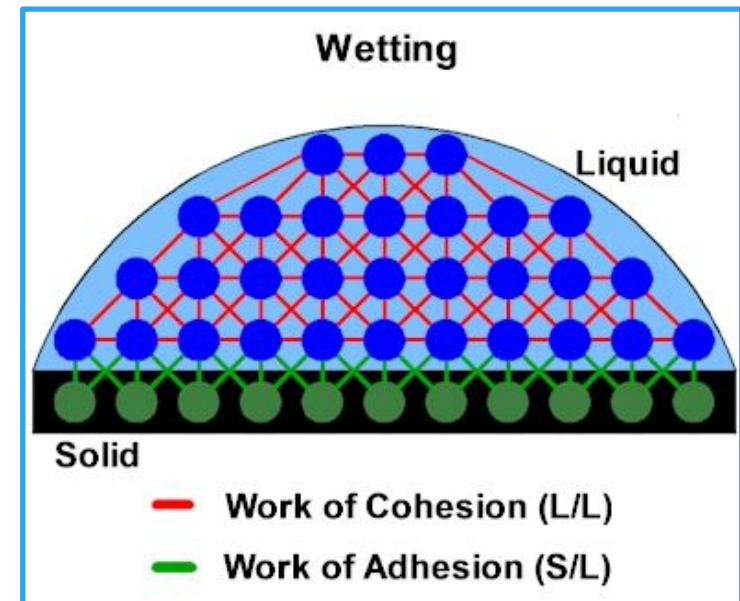
VIENE DEFINITA LA BAGNABILITÀ COME LA **CAPACITÀ CHE HA UN LIQUIDO DI MANTENERE IL CONTATTO CON UNA SUPERFICIE SOLIDA** (DOVUTA ALLE INTERAZIONI INTERMOLECOLARI PRESENTI QUANDO LIQUIDO E SOLIDO VENGONO A CONTATTO).



# BAGNABILITÀ

SARÀ DETERMINATA DALL'EQUILIBRIO TRA FORZE DI ADESIONE E FORZE DI COESIONE.

- **FORZE DI ADESIONE: LIQUIDO-SOLIDO.** È LA FORZA DI ATTRAZIONE CHE SI CREA TRA MOLECOLE DI TIPO DIFFERENTE.
- **FORZE DI COESIONE: LIQUIDO-LIQUIDO, SOLIDO-SOLIDO.** È LA FORZA DI ATTRAZIONE CHE SI CREA TRA LE PARTICELLE ELEMENTARI DI UNA SOSTANZA, TENENDOLE UNITE E OPPONENDOSI ALLE EVENTUALI FORZE ESTERNE, CHE TENDONO A SEPARARLE.



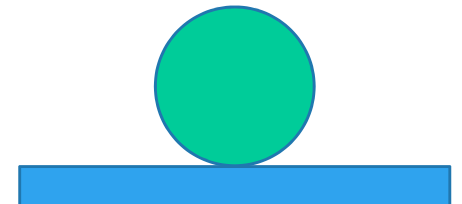
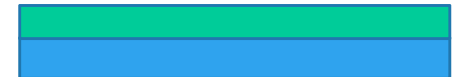
# COEFFICIENTE DI SPREADING

SPESSE SI CONSIDERA PER QUANTIFICARE LA BAGNABILITÀ IL COEFFICIENTE DI SPANDIMENTO (SPREADING) PARI A:

$$S_{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$$

- SE  $S_{SL} > 0$  IL LIQUIDO SI SPANDE TOTALMENTE SUL SOLIDO.
- SE  $S_{SL} \leq 0$  IL LIQUIDO NON SI SPANDE BENE SUL SOLIDO, E LA GOCCIA TENDERÀ ALLA POSIZIONE DI EQUILIBRIO ( $F = 0$  e  $\theta' = \theta_{th}$ ).

LA BAGNATURA DI UNA SUPERFICIE È FAVORITA DA **ALTE ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI DEL SOLIDO E BASSE ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI DEL LIQUIDO.**

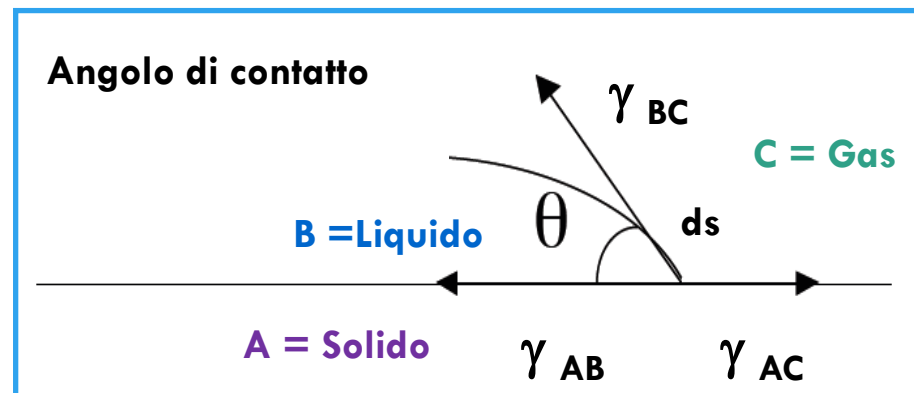




# SISTEMA A 3 FASI

L'EQUILIBRIO TRA TRE FASI PUÒ PRESENTARSI SECONDO UNA **LINEA DI CONTATTO** OPPURE COME SPARGIMENTO (**SPREADING**) DI UNA DELLE TRE FASI TRA LE ALTRE DUE.

CONSIDERIAMO UN SISTEMA CHE COMPRENDA TRE FASI A, B E C CHE SI INCONTRANO LUNGO UNA LINEA  $s$ , QUESTA LINEA RAPPRESENTA IL BORDO COMUNE DELLE TRE INTERFACCE.



LA FIGURA MOSTRA L'INTERSEZIONE DI  $s$  CON IL PIANO DELLA FIGURA E LE TRE TENSIONI SUPERFICIALI, RAPPRESENTATE DAI VETTORI  $\gamma_{AB}$ ,  $\gamma_{BC}$  E  $\gamma_{AC}$ , CHE **AGISCONO PERPENDICOLARMENTE** ALL'ELEMENTO  $ds$  DI LINEA DI SEPARAZIONE TRA LE FASI.

# SISTEMA A 3 FASI

AFFINCHÉ IL BORDO DELLE INTERFACCE SIA IN EQUILIBRIO È NECESSARIO CHE SIA SODDISFATTA LA CONDIZIONE:

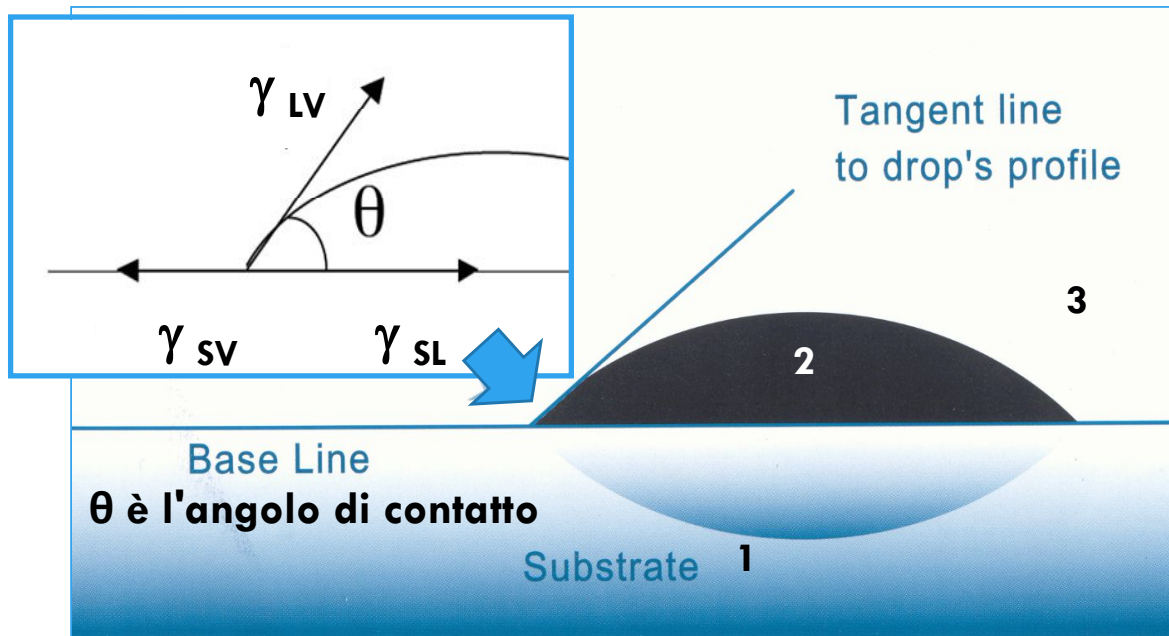
$$\gamma_{AB} + \gamma_{BC} + \gamma_{AC} = 0$$

SE LA SUPERFICIE DI UNA DELLE FASI È LA SUPERFICIE PIANA DI UNA FASE SOLIDA E LE FASI B E C SONO RISPETTIVAMENTE LIQUIDA E GASSOSA, PROIETTANDO LA TENSIONE SUPERFICIALE LIQUIDO-GAS SULLA SUPERFICIE DEL SOLIDO, TENENDO CONTO DELL'**ANGOLO**  $\theta$  , DETTO **ANGOLO DI CONTATTO** LIQUIDO-GAS E DELLA FORZA CHE AGISCE SU UN TRATTINO  $ds$  DELLA LINEA DI SEPARAZIONE TRA LE FASI, DATA DAL PRODOTTO  $\gamma ds$  , LA CONDIZIONE CHE DEVE ESSERE SODDISFATTA IN OGNI PUNTO DELLA LINEA  $s$  AFFINCHÉ **IL BORDO DELLA SUPERFICIE DI INTERFACCIA SIA IN EQUILIBRIO**, SARÀ:

$$\gamma_{AC} = \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \cos \theta$$

**EQUAZIONE DI YOUNG**

# COSA È L'ANGOLO DI CONTATTO?



L'EQUAZIONE DI YOUNG DEFINISCE L'ANGOLO DI CONTATTO, BILANCIANDO I DIVERSI TERMINI DI ENERGIA INTERFACCIALE (TENSIONI SUPERFICIALI).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

# EQUAZIONE DI YOUNG

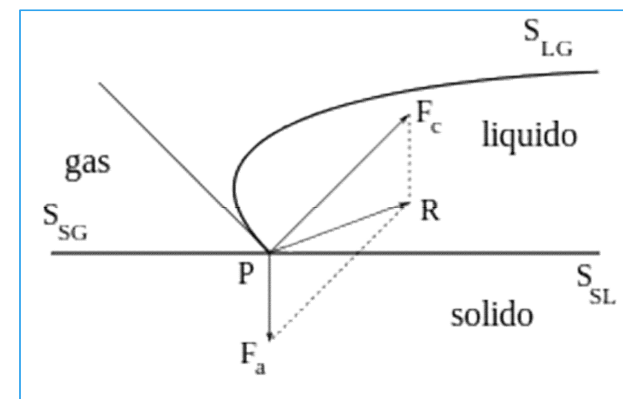
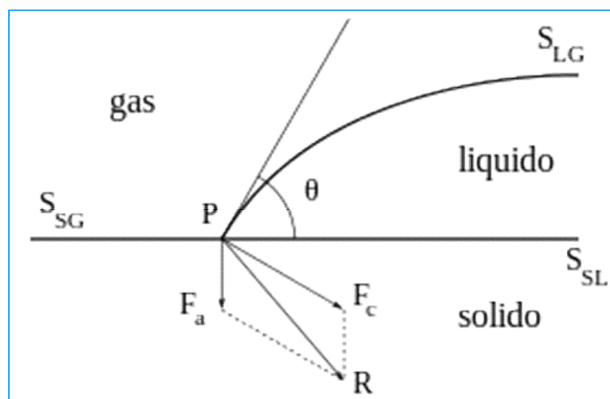
L'ANGOLO DI CONTATTO SARÀ **MAGGIORE O MINORE DELL'ANGOLO RETTO** A SECONDA CHE PREVALGA IN MODULO LA RISULTANTE DELLE **FORZE DI COESIONE  $F_c$**  (TANGENTE AL PROFILO DEL LIQUIDO E RIVOLTA VERSO L'ESTERNO) OPPURE LA RISULTANTE DELLE **FORZE DI ADESIONE  $F_a$**  (**NORMALE ALLA SUPERFICIE SOLIDA** E RIVOLTA VERSO L'INTERNO).

ALL'EQUILIBRIO SI AVRÀ:

$$F = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} + \gamma_{SL} = 0$$

$$\text{ma } \gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

$$\gamma_{LG} \cos \theta = (\gamma_S - \gamma_{SL}) - (\gamma_S - \gamma_{SG}) \approx \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$



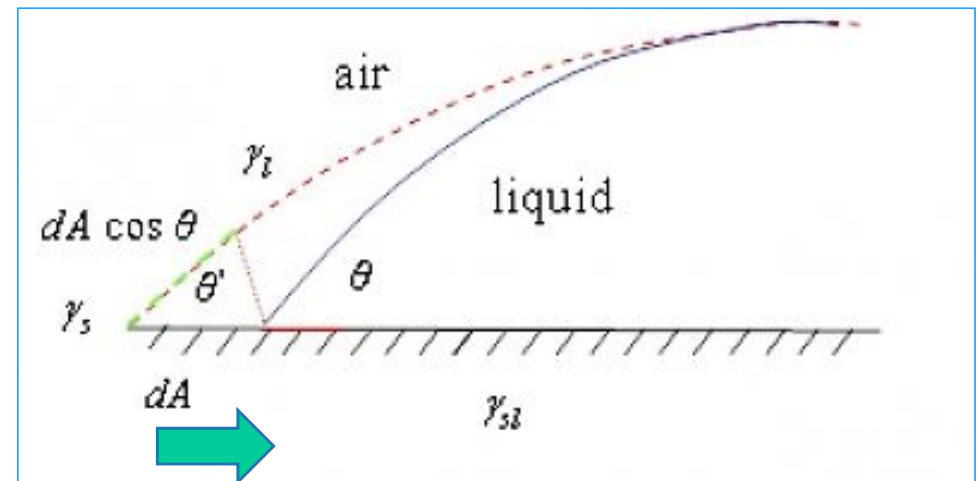
NOTA: CONSIDERO TRASCURABILE, PER PICCOLI VOLUMI DI LIQUIDO, IL TERMINE GRAVITAZIONALE!!!

# ANGOLO DI CONTATTO ISTANTANEO

NEL MOMENTO IN CUI DEPOSITO UNA GOCCIA DI LIQUIDO SU UNA SUPERFICIE SOLIDA LE TENSIONI SUPERFICIALI NON SARANNO IN EQUILIBRIO ED AVRÒ UNA **FORZA RISULTANTE LUNGO LA SUPERFICIE DEL SOLIDO** CHE MI FARÀ SPOSTARE IL PUNTO TRIPLO FINO AD ARRIVARE AL VALORE DELL'ANGOLO DI CONTATTO DI EQUILIBRIO.

$$F = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta' \neq 0$$

QUANDO  $F = 0$  ALLORA  $\theta' = \theta$



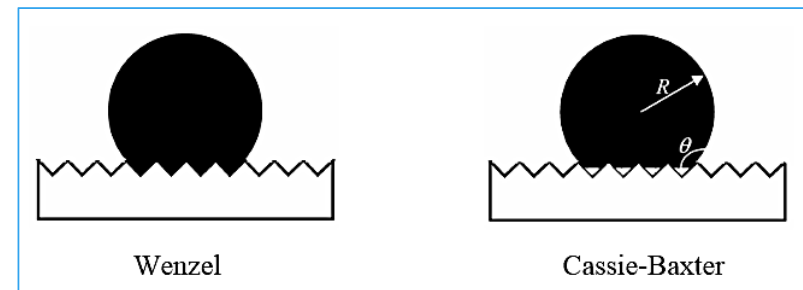
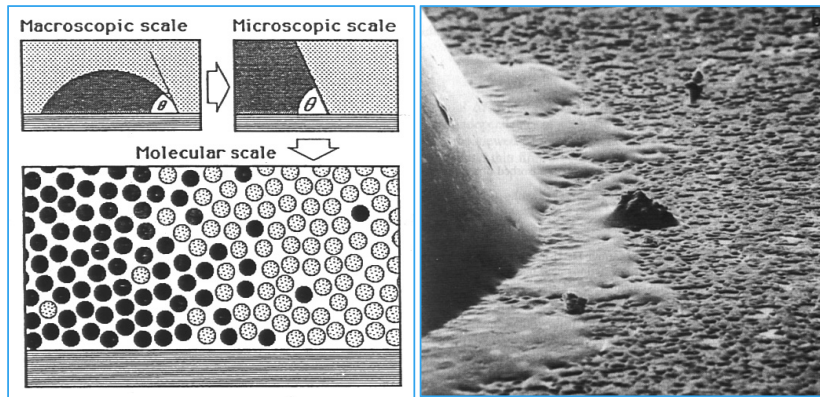
# QUANTI ANGOLI DI CONTATTO ESISTONO?

