

MATERIALI CON BAGNABILITÀ CONTROLLATA. UN'ISPIRAZIONE DALLA NATURA

SILVIA ARDIZZONE (*) e DANIELA MERONI (*)

Nota presentata dal m.e. S. Maiorana
(Adunanza del 22 marzo 2018)

SUNTO. – Lo studio della “bagnabilità” di superfici solide da parte di liquidi è un campo affascinante e in continua evoluzione. In funzione della natura delle interazioni che si verificano al contatto solido/liquido, il liquido potrà ricoprire tutta la superficie con un film sottile (come nel caso di acqua su una superficie idrofila) o rimanere raccolto in gocce (come ad esempio per le gocce di acqua su una superficie polimerica). Nel primo caso prevalgono le forze adesive, nel secondo caso quelle coesive. I materiali di origine naturale mostrano caratteristiche di bagnabilità controllate ed, in alcuni casi, estreme: ad esempio, alcuni tipi di foglie e insetti sono superidrorepellenti. Traendo spunto da ciò che la natura crea in modo esemplare, questi effetti possono essere riprodotti sperimentalmente in laboratorio, al fine di modulare le caratteristiche di bagnabilità in funzione dello specifico interesse applicativo. I risvolti applicativi di questi aspetti sono numerosissimi e vanno dai biomateriali ai tessuti antimacchia, da sistemi antiappannamento a sistemi per la protezione del patrimonio culturale.

ABSTRACT. – The wettability of solid surfaces is the result of the balance between adhesive and cohesive forces. When adhesive forces at the solid/liquid interface prevail over the cohesive forces in the liquid, the drops will spread over the solid leading to a good wetting as in the case of water over an hydrophilic surface. When instead the adhesive forces are weak, the liquid will not wet the surface remaining in droplets, as water on a polymer. Natural materials exhibit tailored wetting behavior: for instance, certain leaves and insects present superhydrophobic properties. By mimicking what nature creates in an exemplary way, the wetting properties of systems can be tailored experimentally to obtain materials with great applicative impact. The possible applications of such phe-

(*) Università di Milano, Dipartimento di Chimica, Milano, Italy.
E-mail: silvia.ardizzone@unimi.it

nomena are very numerous and span from biomaterials to antistain materials, from antifog surfaces to systems for the protection of cultural heritage.

1. INTRODUZIONE

La bagnabilità di una superficie solida da parte di un liquido è il risultato del bilancio tra le forze di adesione al contatto solido/liquido e le forze di coesione operanti nel liquido. Quando un liquido bagna una superficie solida prevalgono le componenti adesive ed il liquido si spande sul solido in modo da estendere la superficie di contatto: la superficie solida viene ricoperta da un film liquido, come nel caso di acqua su una superficie idrofila. Al contrario se le interazioni al contatto solido/liquido non sono tali da far prevalere la componente adesiva il liquido rimane raccolto in gocce riducendo al meglio l'estensione del contatto interfasale.

La possibilità di controllare le caratteristiche di bagnabilità di una superficie ha innumerevoli risvolti applicativi che vanno dalla protezione dei beni culturali lapidei, allo sviluppo di materiali smart autopulenti, antimacchia, antiappannamento o alla creazione di coatings protettivi contro la corrosione o il fouling nautico. I biomateriali offrono numerosi esempi di come il controllo delle caratteristiche di idrofilicità/idrofobicità possa determinare il successo della procedura adottata. L'adesione batterica e la sua proliferazione su una superficie dipende da molti fattori quali, la carica e la morfologia della superficie, il pH, la forza ionica ma primariamente dalle caratteristiche di bagnabilità del materiale adottato.^{1,2} Superfici idrofile tendono a sfavorire l'adesione e la crescita batterica anche a seguito della presenza di strati strutturati di acqua chemi- e fisisorbita che contrastano il contatto diretto tra i batteri e la superficie. D'altra parte, in situazioni cliniche diverse è opportuno prevenire fenomeni di adesione di proteine e cellule, come nel caso, ad esempio, di stent vascolari o barriere peritoneali; la superficie del materiale deve presentare, in questo caso, caratteristiche di elevata idrofobicità e bassissima adesione.^{3,4}