PER UN DATO SISTEMA CI SONO ALMENO 3 DIFFERENTI ANGOLI DI CONTATTO:

$\theta_m$  = **ANGOLO MICROSCOPICO** (TRA IL LIQUIDO E LA SUPERFICIE DEL SOLIDO)

$\theta_{th}$  = **ANGOLO TERMODINAMICO** (DALL'EQUAZIONE DI YOUNG)

$\theta_{app}$  = **ANGOLO APPARENTE** (QUANDO LA SUPERFICIE DEL SOLIDO È RUGOSA O ETEROGENEA)



# EQUAZIONE DI YOUNG

PER SAPERE SE UN LIQUIDO, DISTRIBUITO SULLA SUPERFICIE DI UN SOLIDO E CON UN GAS IN CONTATTO SIA CON IL LIQUIDO CHE CON IL SOLIDO, POSSA BAGNARE O MENO QUEST' ULTIMO, BISOGNA STUDIARE LE FORZE DI COESIONE E ADESIONE E L'ANGOLO DI CONTATTO. AFFINCHÉ SI ABBA EQUILIBRIO TRA LE FORZE AGENTI ALLE SUPERFICI DI SEPARAZIONE, L'ANGOLO DI CONTATTO DOVRÀ ESSERE TALE CHE:

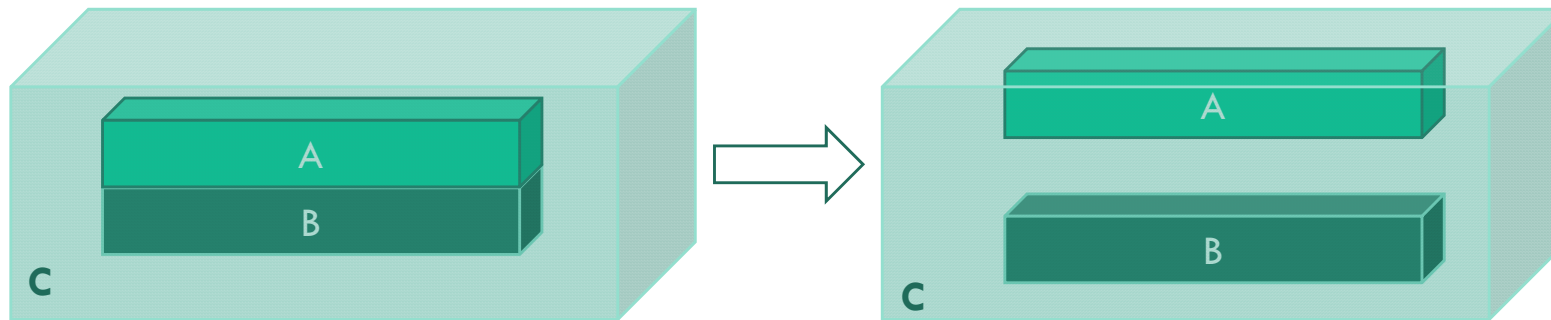
$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos \theta$$

- **SE  $\theta$  RISULTA  $<$  DI  $90^\circ$ , IL LIQUIDO BAGNA IL SOLIDO**
- **SE  $\theta$  RISULTA  $>$  DI  $90^\circ$ , IL LIQUIDO NON BAGNA IL SOLIDO.**

PER QUANTO RIGUARDA LE FORZE DI ADESIONE E COESIONE, SE LE PRIME PREVALGONO SULLE ULTIME, IL LIQUIDO BAGNA LA SUPERFICIE DEL SOLIDO. AL CONTRARIO, SE LE FORZE DI COESIONE ALL' INTERNO DEL LIQUIDO PREVALGONO SU QUELLE DI ADESIONE IL LIQUIDO NON BAGNA IL SOLIDO.

# BAGNABILITÀ - EQUAZIONE DI YOUNG-DUPRÉ

SUPPONIAMO CHE **DUE FASI CONDENSATE** A (LIQUIDA) E B (SOLIDA) SIANO **STRATIFICATE** L'UNA SULL'ALTRA E QUINDI SIANO IN CONTATTO ATTRAVERSO UN'INTERFACCIA PIANA.



IMMAGINIAMO DI SEPARARLE LUNGO L'INTERFACCIA E DI METTERE CIASCUNA DELLE SUPERFICI CHE SI SONO CREATE IN CONTATTO CON LA FASE C CHE SUPPONIAMO GASSOSA. CIÒ SIGNIFICA SOSTITUIRE UN'INTERFACCIA AB CON DUE INTERFACCE DELLA STESSA AREA AC E BC COSICCHÉ L'INCREMENTO DI ENERGIA DEL SISTEMA COSTITUITO DA A, B E C, DOVUTO A QUESTA MANOVRA, SARÀ:

$$W_{AB} = (\gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB}) \cdot A = (\gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}) \cdot A$$



# BAGNABILITÀ - EQUAZIONE DI YOUNG-DUPRÉ

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{LS} = (\gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}) \cdot A \\ \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \end{array} \right.$$

DA CUI:

$$w_a = W_{LS} / A = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

CHE È IL **LAVORO DI ADESIONE** (LIQUIDO-SOLIDO).

LA FUNZIONE  $(1 + \cos \theta)$  SARÀ SEMPRE  $> 1$ , QUINDI IL LAVORO DI ADESIONE SARÀ  $w_a > 2 \gamma_L$ .

CIOÈ:

$$\gamma_S > \gamma_{SL} + \gamma_L \quad (\text{CONDIZIONE DI BAGNABILITÀ COMPLETA})$$

DATO CHE LE FASI LIQUIDA E SOLIDA NON SONO PIÙ A CONTATTO, NON ESISTERÀ UN VALORE DI  $\theta$  CHE SODDISFI L'EQUAZIONE ( $\theta = 0$ ) E LA FASE LIQUIDA B SI INSINUERÀ TRA LA FASE SOLIDA E LA FASE GASSOSA PER EVITARE CHE L'ENERGIA DEL SISTEMA AUMENTI A CAUSA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DEL SOLIDO.

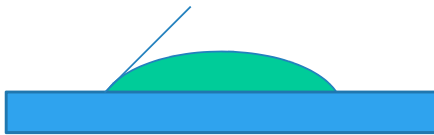
SE SI VERIFICA QUESTA SITUAZIONE SI DICE CHE IL SOLIDO È COMPLETAMENTE BAGNATO DAL LIQUIDO.

# BAGNABILITÀ

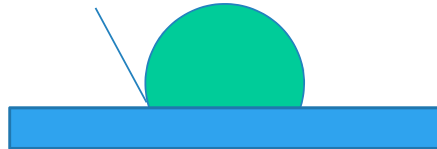
LA TENDENZA ALLO SPARGIMENTO DEL LIQUIDO SULLA SUPERFICIE SOLIDA, E QUINDI IL PREVALERE DELLE FORZE ADESIVE PORTA AD UNA DIMINUZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO. VICEVERSA, PER FORZE COESIVE PREVALENTI, L'ANGOLO DI CONTATTO AUMENTA.



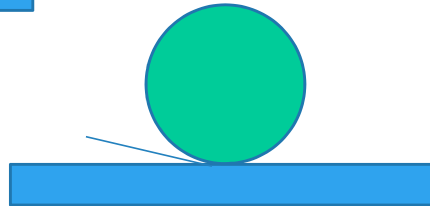
$\theta = 0^\circ$  BAGNABILITÀ COMPLETA



$0 < \theta < 90^\circ$  BUONA BAGNABILITÀ



$90^\circ < \theta < 180^\circ$  SCARSA BAGNABILITÀ



$\theta = 180^\circ$  BAGNABILITÀ NULLA

# BAGNABILITÀ

IN GENERALE ESISTONO TRE TIPI DI BAGNABILITÀ: **ADESIONE, IMMERSIONE E SPANDIMENTO**.

- IL **LAVORO DI ADESIONE** (SU UNITÀ DI SUPERFICIE)  $W_a$  [ $\text{J}/\text{m}^2$ ] CARATTERIZZA LA VARIAZIONE ENERGETICA PER UNITÀ DI SUPERFICIE QUANDO IL LIQUIDO ED IL SOLIDO VENGONO IN **CONTATTO**.
- INVECE QUANDO UN **SOLIDO VIENE COMPLETAMENTE IMMERSO** IN UN LIQUIDO, CI SI RIFERISCE AL **LAVORO DI IMMERSIONE**  $W_i$  [ $\text{J}/\text{m}^2$ ].
- INFINE QUANDO SI HA LO **SPANDIMENTO DI UN LIQUIDO** SU UNA SUPERFICIE LA VARIAZIONE DI ENERGIA VIENE INDICATA COME **LAVORO DI SPANDIMENTO**  $W_s$  [ $\text{J}/\text{m}^2$ ].

È DIMOSTRABILE CHE TUTTI I FENOMENI DI BAGNATURA SONO ASSOCIATI ALLA TENSIONE SUPERFICIALE LIQUIDO-VAPORE  $\gamma_{LV}$  [ $\text{J}/\text{m}^2$ ] E ALL'ANGOLO DI CONTATTO  $\theta$  [ $^\circ$ ].

# BAGNABILITÀ

- **LAVORO DI ADESIONE**

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$

- **LAVORO DI IMMERSIONE**

$$W_i = \gamma_{LV} \cos \theta$$

- **LAVORO DI SPANDIMENTO**

$$W_s = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$$

PER CONVENZIONE I PROCESSI SPONTANEI SONO ASSOCIATI A VALORI DI  $W_a$ ,  $W_i$  E  $W_s$  MAGGIORI O UGUALI A ZERO. QUINDI LA SPONTANEITÀ DI TALI PROCESSI DIPENDERÀ DAL VALORE DELL'ANGOLO DI CONTATTO, DATO CHE LA TENSIONE SUPERFICIALE LIQUIDO-VAPORE È SEMPRE POSITIVA.

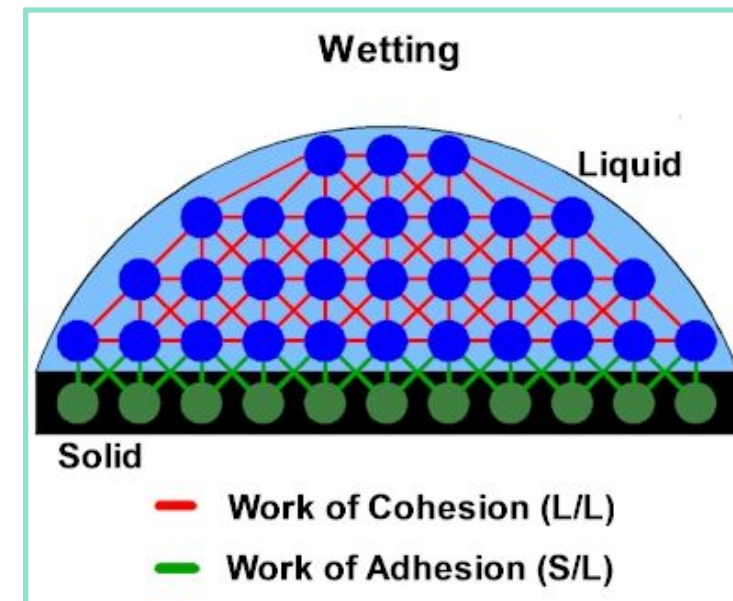
Tipo di lavoro di bagnatura	Processo spontaneo se
Lavoro di Adesione	$W_a > 0$ quando $q < p$
Lavoro di Immersione	$W_i > 0$ quando $q < p/2$
Lavoro di Spandimento	$W_s > 0$ quando $q = 0$

# BAGNABILITÀ

- UN LIQUIDO BAGNA UNA SUPERFICIE QUANDO  $\theta$  È MOLTO PICCOLO O QUASI ZERO (**ACQUA SU VETRO PULITO O MERCURIO SU RAME PULITO**).
- SE  $\theta > 90^\circ$  SI DICE CHE IL LIQUIDO NON BAGNA LA SUPERFICIE (**ACQUA SU TEFLON PULITO O MERCURIO SU VETRO PULITO**).

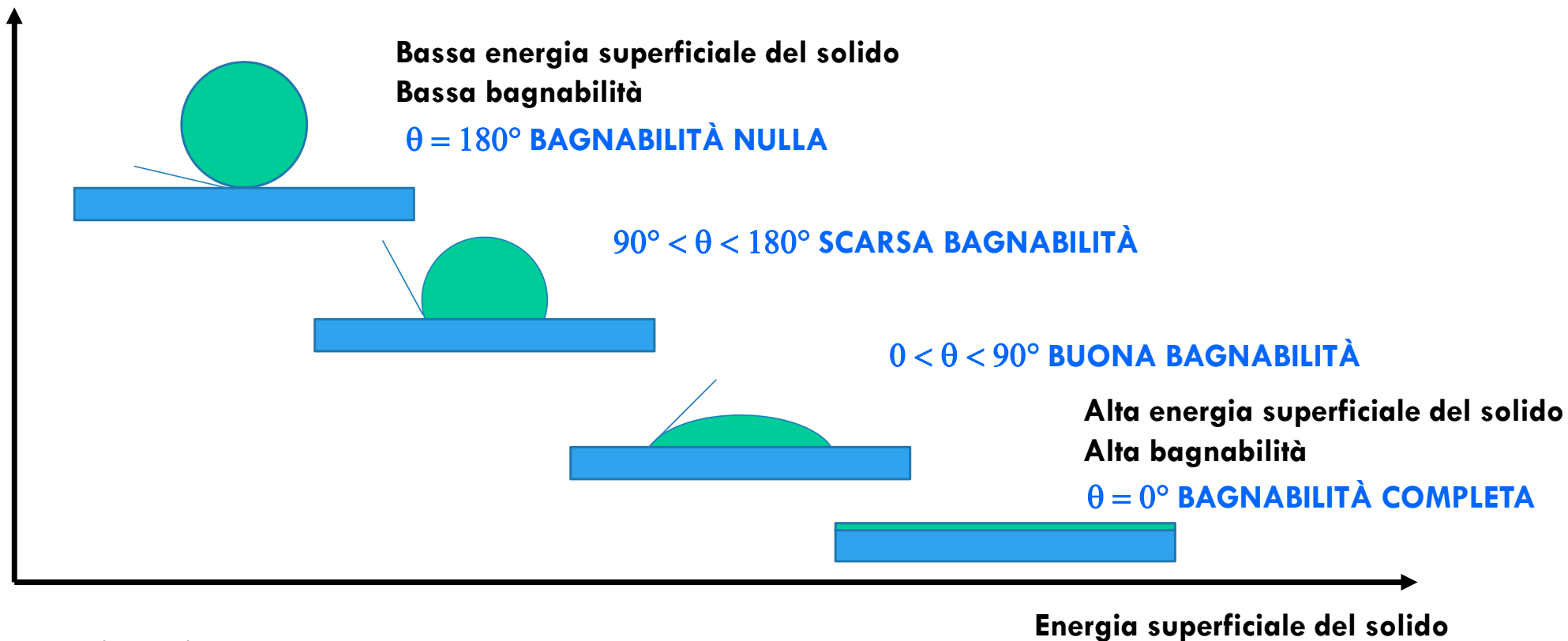
$\theta$  SARÀ DETERMINATO DALL'EQUILIBRIO TRA **FORZE DI ADESIONE E FORZE DI COESIONE**.

PER QUANTO RIGUARDA LE FORZE DI ADESIONE E COESIONE, SE LE PRIME PREVALGONO SULLE ULTIME, IL LIQUIDO BAGNA LA SUPERFICIE DEL SOLIDO. AL CONTRARIO, SE LE FORZE DI COESIONE ALL' INTERNO DEL LIQUIDO PREVALGONO SU QUELLE DI ADESIONE IL LIQUIDO NON BAGNA IL SOLIDO.



# ANGOLO DI CONTATTO ED ENERGIA SUPERFICIALE

Tensione superficiale della goccia



# TENSIONE SUPERFICIALE DEI SOLIDI

**AFFINCHÉ UN LIQUIDO RIESCA A SPANDERSI SULLA SUPERFICIE DI UN SOLIDO È NECESSARIO CHE LA SUA TENSIONE SUPERFICIALE SIA INFERIORE ALLA TENSIONE SUPERFICIALE DEL SOLIDO.**

PER LA DETERMINAZIONE DELLE TENSIONI SUPERFICIALI DEI SOLIDI VENGONO UTILIZZATE DELLE MISURE CHE PASSANO ATTRAVERSO L'APPLICAZIONE DI LIQUIDI PURI SULLE SUPERFICI SOLIDE.

LE PROPRIETÀ DI BAGNABILITÀ DEI SOLIDI SONO QUINDI STUDIATE UTILIZZANDO MISURE DEGLI ANGOLI DI CONTATTO TRA LE SUPERFICI SOLIDE E GOCCE DI LIQUIDI PURI APPLICATE SU DI ESSI.

TALI METODI SI POSSONO, IN UN CERTO SENSO DEFINIRE “INDIRETTI”, NEL SENSO CHE PERMETTONO DI CALCOLARE LE TENSIONI SUPERFICIALI DI SOLIDI PASSANDO ATTRAVERSO LA STIMA DELLE FORZE DI ADESIONE E DI COESIONE DEL SOLIDO STESSO CON LIQUIDI AVENTI CARATTERISTICHE SUPERFICIALI NOTE.

# CLASSIFICAZIONE

- **MATERIALI AD ALTA ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE.** SI TRATTA DEI METALLI, DEGLI OSSIDI METALLICI E DEL VETRO. TALI MATERIALI HANNO ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI (O TENSIONI SUPERFICIALI) CHE SPAZIANO DA **500 A 5000 mN/m**. AD ESEMPIO SUPERFICI DI ALLUMINIO OSSIDATO PRESENTANO VALORI DI TENSIONE SUPERFICIALE DI CIRCA 550 mN/m.
- **MATERIALI A BASSA ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE.** SI TRATTA DELLA MAGGIOR PARTE DEI POLIMERI, CERE E MATERIALI PLASTICI IN GENERE CHE HANNO VALORI DELL'ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE COMPRESA TRA **30 E 100 mN/m**. IL PVC HA TENSIONE SUPERFICIALE DI 39 mN/m, LE RESINE EPOSSIDICHE DI 47 mN/m, IL POLIETILENE DI 31 mN/m.
- **MATERIALI A BASSISSIMA ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE.** SI TRATTA DEI POLIMERI E DEI MATERIALI FLUORURATI CHE HANNO VALORI DELLE ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI COMPRESSE TRA **5 E 30 mN/m**. AD ESEMPIO IL TEFLON HA TENSIONE SUPERFICIALE DI 18 mN/m.



# BAGNATURA (WETTING)

SE CONSIDERO IL COEFFICIENTE DI SPREADING AVRÒ:

$$S_{SL} = \gamma_s - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$$

- SE  $S_{SL} > 0$  IL LIQUIDO SI SPANDE TOTALMENTE SUL SOLIDO.
- SE  $S_{SL} \leq 0$  IL LIQUIDO NON SI SPANDE BENE SUL SOLIDO.

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

DA UNA DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DEL LIQUIDO E DA UNA MISURA DI ANGOLO DI CONTATTO SAREBBE POSSIBILE DETERMINARE IL LAVORO DI ADESIONE PER UNITÀ DI SUPERFICIE DI UN LIQUIDO SPECIFICO SU DI UN SOLIDO SPECIFICO, MA SPESSO **LA DETERMINAZIONE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDO-LIQUIDO NON È FACILMENTE ACCESSIBILE** (PIÙ SEMPLICE PER SOLIDO-VAPORE E LIQUIDO-VAPORE)

# WETTING

EMPIRICAMENTE, SI È CONSTATATO CHE I MATERIALI SOLIDI POSSONO ESSERE CLASSIFICATI SECONDO LA LORO TENDENZA GENERALE AD ESSERE BAGNATO DA LIQUIDI.

CONSIDERIAMO DUE TIPOLOGIE DI SOLIDI:

- **HARD** (COVALENTI, IONICI O METALLI), CON SUPERFICI AD ALTA TENSIONE SUPERFICIALE ( $\gamma_s \sim 10^2-10^3$  J/m<sup>2</sup>)
- **SOFT E CRISTALLI MOLECOLARI** (LEGATI DA FORZE DI VAN DER WAALS O LEGAMI-H), CON SUPERFICI A BASSA TENSIONE SUPERFICIALE ( $\gamma_s \sim 10-50$  J/m<sup>2</sup>)

MOLTI LIQUIDI MOLECOLARI DANNO WETTING COMPLETO ( $S > 0$  O  $S = 0$ ) CON SUPERFICI AD ALTO  $\gamma_{SG}$ .

NOTA: SI PUÒ ASSUMERE CHE LA TENSIONE SUPERFICIALE TRA SOLIDO E GAS SIA DOVUTO A DI LEGAMI FORTI DI TIPO CHIMICO, MENTRE TRA LIQUIDO E SOLIDO CI SIANO SOLO INTERAZIONI PIÙ DEBOLI (VAN DER WAALS)

# WETTING

SE PORTO A CONTATTO **UN SOLIDO E UN LIQUIDO** AVRÒ:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LG} - W_{SL}$$

$W_{SL}$  = LAVORO DI ADESIONE (DESCRIVE LE FORZE ATTRATTIVE DI VAN DER WAALS TRA SOLIDO E LIQUIDO).

SE PORTO A CONTATTO **DUE PORZIONI DI LIQUIDO** AVRÒ:

$$2 \gamma_{LL} - W_{LL} = 0$$

$W_{LL}$  = **LAVORO DI COESIONE** (DESCRIVE LE FORZE ATTRATTIVE DI VAN DER WAALS TRA LIQUIDO E LIQUIDO).

MA  $S_{SL} = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$  DA CUI:

$$S = W_{SL} - 2 \gamma_{LG}$$

QUINDI:

$$S = W_{SL} - W_{LL} > 0$$

SE

$$W_{SL} > W_{LL}$$

LA BAGNATURA DI UNA SUPERFICIE È FAVORITA DA ALTE ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI DEL SOLIDO E BASSE ENERGIE LIBERE SUPERFICIALI DEL LIQUIDO.

# MISURA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DEI SOLIDI

ANCHE SOLIDI A BASSA ENERGIA DI SUPERFICIE POSSONO DARE PARZIALE O COMPLETA BAGNABILITÀ A SECONDA DEL LIQUIDO.

L'EQUAZIONE DI YOUNG HA UNA FORMULAZIONE SEMPLICE. TUTTAVIA, PRESENTA UN PROBLEMA: È POSSIBILE UNICAMENTE LA MISURAZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO E DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DEL LIQUIDO. QUESTO SIGNIFICA CHE RIMANGONO DUE INCOGNITE (LA TENSIONE SOLIDO LIQUIDO E LA TENSIONE DEL SOLIDO) CHE NON POSSONO ESSERE DETERMINATE CON UNA SOLA EQUAZIONE.

LA DIFFICOLTÀ NEL CALCOLARE LA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDO-VAPORE VIENE RISOLTA DA ZISMAN & CO, CON L'INTRODUZIONE DEL CONCETTO DI TENSIONE SUPERFICIALE CRITICA.

USANDO UNA SERIE OMOLOGA DI LIQUIDI, COME AD ESEMPIO n-ALCANI, SI È VISTO CHE ESISTE UNA RELAZIONE EMPIRICA LINEARE TRA  $\cos\theta$  E  $\gamma_{LG}$ .

È UN ARTIFICIO USATO PER DETERMINARE LA TENSIONE SUPERFICIALE DEI SOLIDI.

# METODO ZISMAN

# TENSIONE SUPERFICIALE CRITICA

ZISMAN TROVÒ UNA CONNESSIONE EMPIRICA TRA  $\cos\theta$  E  $\gamma_{LG}$ : SE SI MISURA L'ANGOLO DI CONTATTO DI MOLTI LIQUIDI SULLA STESSA SUPERFICIE, E SI GRAFICA, SI OTTIENE UNA CURVA CHE PUÒ ESSERE ESTRAPOLATA PER  $\cos\theta = 1$ .

IL VALORE ESTRAPOLATO RAPPRESENTA IL VALORE DI TENSIONE SUPERFICIALE CRITICA ( $\gamma_C$ ), OVVERO LA CONDIZIONE DI COMPLETA BAGNATURA ( $\theta = 0^\circ$ ).

SI DEFINISCE QUINDI **TENSIONE SUPERFICIALE CRITICA** IL VALORE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DI UN LIQUIDO CHE RIESCE A BAGNARE COMPLETARE LA SUPERFICIE SOLIDA.

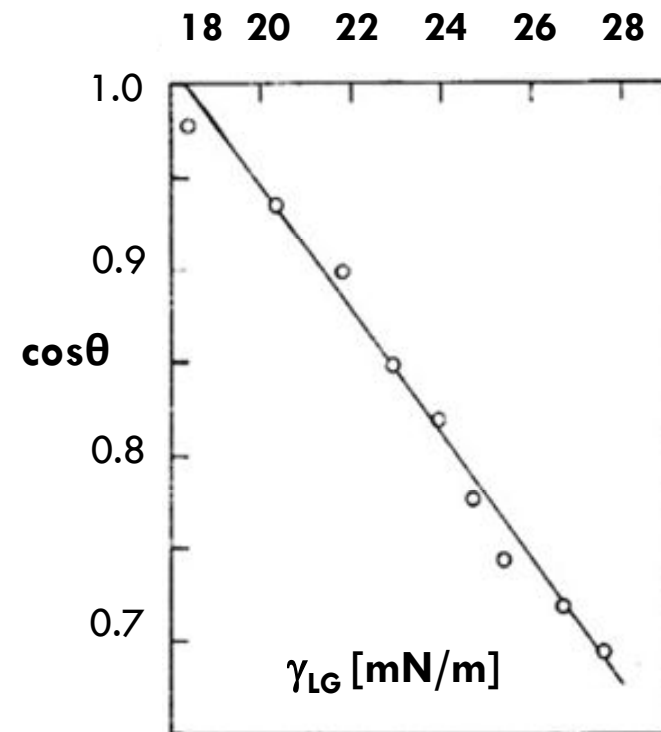
NOTA: QUESTA NON È NECESSARIAMENTE UGUALE ALLA TENSIONE SUPERFICIALE DEL SOLIDO,  $\gamma_S$ .

IN REALTÀ QUESTA TEORIA PRESENTA DELLE LIMITAZIONI, IN QUANTO  $\cos\theta$  ( $\gamma_{LG}$ ) È UNA FUNZIONE LINEARE SOLO SE I LIQUIDI USATI SONO APOLARI COME I N-ALCANI. INOLTRE  $\gamma_C$  COINCIDE CON  $\gamma_S$  SOLO SE IL SOLIDO È ANCH'ESSO APOLARE.

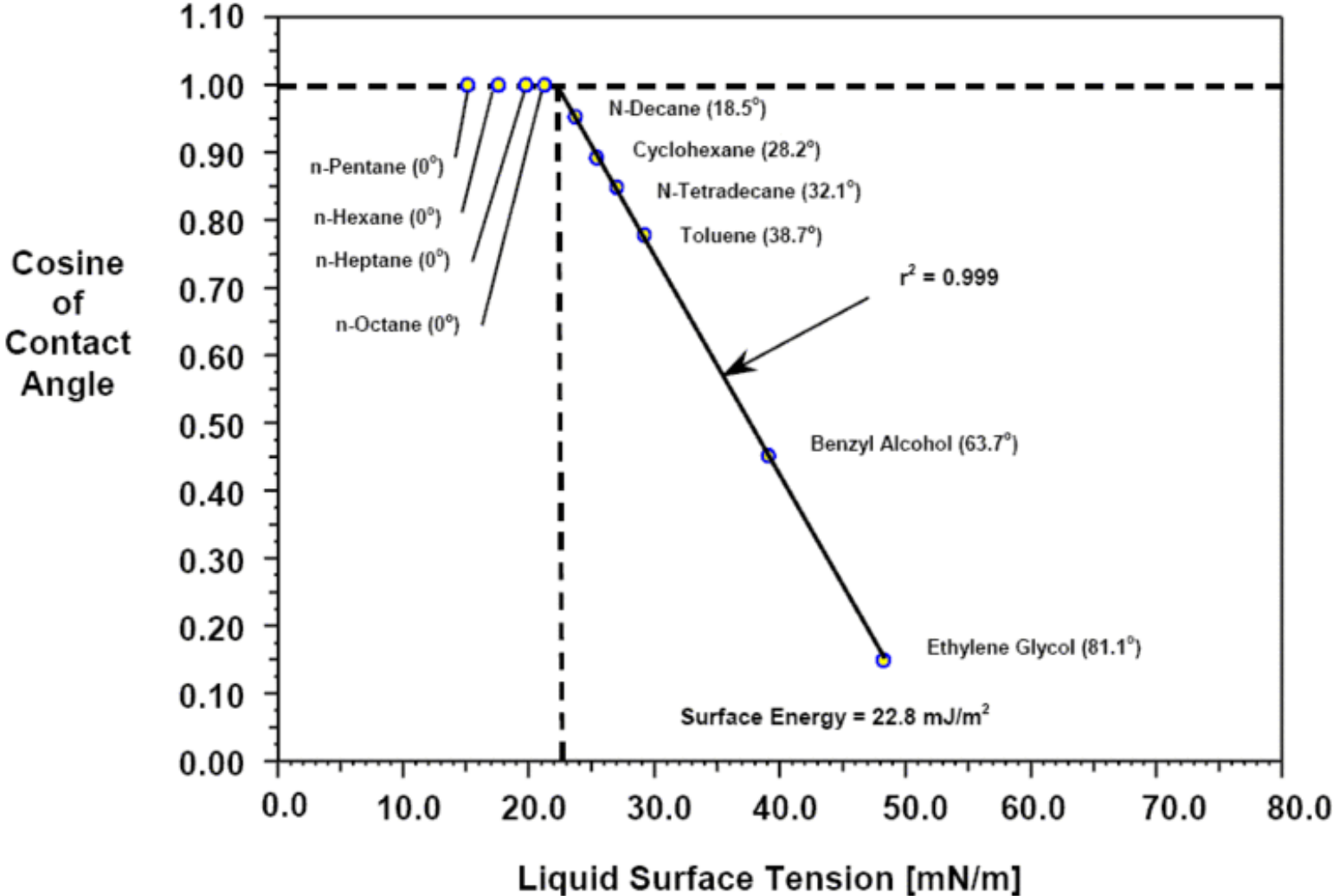
# ZISMAN PLOT

IN GRAFICO I VALORI DEL COSENO DELL'ANGOLO DI CONTATTO PER **n-ALCANI, SU UN SUBSTRATO DI PTFE** (POLITETRAFLUOROETILENE, TEFLON).

L'ASCISSA DEL PUNTO DI INTERSEZIONE DELLA LINEA DI INTERPOLAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI PRESENTA CON L'ORIZZONTALE  $\cos\theta = 1$  FORNISCE IL VALORE DI CIRCA 18 mN/m PARI AL VALORE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE CRITICA DEL PTFE.



Zisman Plot for a Low Density Polyethylene Film





# ZISMAN

LA TEORIA ZISMAN È LA PIÙ SEMPLICE TEORIA COMUNEMENTE USATO, IN QUANTO È UNA TEORIA AD UN COMPONENTE, ED È VALIDA PER SUPERFICI NON POLARI.

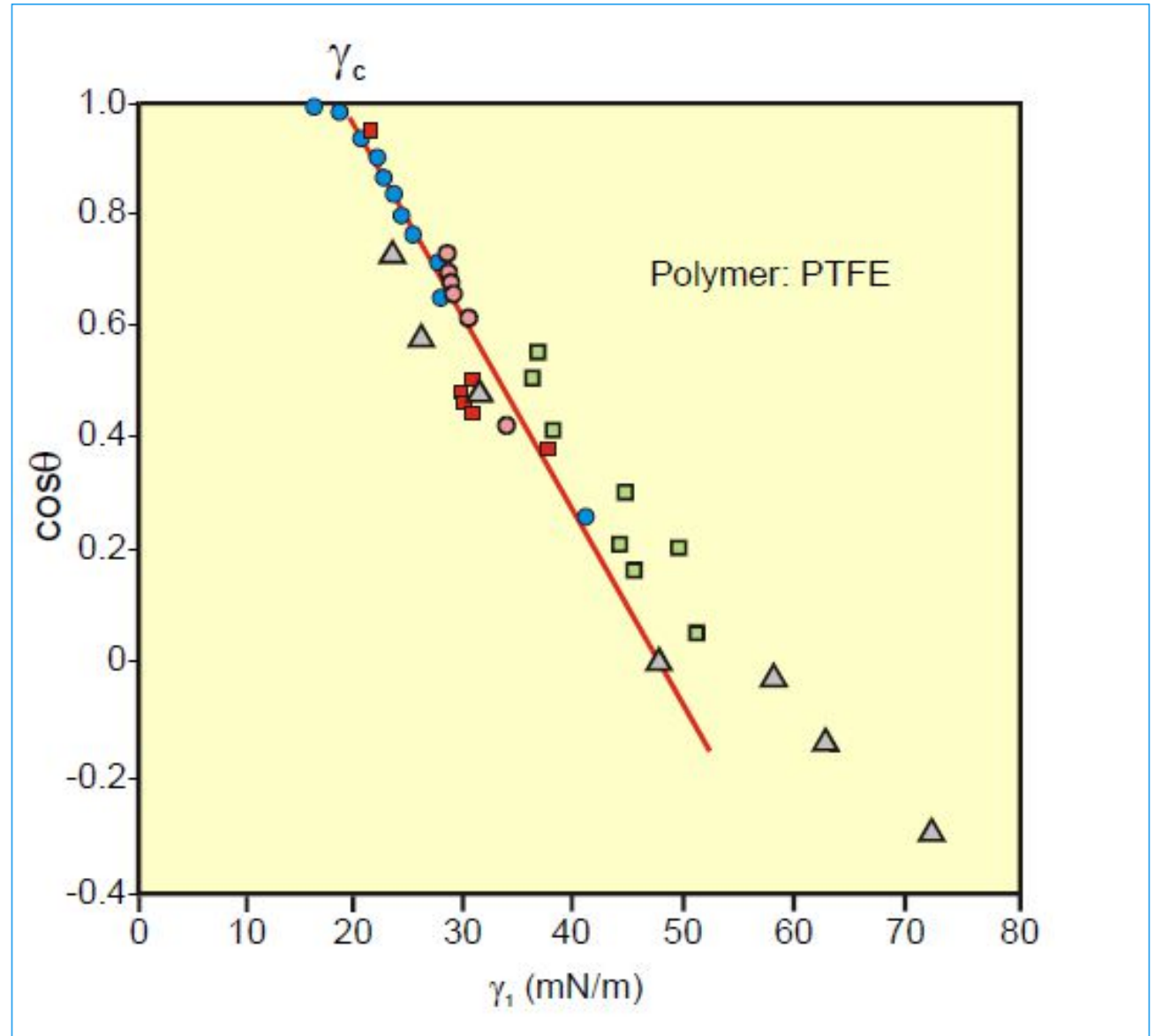
CIÒ SIGNIFICA CHE LE SUPERFICI POLARI NON SI PRESTANO A QUESTA TEORIA PARTICOLARE.

LA TEORIA ZISMAN TENDE ANCHE AD ESSERE PIÙ UTILE PER SUPERFICI CON BASSE ENERGIE SUPERFICIALI.

L'ENERGIA SUPERFICIALE RISULTA ESSERE UGUALE ALL'ENERGIA DELLA PIÙ ALTA ENERGIA SUPERFICIALE DI UN LIQUIDO CHE BAGNA COMPLETAMENTE IL SOLIDO.