2. ANGOLO DI CONTATTO

La bagnabilità di un solido viene definita sulla base del valore dell'*angolo di contatto*, θ , cioè l'angolo descritto dalla superficie del solido e dalla linea tangente al profilo della goccia nel punto di contatto con

la superficie. Il valore dell'angolo di contatto è il risultato del bilancio delle tre tensioni superficiali che agiscono sulla linea del contatto. Viene conseguentemente definito dall'equazione di Young:⁵

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta$$

dove γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} sono, rispettivamente, le tensioni superficiali all'interfase solido/vapore, solido/liquido e liquido/vapore.

Una superficie idrofila reca gruppi polari, come ad esempio gruppi OH o gruppi carbossilici, che promuovono interazioni con le molecole d'acqua (legami di idrogeno, interazioni elettrostatiche, ecc.). Le forze attrattive prevalgono, l'angolo di contatto è basso (minore di 90° , Fig. 1a).

Una superficie idrofoba non presenta gruppi polari (come un polimero, ad esempio). Al contatto con una goccia d'acqua si instaurano solo interazioni blande dovute alla forze di dispersione tipo London. La componente adesiva è bassa, l'angolo di contatto è elevato (maggiore di 90° , Fig. 1b).

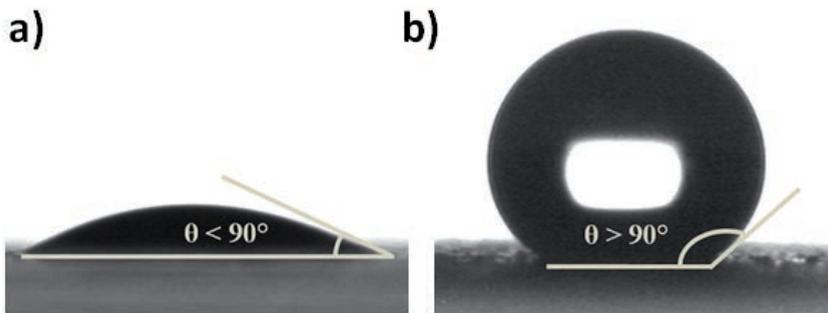


Fig. 1. a) Superficie idrofila ($\theta < 90^\circ$); b) Superficie idrofoba ($\theta > 90^\circ$).

3. SUPERFICI SUPERIDROFOBICHE

Negli ultimi decenni molta parte della ricerca relativa al controllo delle caratteristiche di bagnabilità di solidi è stata dedicata allo sviluppo di superfici superidrofobiche. Una superficie viene definita superidrofobica quando gli angoli di contatto di acqua sono maggiori di 150° e l'adesione tra le gocce di liquido e la superficie è molto bassa. La superidrofobicità è il risultato della combinazione delle caratteristiche idrofobiche del materiale con specifici aspetti morfologici della superficie.⁶

Molti materiali naturali raggiungono condizioni di superidrofobi-

cità a temperatura ambiente. Il piumaggio delle anatre e gli arti dei gerridi (pond skaters) presentano elevata idrofobicità con angoli di contatto intorno a 150-170°. In più l'adesione è molto bassa e questo contribuisce a rendere le gocce d'acqua molto mobili. In modo del tutto analogo più di 200 tipi di piante presentano comportamento superidrofobico; la più famosa è senz'altro il loto, le cui foglie non trattengono le gocce di pioggia. Dato che le gocce di pioggia portano con sé, rotolando via, la polvere depositata sulle foglie si dice spesso che questi materiali sono autopulenti, o che presentano il cosiddetto "effetto foglia di loto". Osservando questi diversi tipi di materiali naturali al microscopio elettronico si può osservare la presenza di microstrutture, in una scala di circa 10 nm. Si possono apprezzare forme differenti: rilievi (come nel caso del loto e di molte altre piante), punte/aculei (nel caso dei gerridi) o microfibre (nel caso di alcune piante). In più si è spesso osservata la presenza anche di strutture superficiali in una scala ancora più piccola, di taglia nanometrica.⁷