QUESTO IMPLICA L'UTILIZZO DI LIQUIDI A BASSA ENERGIA SUPERFICIALE, ALTRIMENTI NON AVREI IL COMPLETO SPANDIMENTO.

IN REALTÀ SI HA UN  
ANDAMENTO **IPERBOLICO**.



# CORRETTIVI

ESPRESSIONE SPERIMENTALE PROPOSTA DA **GOOD E GIRIFALCO**:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \phi (\gamma_S \gamma_L)^{0.5}$$

INTRODOTTO IL **PARAMETRO DI INTERAZIONE  $\phi$**  ( $0.5 < \phi < 1.15$ )

TALE FATTORE RISULTA ESSERE UNA COMPLICATA FUNZIONE DEL **PESO MOLECOLARE**. E' PROPRIO QUESTO PARAMETRO A RAPPRESENTARE IL FATTORE LIMITANTE DI QUESTA EQUAZIONE: ESSO INFATTI DEV'ESSERE DETERMINATO SPERIMENTALMENTE E NON È NOTO PRIMA DI EFFETTUARE LA MISURA.

È POSSIBILE CALCOLARE VALORI EMPIRICI PER  $\phi$  UTILIZZANDO VALORI MISURATI DA INTERAZIONI LIQUIDO / LIQUIDO IN SISTEMI CON POLARITÀ SIMILE.

FOWKES - NEUMANN - OWENS/WENDT - WU -  
VAN OSS/CHAUDHURY/GOOD

MODELLI DI

# FOWKES

IL CONTRIBUTO DECISIVO PER IL CALCOLO DELLE TENSIONI SUPERFICIALI DEI SOLIDI FU APPORTATO DA FOWKES, IL QUALE, INIZIALMENTE AVEVA SUPPOSTO CHE LE TENSIONI SUPERFICIALI DEI SOLIDI, DEI LIQUIDI E QUELLE INTERFACCIALI FOSSERO DA ATTRIBUIRSI SOLAMENTE AD **INTERAZIONI DI DISPERSIONE** (CONTRIBUTO DI LONDON) ASSOCIABILI ESCLUSIVAMENTE A FORZE DI VAN DER WAALS LEGATE ALLE FLUTTUAZIONI ISTANTANEE DELLA DISTRIBUZIONE DELLA CARICA ELETTRICA NELLE VARIE PARTI DELLE MOLECOLE.

SOLO SUCCESSIVAMENTE OWENS, WENDT, RABEL E KEABLE POSTULARONO L'ESISTENZA ANCHE DI UNA **COMPONENTE POLARE DELLE TENSIONI SUPERFICIALI**.

TALE COMPONENTE ERA RICONDUCIBILE AD INTERAZIONI DI TIPO DIPOLO-DIPOLO (FORZE DI KEESOM, PONTI A IDROGENO), DIPOLO - DIPOLO INDOTTO (FORZE DI DEBYE) E AD INTERAZIONI FRA GRUPPI POLARI FORTI.

# TEORIA DI FOWKES

LA TEORIA DI FOWKES SI BASA SU DUE PRESUPPOSTI FONDAMENTALI: L'ADDITIVITÀ E LA MEDIA GEOMETRICA.

## 1. LE FORZE DI SUPERFICIE (ENERGIE) SONO ADDITIVE:

$$\gamma_i = \gamma_d + \gamma_p + \gamma_h + \gamma_i + \gamma_{AB} + \gamma_m \dots$$

d = FORZE DI DISPERSIONE (LONDON)

p = FORZE POLARI (DIPOLO-DIPOLO)

h = LEGAME IDROGENO

i = FORZE DI INDUZIONE (DEBYE)

AB = FORZE ACIDO/BASE

m = LEGAME METALLICO

FOWKES, PER PRIMO, SUGGERISCE CHE LA TENSIONE SUPERFICIALE POSSA ESSERE RISOLTA NELLA COMPONENTE DOVUTA ALLA FORZA DI DISPERSIONE, DI INDUZIONE E FORZE DIPOLO-DIPOLO, E AL LEGAME IDROGENO.

- PER L'ACQUA AVRÒ:  $\gamma = \gamma_d + \gamma_h$
- PER IL MERCURIO (Hg) AVRÒ:  $\gamma = \gamma_d + \gamma_m$
- PER IDROCARBURI AVRÒ:  $\gamma = \gamma_d$

# TEORIA DI FOWKES

2. LA **MEDIA GEOMETRICA** È UTILIZZATA PER CALCOLARE IL LAVORO DI ADESIONE PER CIASCUN TIPO DI FORZA (ENERGIA) (IPOTESI DI BERTHELOT).

$$W_{SL} = (W_{SS} W_{LL})^{1/2}$$

$$W_{SS} = 2 \gamma_S \quad \text{FORZE DI COESIONE S-S}$$

$$W_{LL} = 2 \gamma_L \quad \text{FORZE DI COESIONE L-L}$$

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S \gamma_L)^{1/2}$$

GIUSTIFICATA DALLA TEORIA DELLE INTERAZIONI INTERMOLECOLARI DI LONDON.

Per l'acqua avrò:  $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = \gamma_d(\text{H}_2\text{O}) + \gamma_h(\text{H}_2\text{O})$

Per l'idrocarburo avrò:  $\gamma(\text{I}) = \gamma_d(\text{I})$

## INTERFACCIA LIQUIDA ACQUA-IDROCARBURO

SE CONSIDERO UN INTERFACCIA ACQUA-IDROCARBURO, UNA MOLECOLA DI ACQUA ALL'INTERFASE SARÀ ATTRATTA VERSO LA FASE ACQUOSA DA INTERAZIONI DI TIPO:

- DISPERSIVO  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  (d)
- LEGAME IDROGENO  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  (h)

$$\gamma = \gamma_d(\text{H}_2\text{O}) + \gamma_h(\text{H}_2\text{O})$$

MENTRE SARÀ ATTRATTA DALLA FASE IDROCARBURICA DA INTERAZIONI DI TIPO

- DISPERSIVO  $\text{H}_2\text{O}-\text{I}$  (d)

$$\gamma = [\gamma_d(\text{I}) \gamma_d(\text{H}_2\text{O})]^{1/2}$$

UNA MOLECOLA DI IDROCARBURO ALL'INTERFASE SARÀ ATTRATTA VERSO LA FASE ACQUOSA DA INTERAZIONI DI TIPO:

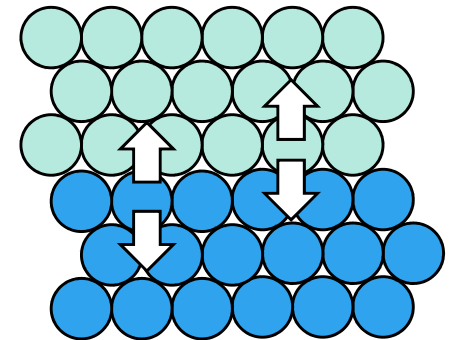
- DISPERSIVO  $\text{I}-\text{H}_2\text{O}$  (d)

$$\gamma = [\gamma_d(\text{I}) \gamma_d(\text{H}_2\text{O})]^{1/2}$$

MENTRE SARÀ ATTRATTA DALLA FASE IDROCARBURICA DA INTERAZIONI DI TIPO

- DISPERSIVO  $\text{I}-\text{I}$  (d)

$$\gamma = \gamma_d(\text{I})$$





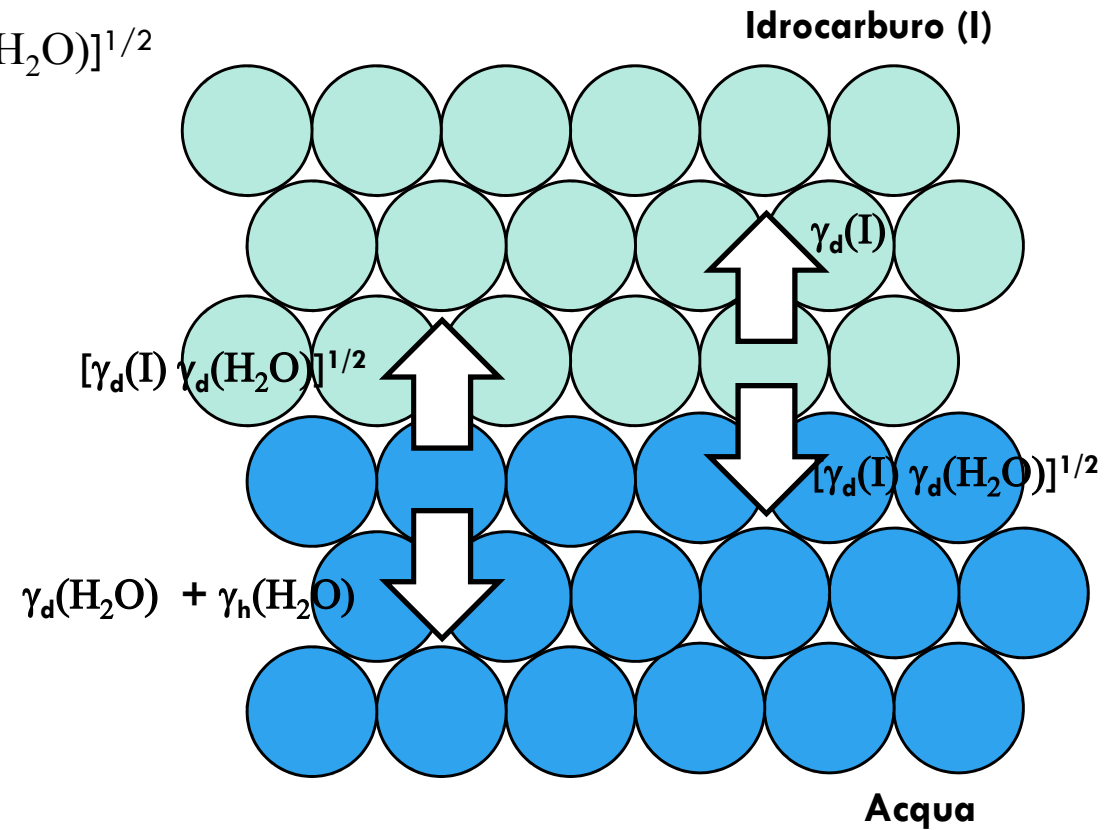
# INTERFACCIA LIQUIDA ACQUA-IDROCARBURO

PER UN INTERFACCIA TRA DUE FASI LIQUIDE POLARE-NON POLARE SI AVRÀ:

$$\gamma (\text{H}_2\text{O-I}) = \gamma_d(\text{I}) + [\gamma_d(\text{H}_2\text{O}) + \gamma_h(\text{H}_2\text{O})] - 2 [\gamma_d(\text{I}) \gamma_d(\text{H}_2\text{O})]^{1/2}$$

PER UN INTERFASE SOLIDO-LIQUIDO, ENTRAMBI  
DI NATURA NON POLARE, AVREI:

$$\gamma (\text{SL}) = \gamma_d(\text{SG}) + \gamma_d(\text{LG}) - 2 [\gamma_d(\text{SG}) \gamma_d(\text{LG})]^{1/2}$$

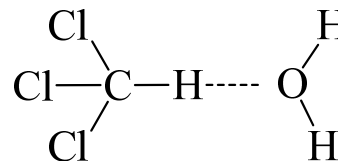


# LEGAME IDROGENO

POSSIAMO PARAGONARE I DATI DI TENSIONE SUPERFICIALE, TENSIONE INTERFACCIALE VS ACQUA ED ENERGIA LIBERA DI ADESIONE PER L'ACQUA DEL CLOROFORMIO ( $\text{CHCl}_3$ ) E TETRACLORURO DI CARBONIO ( $\text{CCl}_4$ ).

$$\Delta G_{ij}^a = \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{sij}$$

$\Delta G_{ij}^a$  : Energia libera di adesione



Sostanza	Tensione superficiale [mN/m]	Tensione interfacciale /acqua [mN/m]	Energia libera di adesione /acqua [mJ/m <sup>2</sup> ]
$\text{CHCl}_3$	27.13	31.6	-68.3
$\text{CCl}_4$	26.95	45.0	-54.7

# MODELLO DI NEUMANN

DETERMINAZIONE DELLE EQUAZIONI DI STATO SECONDO LA TEORIA DI NEUMANN.

$$1. \quad \gamma_{SL} = \frac{(\gamma_S)^{1/2} - (\gamma_L)^{1/2}}{1 - 0.0015(\gamma_S \gamma_L)^{1/2}}$$

$$2. \quad \gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S \gamma_L)^{1/2} \exp[-\beta_1 (\gamma_\Lambda - \gamma_S)^2]$$

$$3. \quad \gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S \gamma_L)^{1/2} [1 - \beta_2 (\gamma_\Lambda - \gamma_S)^2]$$

DOVE I COEFFICIENTI  $\beta_1$  E  $\beta_2$  SONO STATI DETERMINATI SPERIMENTALMENTE.

QUESTO MODELLO È ADATTO ALLO STUDIO DI **SOLIDI FLUORURATI (BASSA ENERGIA SUPERFICIALE)**

# APPROCCIO DI OWENS-WENDT

MENTRE LA TEORIA DI FOWKES CONSIDERA SOLO LE COMPONENTI DISPERSIVE DELL'ENERGIA SUPERFICIALE, LA TEORIA DI OWENS / WENDT CONSIDERA DUE COMPONENTI DELL'ENERGIA SUPERFICIALE : ENERGIA SUPERFICIALE DOVUTA A INTERAZIONI DISPERSIVE ED ENERGIA SUPERFICIALE DOVUTA A INTERAZIONI POLARI (CHE RAGGRUPPANO TUTTE LE ALTRE INTERAZIONI).

$$\gamma_{ow} = \gamma_d + \gamma'_p = \gamma_d + (\gamma_p + \gamma_h + \gamma_i + \gamma_{AB} + \gamma_m \dots)$$

FOWKES:  $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2}$

OWENS WENDT:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2 (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}$$

SI CONSIDERA SEMPRE LA MEDIA GEOMETRICA DELLE ENERGIE IN GIOCO.

# APPROCCIO DI WU

LA TENSIONE SUPERFICIALE LIQUIDO SOLIDO VIENE CONSIDERATA DALL'INTERAZIONE DELLE COMPONENTI DISPERSIVE E POLARI, COME NEL MODELLO DI OWENS-WENDT, MA SI INTRODUCE UNA MEDIA ARMONICA DELLE COMPONENTI.

FOWKES:  $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2}$

OWENS WENDT:  $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2 (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}$

WU: 
$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left[ \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right]$$

QUESTO APPROCCIO È VALIDO PER SUPERFICI AD ALTA ENERGIA, COME VETRO, OSSIDI E GRAFITE.

# APPROCCIO VAN OSS-CHAUDARY-GOOD

QUESTO APPROCCIO CONSIDERA I CONTRIBUTI DELLE INTERAZIONI A CORTO RAGGIO (VAN DER WAALS) E A LUNGO RAGGIO (ACIDO-BASE).

dipoli oscillanti temporaneamente ( $\gamma_d$ )  
dipoli permanenti ( $\gamma_p$ )  
dipoli indotti ( $\gamma_i$ )

$$\gamma_s = \gamma_s^{LVW} + \gamma_s^{AB}$$

$$\gamma_s^{AB} = 2 (\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^{LVW} + 2 (\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2}$$

$\gamma_s^{LVW}$ : COMPONENTE APOLARE (INTERAZIONI LIFTSHTZ/VAN DER WAALS)

$\gamma_s^{AB}$ : COMPONENTE POLARE (INTERAZIONI ACIDO-BASE O DONOR-ACCEPTOR)

$\gamma_s^+$ : COMPONENTE ACIDA DI LEWIS (ELETTRON ACCETTORE)

$\gamma_s^-$ : COMPONENTE BASICA DI LEWIS (ELETTRON DONATORE)

Nota: Per le interazioni acido base la semplice media geometrica non va bene, perché devo considerare l'interazione acido 1 / base 2 e viceversa.

# APPROCCIO VAN OSS-CHAUDARY-GOOD

$$\Delta G^{\alpha}_{SL} = (\Delta G^{\alpha}_{SL})^{LVW} + (\Delta G^{\alpha}_{SL})^{AB}$$

SE CONSIDERO UN **LIQUIDO SU UN SOLIDO**, L'ANGOLO DI CONTATTO SEGUIRÀ LA LEGGE DI YOUNG-DUPRÉ:

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = - \Delta G^{\alpha}_{SL}$$

LA COMPONENTE ACIDO-BASE DELL'ENERGIA LIBERA SARÀ DATA DA:

$$(\Delta G^{\alpha}_{SL})^{AB} = - 2 (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} - 2 (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}$$

LA COMPONENTE APOLARE INVECE:

$$(\Delta G^{\alpha}_{SL})^{LW} = - 2 (\gamma_S^{LVW} \gamma_L^{LVW})^{1/2}$$

DA CUI:

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2 (\gamma_S^{LVW} \gamma_L^{LVW})^{1/2} + 2 (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2 (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}$$

# APPROCCIO VAN OSS-CHAUDARY-GOOD

$$\begin{cases} \gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos\theta \\ \gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S \gamma_L)^{1/2} \end{cases}$$

$$\gamma_S = \gamma_L (1 + \cos\theta)^{1/2}$$

Quindi:

$$\gamma_S^{LVW} = \gamma_L^{LVW} (1 + \cos\theta)^{1/2} = \gamma_L (1 + \cos\theta)^{1/2} \quad (\text{CONSIDERO UN LIQUIDO APOLARE})$$

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^{LVW} \gamma_L^{LVW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}$$

$$\gamma_S = \gamma_S^{LVW} + 2(\gamma_S^+ \gamma_S^-)^{1/2}$$

**Table 1. Surface Tension Components (mJ/m<sup>2</sup>) for Commonly Used Test Liquids<sup>39</sup>**

liquids	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
water	72.8	21.8	51	25.5	25.5
glycerol	64	34	30	3.92	57.4
Formamide	58	39	19	2.28	39.6
$\alpha$ -bromonaphthalene	44.4	43.5	0	0	0
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	50.8	50.8	0	0	0

APOLARE

MONOPOLARE

BIPOLORE



# APPROCCIO VAN OSS-CHAUDARY-GOOD

$\gamma_{ij}$  ENERGIA LIBERA INTERFACCIALE TRA LE DUE FASI  $i$  E  $j$ .

$$\begin{aligned}\gamma_{ij} &= \gamma_{ij}^{LVW} + \gamma_{ij}^{AB} = [(\gamma_i^{LVW})^{1/2} - (\gamma_j^{LVW})^{1/2}]^2 + [(\gamma_i^{LVW})^{1/2} - [(\gamma_i^{AB})^{1/2} - (\gamma_j^{AB})^{1/2}]]^2 = \\ &= [(\gamma_i^{LVW})^{1/2} - (\gamma_j^{LVW})^{1/2}]^2 + 2 [(\gamma_i^+)^{1/2} - (\gamma_j^-)^{1/2}] [(\gamma_i^-)^{1/2} - (\gamma_j^+)^{1/2}]\end{aligned}$$

$$\gamma^{AB} = 2 [\gamma^+ \gamma_j^-]^{1/2}$$

SE CONSIDERO UN INTERFASE SOLIDO-LIQUIDO:

$$\gamma_{SL} = [(\gamma_S^{LVW})^{1/2} - (\gamma_L^{LVW})^{1/2}]^2 + 2 [(\gamma_S^+)^{1/2} - (\gamma_L^-)^{1/2}] [(\gamma_S^-)^{1/2} - (\gamma_L^+)^{1/2}]$$

IL LIQUIDO DEVE AVERE UNA TENSIONE SUPERFICIALE PIÙ GRANDE RISPETTO ALLA TENSIONE SUPERFICIALE CRITICA DEL SOLIDO.

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE)

ESPERIENZA DI LABORATORIO

# LIQUIDI UTILIZZATI COME TEST

Liquid	Total Surface Tension (mN/m)	Dispersive Component (mN/m)	Polar Component (mN/m)	Acid Component (mN/m)	Base Component (mN/m)
<b>Ethylene glycole</b>	49.01	29.0	19.01	3.0	30.1
<b>Diiodomethane</b>	50.8	50.8	0	0	0
<b>Water</b>	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - Z

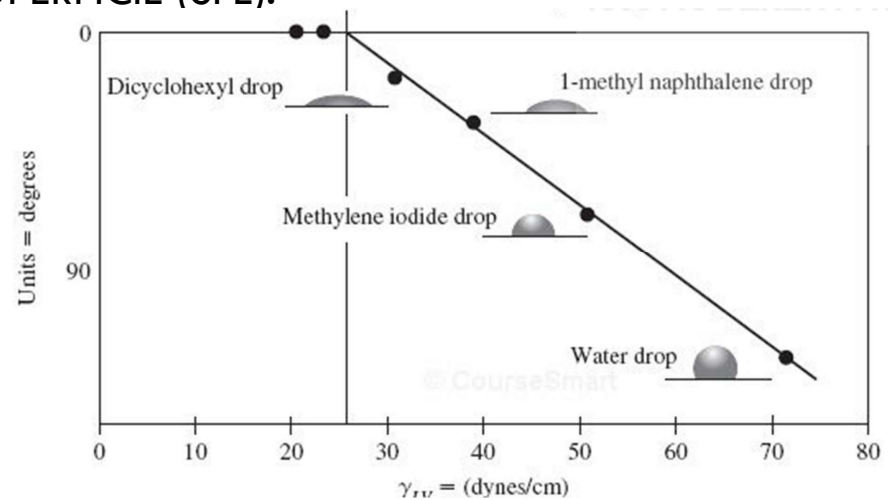
## 1. ZISMAN

POSSO USARE SERIE DI SOLVENTI, MA DEVONO AVERE CARATTERISTICHE OMOLOGHE.

VALIDO PER SUPERFICI E SOLVENTI APOLARI.

MISURO  $\gamma_C$  E NON LA VERA ENERGIA LIBERA DI SUPERFICIE (SFE).

GRAFICO:  $\cos\theta$  IN FUNZIONE DI  $\gamma_L$

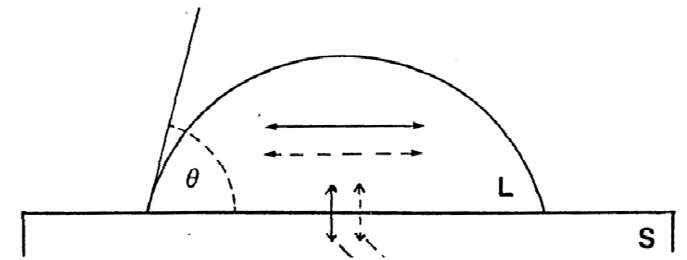


# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - F

## 2. FOWKES

VALIDO PER SUPERFICI A BASSA ENERGIA SUPERFICIALE.

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \gamma_L^2 (1 + \cos\theta)^2 / 4 \gamma_L^d$$



CONSIDERO UN LIQUIDO CHE ABBA SOLO LA COMPONENTE DISPERSIVA (DIM) SU SOLIDO TEST (TEFLON) E CALCOLO  $\gamma_L^d$ .

$$\gamma_s^d = \gamma_L^d (1 + \cos\theta)^2 / 4$$

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - OW

## 3. OWENS-WENDT (OW)

L'ANGOLO DI CONTATTO È DETERMINATO ATTRAVERSO L'ANGOLO DI CONTATTO DI UN LIQUIDO TEST DI CUI SONO NOTE LE COMPONENTI POLARE ( $\gamma_L^p$ ) E DISPERSA ( $\gamma_L^d$ ).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2 (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}$$

PRIMA CONSIDERO UN LIQUIDO CHE ABBIA SOLO LA COMPONENTE DISPERSIVA (DIM) SU SOLIDO TEST (TEFLON) E CALCOLO  $\gamma_S^d$ .

$$\gamma_L^d = \gamma_L^2 (1 + \cos\theta)^2 / 4 \gamma_S^d$$

$$\gamma_S^d = \gamma_L^d (1 + \cos\theta)^2 / 4$$

POI CONSIDERO IL SECONDO SOLVENTE (ACQUA, W) CON COMPONENTE DISPERSIVA E POLARE.

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - OW

## 3. OWENS-WENDT

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2 (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}$$

$$1/2 \gamma_L (1 + \cos\theta) = (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}$$

GRAFICO:  $y = mx + b$ :

- $x = [(\gamma_L - \gamma_L^d)/\gamma_L^d]^{1/2} = (\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{1/2}$

- $y = [(1 + \cos\theta)/2] [\gamma_L/\gamma_L^d]$

$m = (\gamma_S^p)^{1/2}$  PENDENZA DELLA RETTA

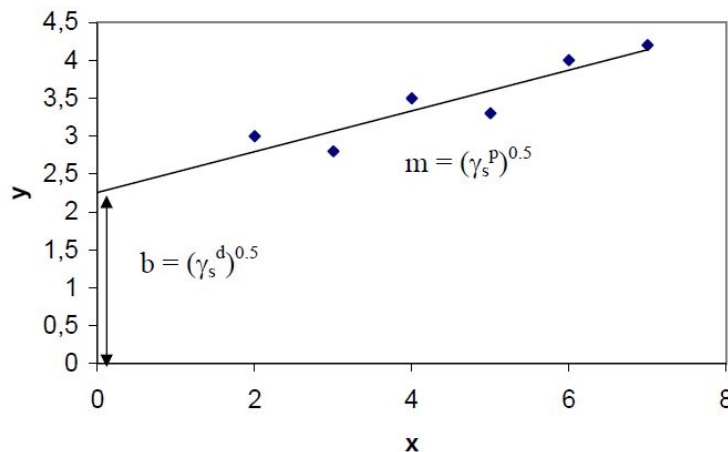
$b = (\gamma_S^d)^{1/2}$  INTERCETTA DELLA RETTA SULL'ASSE DELLE Y

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - OW

NOTI I VALORI  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^d$ ,  $\gamma_L^p$  PER ALMENO DUE LIQUIDI TEST E MISURATO L'ANGOLO DI CONTATTO  $\theta$  DELLE GOCCE DEI LIQUIDI CON LA SUPERFICIE SOLIDA, È POSSIBILE RICAVARE ALMENO DUE COPPIE DI COORDINATE  $(x_1, y_1)$  E  $(x_2, y_2)$  RELATIVE RISPETTIVAMENTE AL LIQUIDO 1 E 2 E PUÒ ESSERE DETERMINATA UNA RETTA DI INTERPOLAZIONE TIPO  $y = mx + b$  DALLA QUALE, A SUA VOLTA POSSONO ESSERE DETERMINATI I VALORI DI  $\gamma_S^p$  E  $\gamma_S^d$  ATTRAVERSO LA RELAZIONE:

$$\gamma_S^p = m^2$$

$$\gamma_S^d = b^2$$



Il metodo prevede di misurare l'angolo di contatto con due liquidi test, il valore della tensione superficiale del materiale solido viene valutato come una media dei valori ottenuti dai due liquidi.



# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - OCG

## 4. VAN OSS-CHAUDARY-GOOD (OCG)

CONSIDERO LE INTERAZIONI A BREVE RAGGIO (VDW) E A LUNGO RAGGIO (ACIDO-BASE, + E -).

USO TRE SOLVENTI (1 APOLARE E DUE POLARI).

PRIMA CONSIDERO UN LIQUIDO CHE ABBAIA SOLO LA COMPONENTE DISPERSIVA (DIM) SU SOLIDO TEST (TEFLON) E CALCOLO  $\gamma_S^{\text{vdW}}$ .

$$\gamma_S^{\text{vdW}} = \gamma_L^{\text{vdW}} (1 + \cos\theta)^2 / 4$$

POI CONSIDERO I DUE SOLVENTI POLARI (W E EG).

- Solvente 1:  $1/2 \gamma_{L,1} (1 + \cos\theta) = (\gamma_S^{\text{vdW}} \gamma_{L,1}^{\text{vdW}})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_{L,1}^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_{L,1}^+)^{1/2}$
- Solvente 2:  $1/2 \gamma_{L,2} (1 + \cos\theta) = (\gamma_S^{\text{vdW}} \gamma_{L,2}^{\text{vdW}})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_{L,2}^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_{L,2}^+)^{1/2}$

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE) - OCG

1.  $\frac{1}{2} \gamma_{L,1} (1 + \cos\theta) = (\gamma_s^{\text{vdW}} \gamma_{L,1}^{\text{vdW}})^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_{L,1}^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_{L,1}^+)^{1/2}$
2.  $\frac{1}{2} \gamma_{L,2} (1 + \cos\theta) = (\gamma_s^{\text{vdW}} \gamma_{L,2}^{\text{vdW}})^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_{L,2}^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_{L,2}^+)^{1/2}$

Pongo  $x = (\gamma_s^+)^{1/2}$  e  $y = (\gamma_s^-)^{1/2}$

RISOLVO IL SISTEMA DI DUE EQUAZIONI IN DUE INCOGNITE E CALCOLO LE COMPONENTI POLARI DEL SOLIDO ( $\gamma_s^+$  E  $\gamma_s^-$ ) E QUINDI LA SFE DEL SOLIDO.

$$\gamma_s = \gamma_s^{\text{vdW}} + \gamma_s^{\text{AB}}$$

$$\gamma_s^{\text{AB}} = 2 (\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2}$$

# MISURA TENSIONE SUPERFICIALE SOLIDI (SFE)

	Numero liquidi test	Note	Grafico
ZISMAN (Z)	Vari ma omologhi	Misuro $\gamma_C$ e non SFE	Grafico $\cos\theta$ in funzione di $\gamma_L$
FOWKES	2 solventi (apolare/polare) $\text{CH}_2\text{I}_2$ (DIM) / $\text{H}_2\text{O}$ (w)	Considera solo la componente dispersiva del solido e del liquido (Es. Teflon/DIM)	$\gamma_S = \gamma_S^d = \gamma_L^2 (1 + \cos\theta)^{1/2} / 4 \gamma_L^d$
OWENS-WENDT (OW)	Coppie di solventi (apolare/polare) $\text{CH}_2\text{I}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$		$x = [(\gamma_L - \gamma_L^d)/\gamma_L^d]^{1/2} = (\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{1/2}$ $y = [(1 + \cos\theta)/2] [\gamma_L/\gamma_L^d]$
VAN OSS-CHAUDARY-GOOD (OCG)	3 solventi (1 apolare/2 polari) $\text{CH}_2\text{I}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ / EG		$1/2 \gamma_L (1 + \cos\theta) = (\gamma_S^{\text{vdW}} \gamma_L^{\text{vdW}})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}$

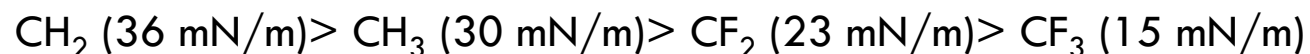
# POLIMERI

FINITURE A BASSA ENERGIA SUPERFICIALE SONO IMPORTANTI IN MOLTE APPLICAZIONI PRATICHE. I VALORI  $\gamma_s$  PER UN NUMERO ELEVATO DI POLIMERI IMPORTANTI SONO ALL'INCIRCA 40 mJ/m<sup>2</sup>.

ESEMPIO: ENERGIA LIBERA DI SUPERFICIE DI POLIMERI

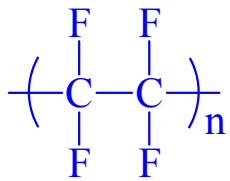
- **POLI (TETRAFLUOROETILENE), PTFE, TEFLON  $\gamma = 21$  mJ/m<sup>2</sup>**
- **POLISTIRENE, PS,  $\gamma = 42$  mJ/m<sup>2</sup>**
- **POLI (METILMETACRILATO), PMMA,  $\gamma = 39-43$  mJ/m<sup>2</sup>**

E 'ORMAI ACCERTATO CHE L'ENERGIA SUPERFICIALE DEI GRUPPI COSTITUENTI DIMINUISCE NELL' ORDINE:

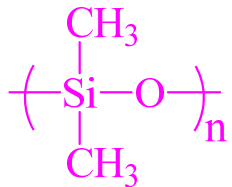


# FLUOROPOLIMERI E SILICONI

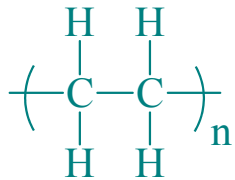
LE BASSE FORZE INTERMOLECOLARI PRESENTI NEI POLIMERI FLUORURATI SPIEGANO LA RELATIVAMENTE BASSA ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE DI QUESTI POLIMERI.



poly(tetrafluoroethylene) PTFE  $\gamma = 21.0 \text{ mJ/m}^2$



poly(dimethylsiloxane) PDMS  $\gamma = 19.9 \text{ mJ/m}^2$



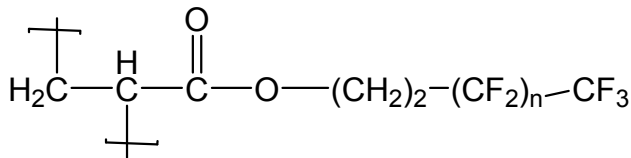
polyethylene PE  $\gamma = 35.7 \text{ mJ/m}^2$

# MATERIALI AMORFI

MATERIALI AMORFI PRESENTANO VALORI DI ENERGIA SUPERFICIALE INFERIORE AGLI OMOLOGHI CRISTALLINI.

COME REGOLA GENERALE, POLIMERI AMORFI, A PETTINE, CHE POSSIEDONO UN BACKBONE LINEARE FLESSIBILE SU CUI SONO PRESENTI CATENE LATERALI CON INTERAZIONI INTERMOLECOLARI PICCOLE, PRESENTANO VALORI BASSI DI TENSIONE SUPERFICIALE.

poly(perfluoroalkylacrylate) PFA



<i>n</i>	<i>R<sub>a</sub></i> [nm]	Contact angle, $\theta$ (H) [°]				Surface energy [mJ m <sup>-2</sup> ]		
		water	DIM	EG	$\gamma_s^{\text{LW}}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s$
poly(perfluoroalkylacrylate)s PFA								
9	11.0	125 (4)	112 (16)	120 (25)	5.0	0.1	1.6	5.6
7	9.6	117 (8)	112 (12)	108 (17)	5.0	0.1	2.3	6.1
5	5.1	114	108	108	6.1	0.0	3.6	6.4
3	3.1	113	105	110	7.0	0.0	4.7	7.9

# CON QUALE TIPO DI SUPERFICIE SI LAVORA SOLITAMENTE?

- **SUPERFICIE PRISTINA:** CREATA E MANTENUTA IN VUOTO
- **SUPERFICIE PULITA:** CREATA E MANTENUTA IN UN SOLVENTE PURO (PULITA PURA-FISISORBITA O PULITA MODIFICATA-CHEMISORBITA)
- **SUPERFICIE PRATICA:** CONTAMINATA DA IMPUREZZE

BISOGNA ANCHE CONSIDERARE LA REALE RUGOSITÀ DELLA SUPERFICIE (DA NANO A MACRO), E LA POSSIBILE DISOMOGENEITÀ CHIMICA.

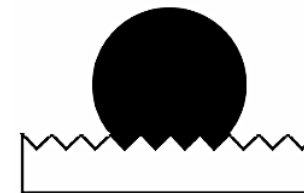
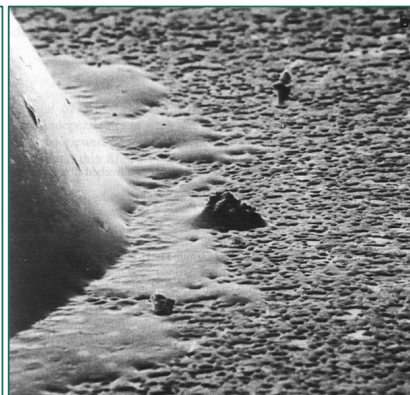
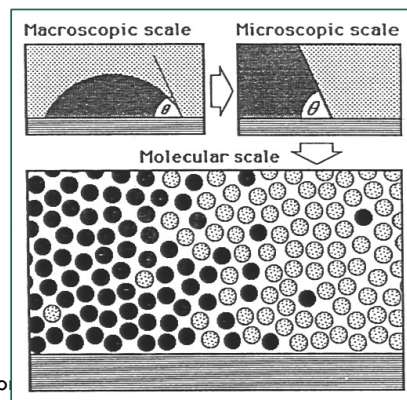
# QUANTI ANGOLI DI CONTATTO ESISTONO?

PER UN DATO SISTEMA CI SONO ALMENO 3 DIFFERENTI ANGOLI DI CONTATTO:

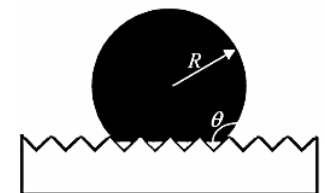
$\theta_m$  = ANGOLO MICROSCOPICO (TRA IL LIQUIDO E LA SUPERFICIE DEL SOLIDO)

$\theta_{th}$  = ANGOLO TERMODINAMICO (DALL'EQUAZIONE DI YOUNG)

$\theta_{app}$  = ANGOLO APPARENTE (QUANDO LA SUPERFICIE DEL SOLIDO È RUGOSA O ETEROGENEA)



Wenzel



Cassie-Baxter



# SAMs SU SUPERFICIE DI ORO

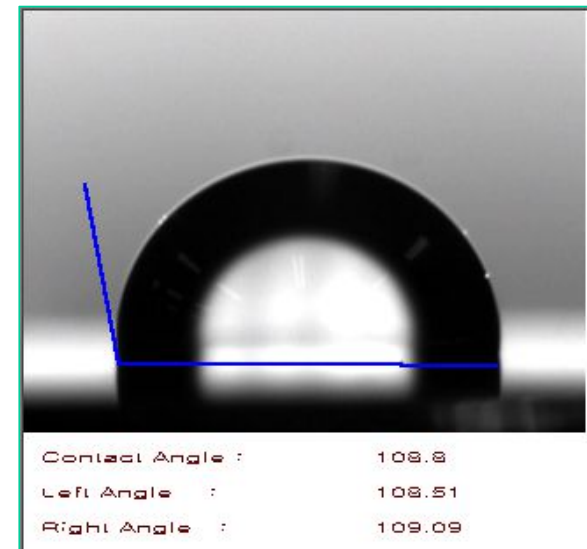
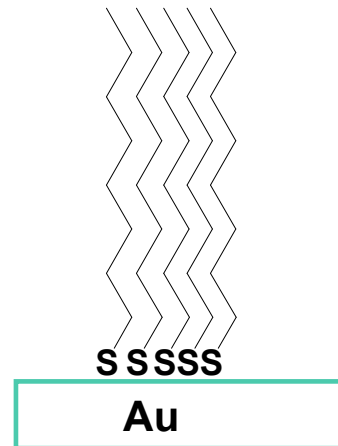
ESEMPIO 1.

OTTANTIOLO SU Au

$$\gamma_1 = 21.8, \gamma_2 = 73 \rightarrow \gamma_{12} = 51 \text{ mJ/m}^2$$

SOLVENTE = ACQUA A 20°C

- CALCOLATO :  $\theta \approx 115^\circ$
- OSSERVATO :  $\theta = 109^\circ$  AT 22°C



# SAMs SU SUPERFICIE DI ORO

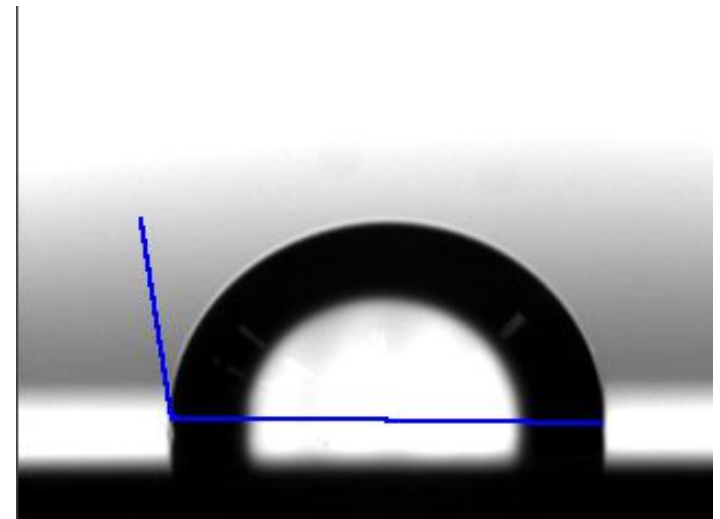
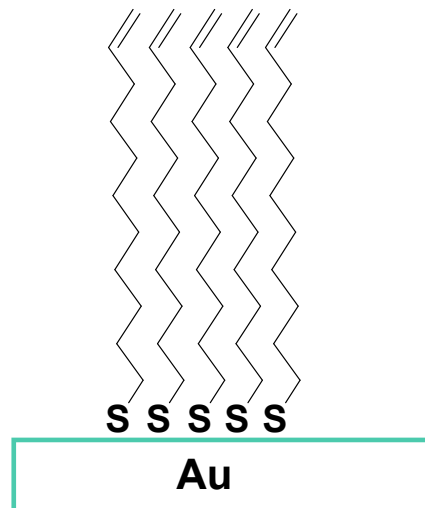
ESEMPIO 2.

UNDECENTIOLO SU Au

$$\gamma_1 = 21.8, \gamma_2 = 73 \rightarrow \gamma_{12} = 51 \text{ mJ/m}^2$$

SOLVENTE = ACQUA A 20°C

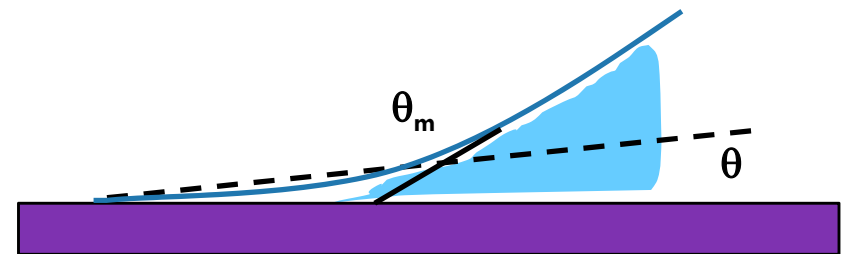
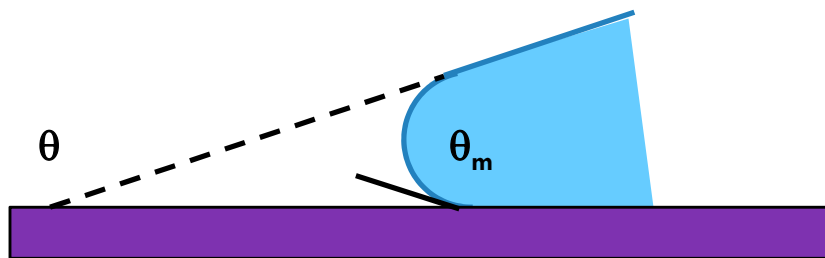
- CALCOLATO :  $\theta \approx$
- OSSERVATO :  $\theta = 103^\circ$  A 22°C



# ANGOLO DI CONTATTO MACROSCOPICO

NELLA REALTÀ ESISTONO VARI TIPI DI STRUTTURE PER LA LINEA TRIPLA S-L-G (PROFILO IPERBOLICO), DOVUTE ALLE INTERAZIONI A CORTO RAGGIO.

- EFFETTO DELLE FORZE REPULSIVE DI VAN DER WAALS
- EFFETTO DELLE FORZE ATTRATTIVE

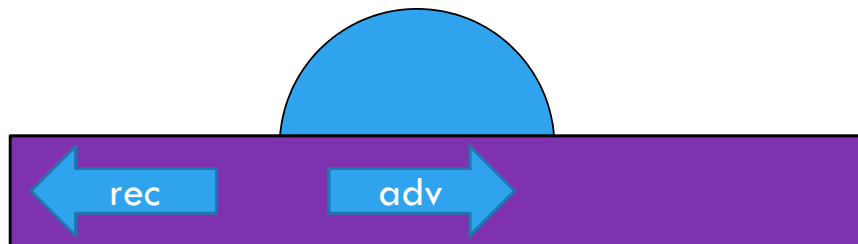


# ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

È LO STRATO SUPERIORE DEL SOLIDO A DETERMINARE LA CARATTERISTICA DI BAGNABILITÀ DI UN LIQUIDO, E NON LA SUA COMPOSIZIONE DI BULK.

LA PRESENZA DI CONTAMINANTI O DI UNA COMPOSIZIONE SUPERFICIALE VARIABILE PUÒ INFLUENZARE NOTEVOLMENTE L'ANGOLO DI CONTATTO.

L'ANGOLO DI CONTATTO, ESSENDO UNA GRANDEZZA TERMODINAMICA, DOVREBBE ESSERE UNICAMENTE DEFINITO INVECE, SI TROVA SPESSO CHE QUANDO UN'INTERFACCIA S-L AVANZA LUNGO UNA SUPERFICIE, L'ANGOLO DI CONTATTO DI AVANZAMENTO (“ADVANCING”) ( $\theta_a$ ) È MAGGIORE DELL'ANGOLO DI CONTATTO DI RITIRO (“RECEDING”) ( $\theta_r$ ).



# ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

L'INTERFACCIA NON SEGUE IL CAMMINO ORIGINARIO QUANDO RETROCEDE.

SI DEFINISCE L'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO PARI A:

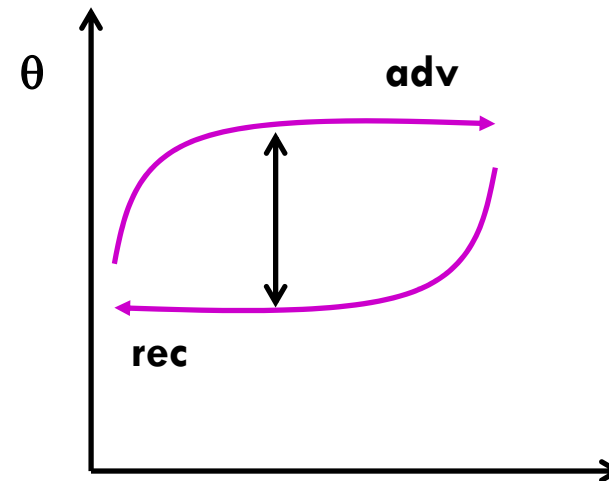
$$H = \theta_a - \theta_r$$

H DIPENDE DALL'ISTERESI DELL'ENERGIA DI ADESIONE TRA DUE FASI (DOVE ALMENO UNA DELLE DUE FASI È UN SOLIDO).

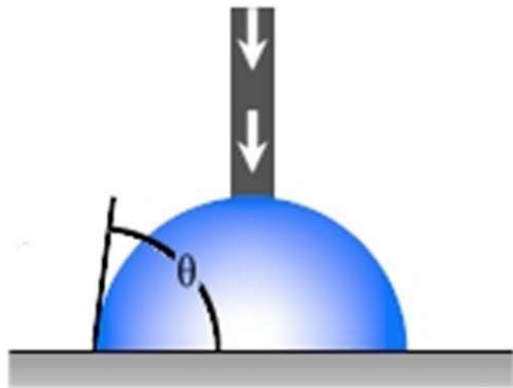
IL PROCESSO IMPLICA **DISSIPAZIONE DI ENERGIA**.

PROCESSO NON-REVERSIBILE.

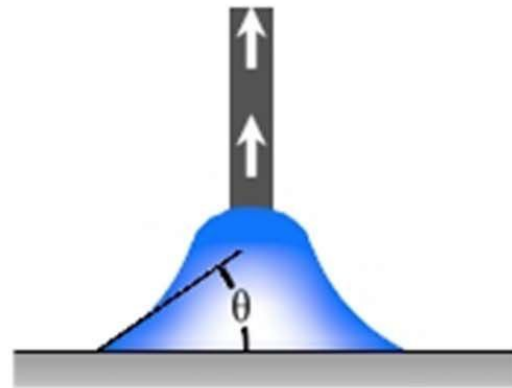
advancing contact angle  $\theta_A$  > receding contact angle  $\theta_R$



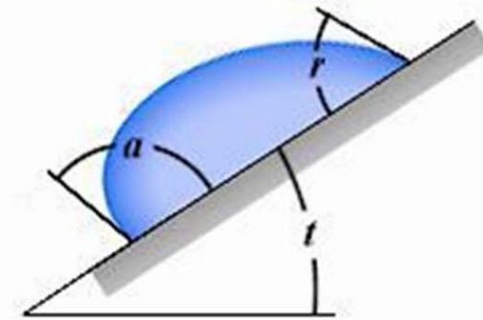
# ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO



advancing angle



receding angle



advancing and receding contact angles captured by tilting base method

# RUGOSITÀ SUPERFICIALE

- **DISOMOGENEITÀ CHIMICA** DELLA SUPERFICIE
- **SOSTANZE** DISCIOLTE SPESSO **ADSORBONO** SULLA LINEA DI CONTATTO DELLE TRE FASI. L'AVANZARE O IL RETROCEDERE DEL LIQUIDO È OSTACOLATO DALLE SOSTANZE DEPOSITATE. L'ADSORBIMENTO E IL DESORBIMENTO DI MOLECOLE LIQUIDE ALL'INTERFACCIA SONO ACCOMPAGNATI DA DISSIPAZIONE DI ENERGIA

# CAUSE DELL'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

## 1. ASSENZA DI EQUILIBRIO MECCANICO: EFFETTO DELLA RUGOSITÀ SUPERFICIALE

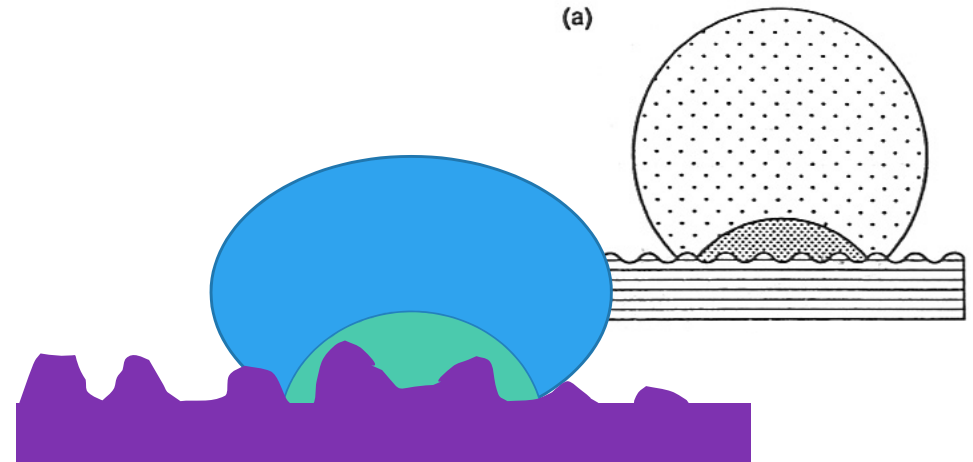
SUPERFICIE MICROSCOPICAMENTE RUGOSA. LE DUE GOCCE DI LIQUIDO HANNO ANGOLI DI CONTATTO (MISURATI) MACROSCOPICI MOLTO DIVERSI SEBBENE L'ANGOLO DI CONTATTO MICROSCOPICO È  $90^\circ$  IN ENTRAMBI I CASI (EQ. DI WENZEL)

ANGOLO OSSERVATO (WENZEL)  $\theta_{\text{oss}}$

$$\cos \theta_{\text{oss}} = r \cdot \cos \theta_{\text{th}}$$

$r$  = RUGOSITÀ MEDIA DELLA SUPERFICIE

$\theta_{\text{th}}$  ANGOLO TERMODINAMICO (YOUNG)





# CAUSE DELL'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

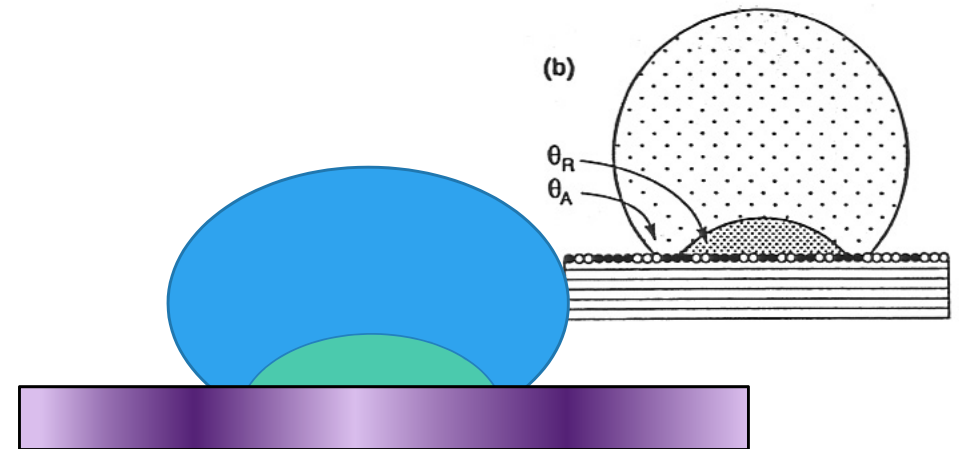
## 2. ASSENZA DI EQUILIBRIO CHIMICO: EFFETTO DELLA ETEROGENEITÀ CHIMICA

SUPERFICIE PIATTA MA CHIMICAMENTE ETEROGENEA: GOCCE CON DIVERSO ANGOLO DI CONTATTO MACROSCOPICO PERCHÈ L'ENERGIA DI ADESIONE  $w$  È DIVERSA IN PUNTI DIVERSI.

### EQUAZIONE DI CASSIE-BAXTER

$$\cos \theta_c = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2$$

- $\theta_1, \theta_2$  ANGOLO DI CONTATTO SULLA REGIONE 1,2
- $\theta_c$  ANGOLO OSSERVATO (CASSIE)
- $x_1, x_2$  RICOPRIMENTO SUPERFICIALE DI 1,2

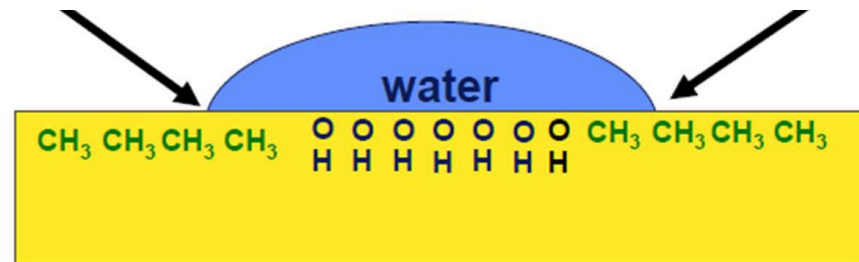
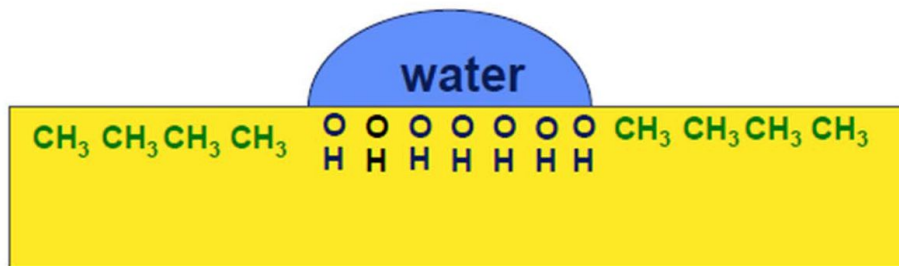


# CAUSE DELL'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

CONSIDERIAMO UNA SUPERFICIE CON ZONE ADIACENTI CON CARATTERISTICHE OPPOSTE (ESEMPIO: TIOLI MISTI, METILE-OSSIDRILE TERMINALI, SU ORO)

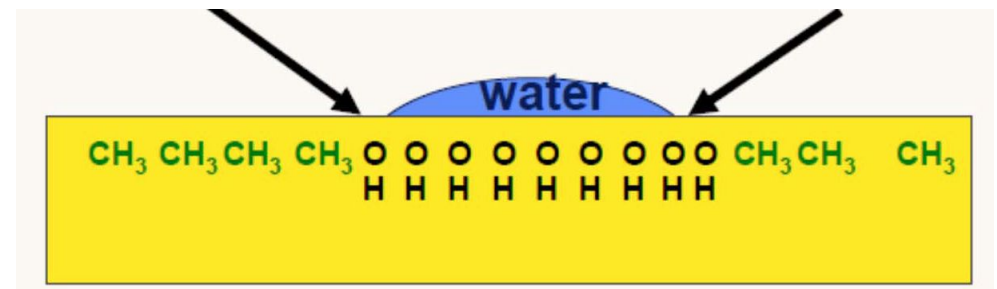
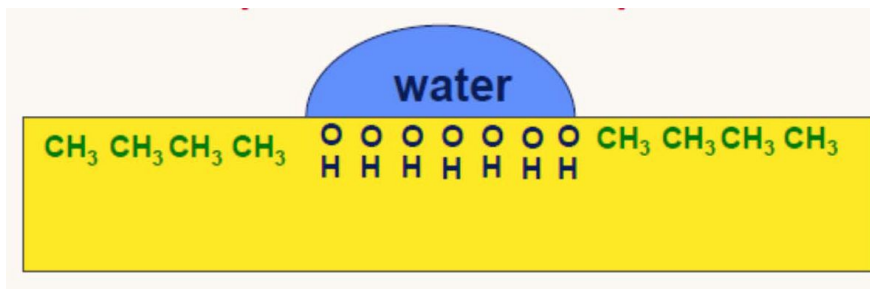
GLI ANGOLI DI CONTATTO SENTONO LA PORZIONE IDROFILICA/IDROFOBICA DELLA SUPERFICIE.

SE AGGIUNGIAMO ACQUA ( $\theta_a$ ) ALLA GOCCIA QUESTA **AUMENTA L'ANGOLO DI CONTATTO** PERCHÉ "VEDE" LA PARTE IDROFOBICA DELLA SUPERFICIE.



# CAUSE DELL'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

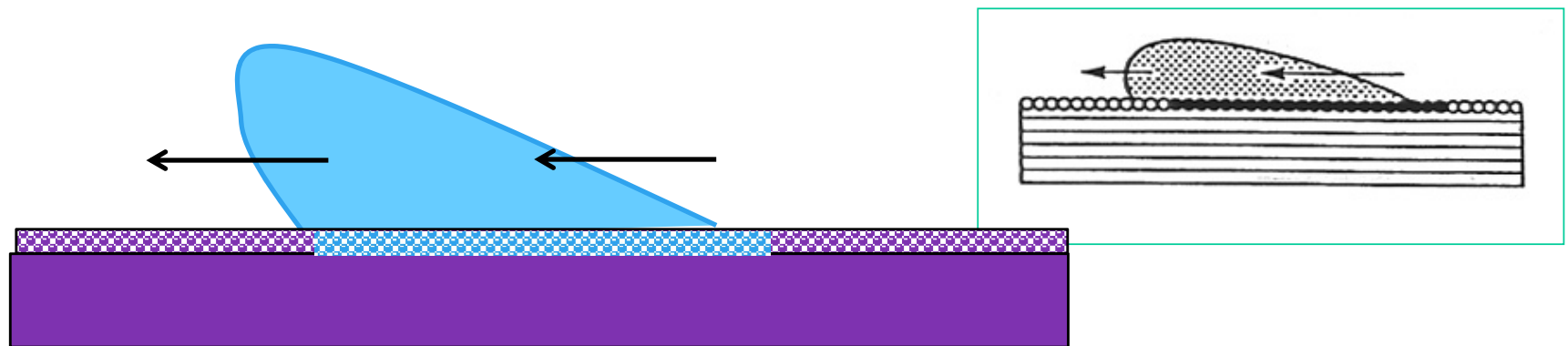
SE TOGLIAMO ACQUA ALLA GOCCIA QUESTA «RETROCEDE», DIMINUENDO L'ANGOLO DI CONTATTO ( $\theta_r$ ), PERCHÉ VEDE LA PARTE IDROFILICA DELLA SUPERFICIE.



# CAUSE DELL'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

## 3. ASSENZA DI EQUILIBRIO TERMICO: EFFETTO DEI RIARRANGIAMENTI MOLECOLARI

LENTO ADSORBIMENTO DI MOLECOLE DI SOLUTO DISSOLTE NEL LIQUIDO

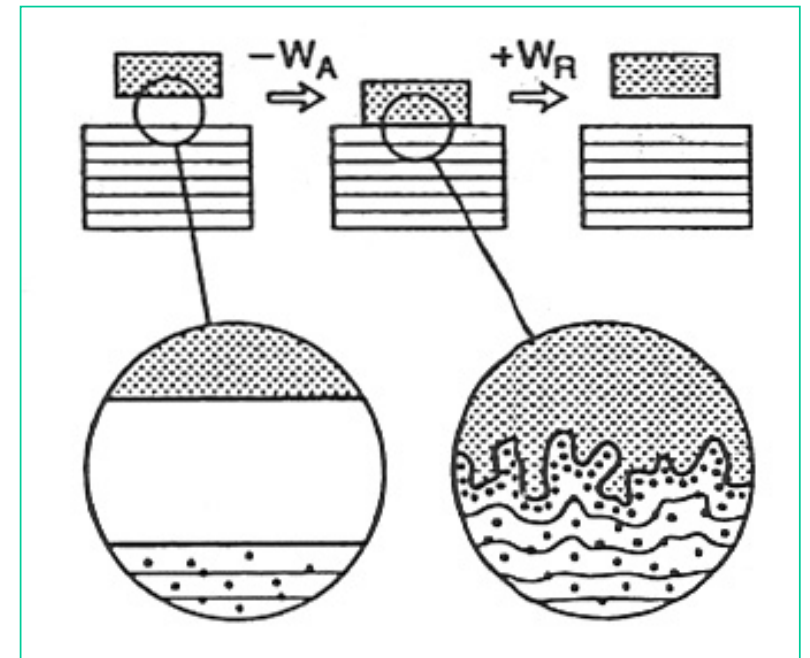


# CAUSE DELL'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

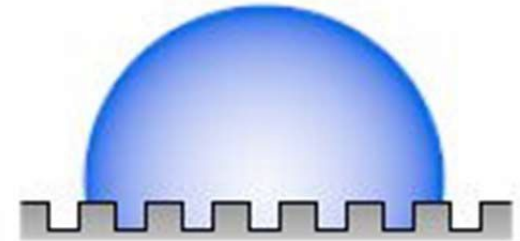
## 4. DEFORMAZIONE SUPERFICIALE

AVVIENE DISSIPAZIONE TERMODINAMICAMENTE IRREVERSIBILE DI ENERGIA.

TUTTI GLI EFFETTI DESCRITTI (A CAUSA DELL'ASSENZA DI MECCANICA, CHIMICA, EQUILIBRIO TERMICO) POSSONO PORTARE A ISTERESI ED EFFETTI DI INVECCHIAMENTO DI ANGOLI DI CONTATTO E DI ENERGIE DI ADESIONE.



# WENZEL



POICHÉ  $r$  È SEMPRE  $> 1$ , LA RUGOSITÀ SUPERFICIALE DIMINUISCE L'ANGOLO DI CONTATTO PER  $\theta < 90^\circ$ .

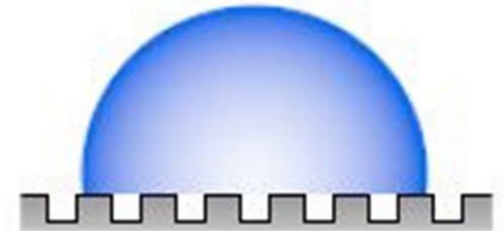
PER SUPERFICI BAGNATE SCARSAMENTE ( $\theta > 90^\circ$ ) L'ANGOLO DI CONTATTO AUMENTA CON LA RUGOSITÀ.

SECONDO WENZEL, **SUPERFICI IDROFILE DIVENTANO PIÙ IDROFILE CON L'AUMENTARE DELLA RUGOSITÀ E IDROFOBE DIVENTANO PIÙ IDROFOBE CON LA RUGOSITÀ (VALE A DIRE L'EFFETTO LOTO)**

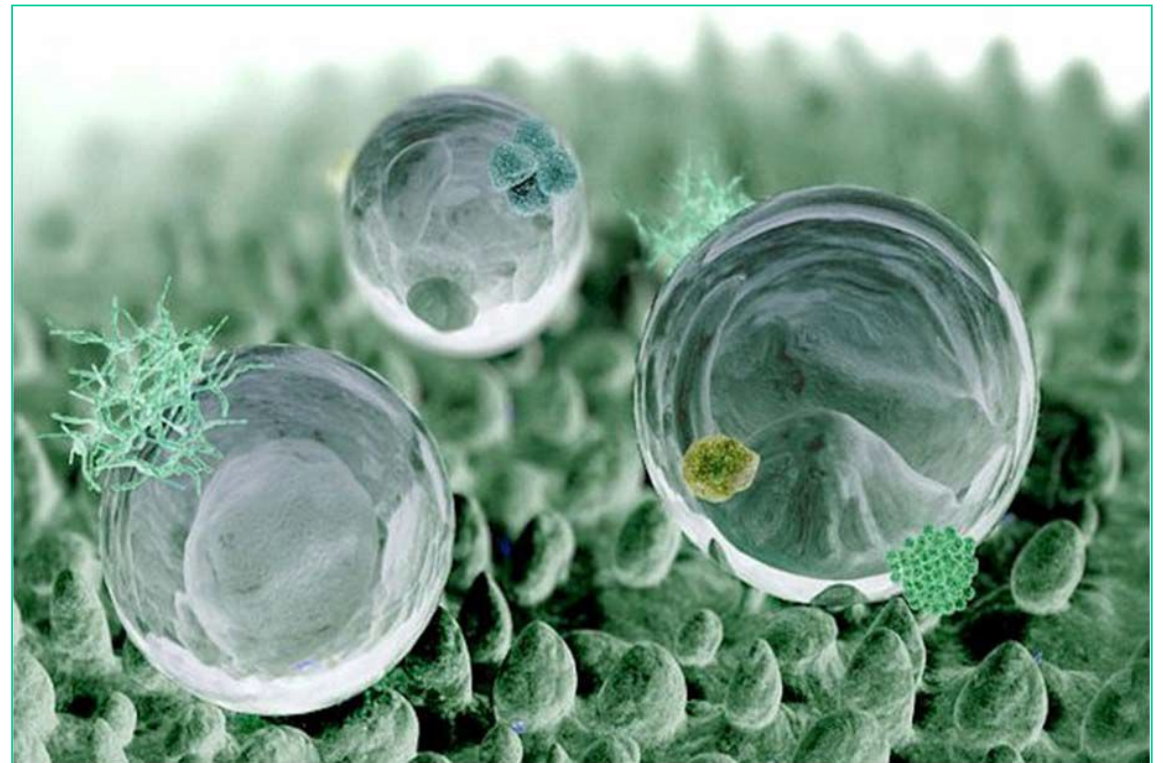


Contact angle of water $\theta'$ [deg]	114	138	155	151	153
Roughness factor $r$	1.0	1.1	1.2	2.0	3.1
Pillar height $c$ [ $\mu\text{m}$ ]	0	10	36	148	282

# CASSIE-BAXTER



NEL CASO DELLA SUPER IDROFOBICITÀ L'ANGOLO DI CONTATTO È ELEVATISSIMO ( $150^\circ \div 180^\circ$ ), MENTRE LA SUA ISTERESI SI ABBASSA DRASTICAMENTE ( $<10^\circ$ ), PERCHÉ L'ARIA INTRAPPOLATA SOTTO LA GOCCIA "OMOGENIZZA" LA SUPERFICIE DEL SOLIDO.



# DETERGENZA

L'ANGOLO DI CONTATTO STATICO VIENE SPESSO UTILIZZATO ANCHE COME MISURA INDIRETTA DELLA PULIZIA DI UNA SUPERFICIE.

LA BAGNABILITÀ RISULTA INFATTI FORTEMENTE INFLUENZATA DALLO STATO DI LEVIGATEZZA E DALLA PRESENZA DI IMPURITÀ SULLA SUPERFICIE DEL MATERIALE STESSO.

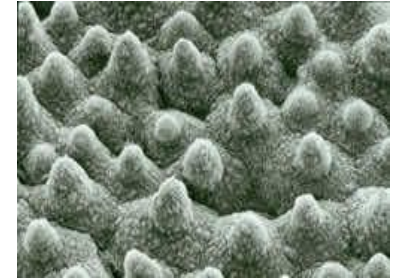
I CONTAMINANTI ORGANICI SI OPPONGONO ALLA BAGNABILITÀ PRODUCENDO SULLE SUPERFICI IDROFILE ANGOLI DI CONTATTO PIÙ ELEVATI DEL NORMALE.

IN PRESENZA DI SUPERFICI SUPER-IDROFOBICHE (ANGOLO DI CONTATTO MAGGIORE DI  $150^\circ$ ) SI PUÒ AVERE UN EFFETTO DI AUTO PULIZIA DELLE STESSE.



# IL FIORE DI LOTO

LE FOGLIE E I PETALI HANNO LA PROPRIETÀ DI AUTOPULIRSI.



DOTATE DI ELEVATA IDROREPELLENZA, ESSE RIESCONO A MANTENERSI PULITE E ASCIUTTE GRAZIE ALLA MICRORUVIDITÀ A LIVELLO NANOMETRICO DELLA FOGLIA CHE NON CONSENTE ALLE PARTICELLE SOLIDE DI DEPOSITARSI MENTRE CONSENTONO ALLA GOCCIA DI SCIVOLAR VIA VELOCEMENTE PORTANDOLE CON SÉ.

# EFFETTO LOTO

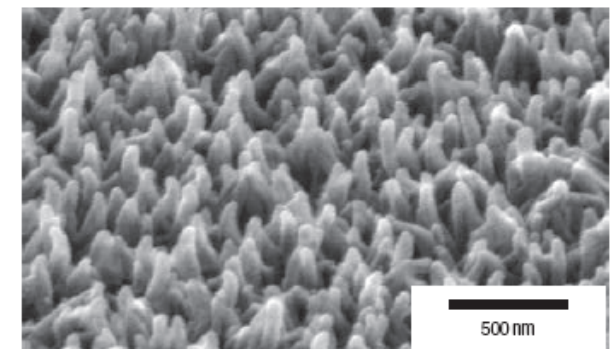
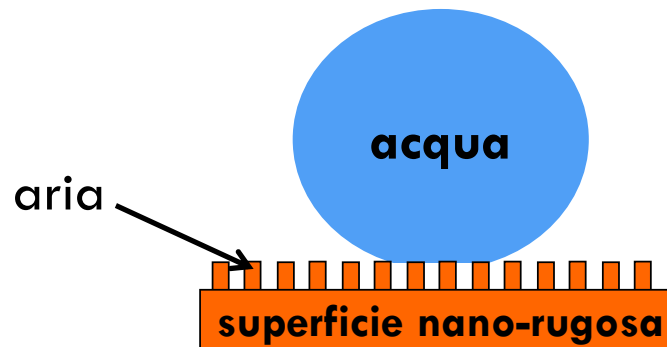
EFFETTI IN GIOCO:

## **POLARITÀ:**

- GLI OPPOSTI SI RESPINGONO
- POLARE VS. NONPOLARE (OLIO E ACQUA)

## **NANO-RUGOSITÀ:**

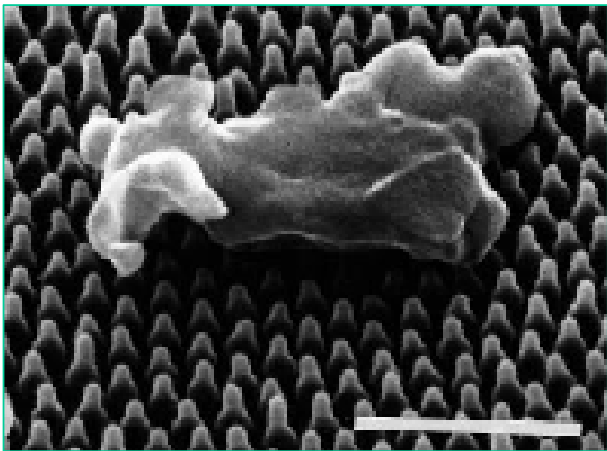
- “CODE” IDROFOBICHE
- ARIA INTRAPPOLATA



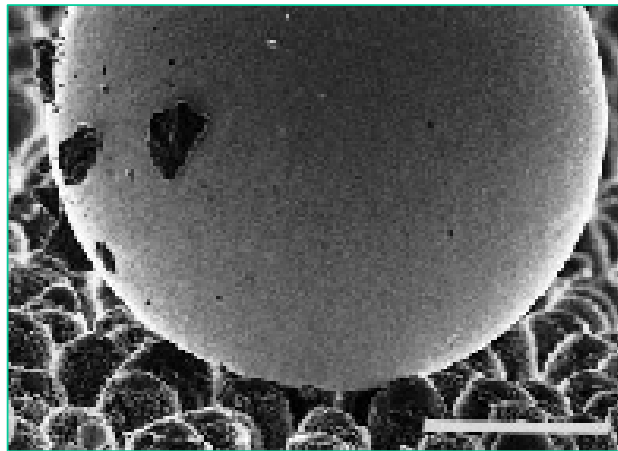
# EFFETTO LOTO

SIA I CONTAMINANTI CHE L'ACQUA HANNO UNA SUPERFICIE DI CONTATTO CON LE FOGLIE MINIMIZZATA.

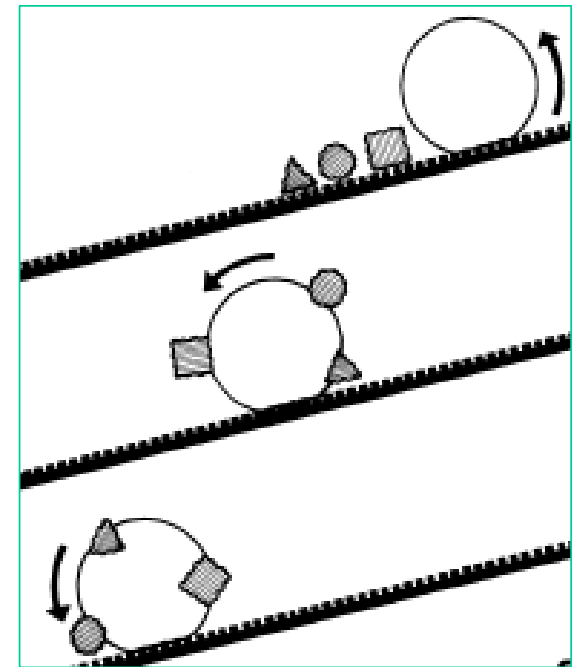
L'ACQUA ROTOLA LUNGO LA SUPERFICIE PORTANDOSI VIA I CONTAMINANTI.



1  $\mu\text{m}$

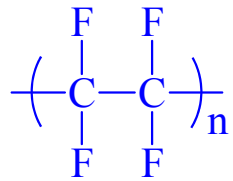


50  $\mu\text{m}$

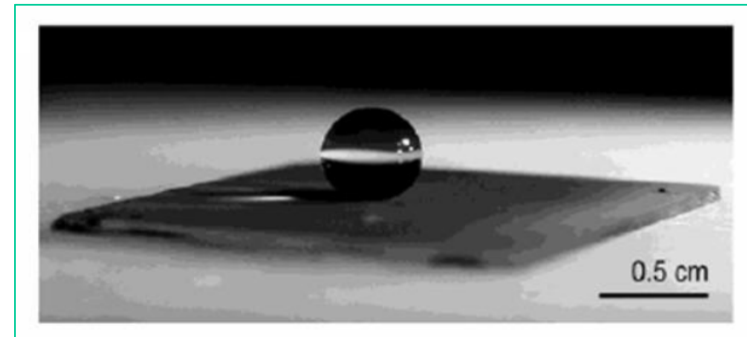
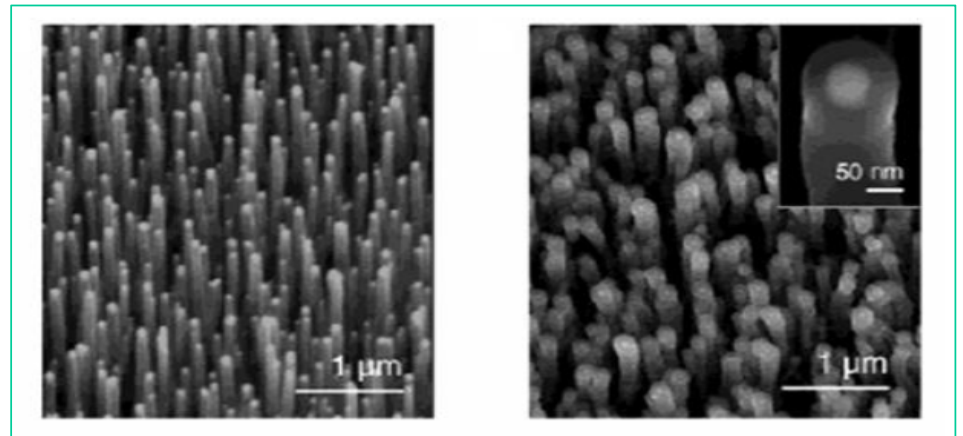


# APPLICAZIONI TECNOLOGICHE EFFETTO LOTO

PTFE A RUGOSITÀ CONTROLLATA

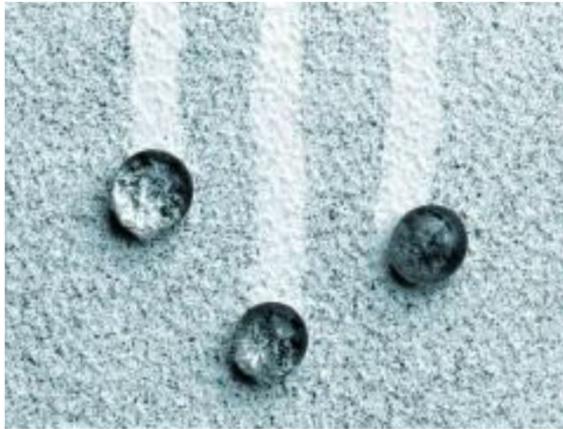


poly(tetrafluoroethylene) PTFE  $\gamma = 21.0 \text{ mJ/m}^2$



# APPLICAZIONI TECNOLOGICHE EFFETTO LOTO

## VERNICE PER ESTERNI



## VETRO ANTI GOCCIA



# EFFETTO PETALO

IL TERMINE "**EFFETTO PETALO**" SI RIFERISCE ALLA FORMA SFERICA CHE ASSUME UNA GOCCIA D'ACQUA SULLA SUPERFICIE DI UN PETALO DI ROSA, IN CUI **LA GOCCIA NON PUÒ ROTOLARE VIA** ANCHE SE IL PETALO È CAPOVOLTO. LE GOCCE D'ACQUA MANTENGONO LA LORO FORMA SFERICA DOVUTA ALLA SUPERIDROFOBICITÀ DEL PETALO (ANGOLO DI CONTATTO DI CIRCA  $152,4^\circ$ ), MA NON POSSONO ROTOLARE VIA PERCHÉ LA SUPERFICIE DEL PETALO HA UNA ELEVATA FORZA ADESIVA CON ACQUA.



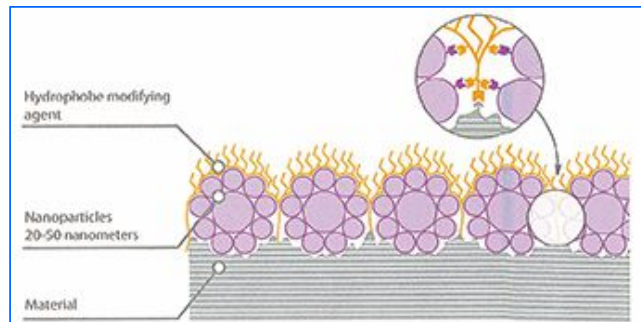
**Effetto petalo**

**Effetto loto**

# EFFETTO LOTO vs EFFETTO PETALO

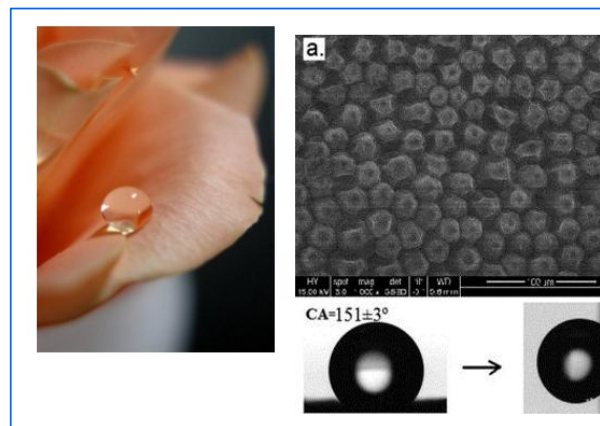
## EFFETTO LOTO

- ELEVATA RUGOSITÀ (ARIA INTRAPPOLATA)
- BASSA ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO
- BASSA FORZA ADESIONE ACQUA-FOGLIA
- LA GOCCIA D'ACQUA ROTOLA VIA



## EFFETTO PETALO

- RUGOSITÀ MINORE (LIQUIDO BAGNA SCANALATURE AMPIE, MA NON QUELLE PICCOLE)
- ELEVATA FORZA ADESIONE ACQUA-PETALO
- LA GOCCIA D'ACQUA NON ROTOLA VIA ANCHE SE INCLINO O CAPOVOLGO IL PETALO



Gocce depositate su petali di rosa mostrano un elevatissimo angolo di contatto ma una altrettanto elevata adesione.

# LA STRATEGIA DEL GECO

CURIOSO ESEMPIO DI BIONANOTECNOLOGIA È IL MECCANISMO DELLE ZAMPETTE DEL GECO.

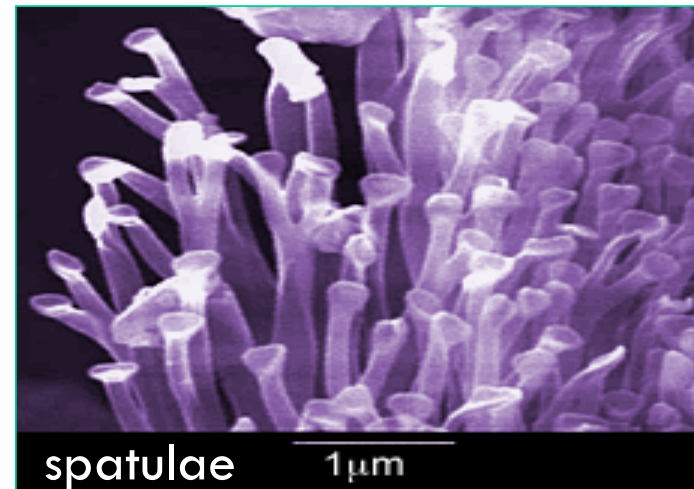
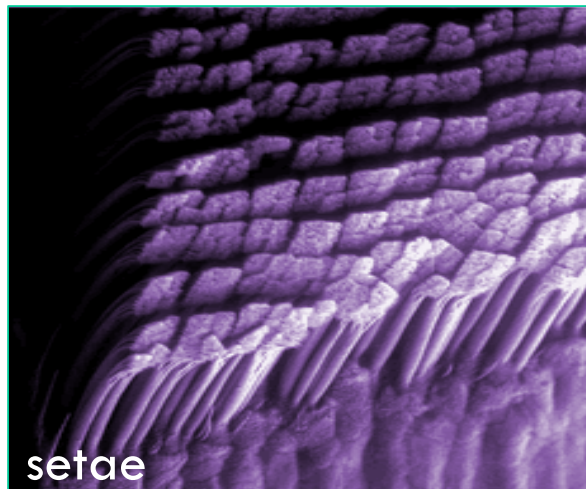
SI ATTACCANO DOVUNQUE IN QUANTO PRESENTANO DEI PELI DI DIMENSIONI NANOMETRICHE.





# LA ZAMPA DEL GECO

E' RICOPERTA DI **SOTTILISSIME SETOLE** (*SETAE*) GRANDI CIRCA 100 MILIONESIMI DI METRO, OGNUNA DELLE QUALI TERMINA CON UNA SERIE DI 1000 **CUSCINETTI** (*SPATULAE*) IL CUI DIAMETRO È DI QUALCHE NANOMETRO.



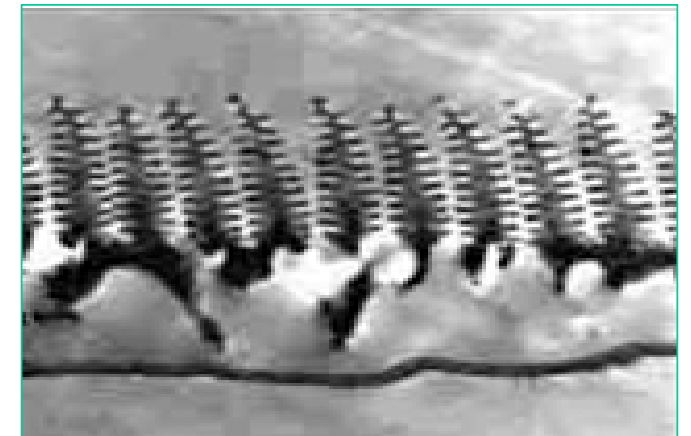
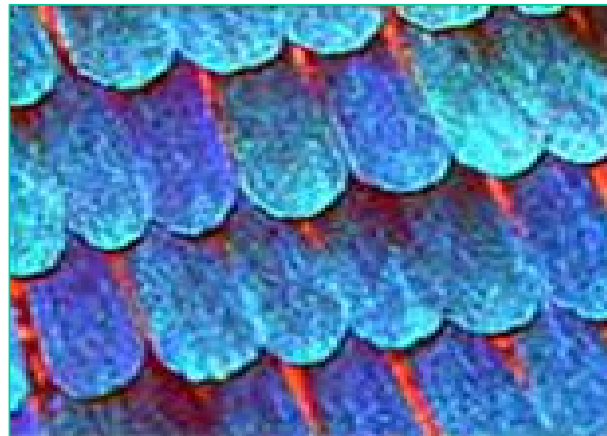
Queste protuberanze sottilissime sono in grado di penetrare nelle asperità e nelle fessure permettendo al gecko di entrare in contatto intimo con la superficie su cui si arrampica: cioè **la superficie reale di contatto è enorme.**

# LE ALI DELLA FARFALLA

LA FARFALLA HA ALI TALMENTE DELICATE CHE ANCHE SOLO QUALCHE GRANELLO DI POLVERE O UN PO' DI UMIDITÀ NE APPESANTIREBBERO IL VOLO.

AD OGNI MODO, LA FARFALLA HA SEMPRE LE ALI PULITE E ASCIUTTE. QUAL È IL SUO SEGRETO?

SE TOCCHIAMO LE ALI DI UNA **FARFALLA MORPHO**, SULLE NOSTRE DITA RIMANE UNA POLVERINA COLORATA; INGRANDENDO QUEST'ULTIMA FINO A LIVELLO NANOMETRICO NOTIAMO CHE È FORMATA DA UNA SERIE DI STRUTTURE SIMILI AD ALBERELLI DI NATALE.





ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](http://ScienceDirect)

## Progress in Materials Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/pmatsci](http://www.elsevier.com/locate/pmatsci)



### Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces

Lin Yao<sup>a,b</sup>, Junhui He<sup>a,\*</sup>