A fronte delle numerose applicazioni connesse con l'uso di superfici superidrofobiche, per impieghi nei campi più disparati dalla corrosione⁸ all'energetica,⁹ dalla microfluidica¹⁰ alla foto-fisica,¹¹ sistemi biomimetici sono stati sviluppati combinando le caratteristiche idrofobiche con l'introduzione di rugosità superficiale controllata. Molti possono essere gli approcci per ottenere una superficie superidrofobica. Li *et al.*,¹² ad esempio, riportano la crescita tramite pirolisi di nano tubi di carbonio, allineati e densamente impaccati, successivamente trattati con fluoroalchilsilani. In molti casi i percorsi sintetici per ottenere questi sistemi sono complessi e richiedono più stadi sintetici: trattamenti laser abbinati ad etching chimico¹⁰, tecnologia del grafene promossa da trattamenti laser,⁹ o elettrodeposizione completata da trattamenti idrofobizzanti.⁸ Nel nostro gruppo abbiamo sviluppato una procedura sintetica molto semplice utilizzando sistemi ibridi basati su ossidi.¹³ La metodica si basa sulla funzionalizzazione diretta tramite diversi alchilsilani, sia fluorurati sia non-fluorurati, di nanoparticelle di biossido di titanio preparate in laboratorio tramite metodo sol-gel. Le particelle di biossido di titanio forniscono una rugosità multiscale, anche a seguito di fenomeni di aggregazione, che congiuntamente con l'idrofobicità introdotta dagli alchilsilani producono caratteristiche di superidrofobicità e/o oleofobicità. Questi sistemi presentano eccellenti proprietà antimacchia come osservabile dalla *Fig. 2a*: tutta la superficie del vetrino mostrato in figura è ricoperta con polvere di titania, ma solo metà di essa è stata funzionalizzata con alchilsilani; quest'ultima mostra caratteristiche antimacchia quando del vino è versato sul vetrino, mentre la superficie ricoperta da solo

biossido di titanio si impregna di liquido a causa del comportamento nativo idrofilico dell'ossido. Inoltre l'utilizzo del biossido di titanio permette, grazie alle sue caratteristiche di semiconduttore, di progettare superfici con zone di idrofilicità/idrofobicità controllata, tramite litografia fotocatalitica:¹⁴ la superficie ricoperta con biossido di titanio superidrofobico viene irraggiata con luce UV attraverso una maschera; nelle zone irraggiate, le catene alchiliche dell'alchilsilano vengono degradate fotocataliticamente, ripristinando l'idrofilicità nativa dell'ossido, mentre nelle zone coperte dalla maschera viene preservata l'idrorepellenza (*Fig. 2b*). Questa possibilità è molto interessante dato che la localizzazione controllata di isole idrofile e idrofobiche può essere rilevante per numerose proprietà chimico fisiche di un sistema quali, ad esempio il trasporto contemporaneo di elettroliti e bolle di gas in sistemi complessi di flusso.^{15,16}

Oltre ai sistemi superidrofobici la natura ci offre anche esempi di condizioni di bagnabilità estreme quali la completa non-bagnabilità, $\theta = 180^\circ$. L'effetto Leidenfrost, ad esempio, si verifica quando vengano depositate gocce di acqua su supporti molto caldi (generalmente $T > 200^\circ\text{C}$, molto al di sopra della temperatura di ebollizione). In questo caso le gocce non solo non bagnano la superficie ma sfuggono molto rapidamente. Di fatto la goccia non contatta mai il solido, perché un film di vapore si forma tra il solido ed il liquido e fa lievitare le gocce. Anche nel caso dei marmi liquidi, gocce di acqua ricoperti da nanomicro particelle idrofobiche, si riproduce un fenomeno naturale, che è quello creato dalla melata prodotta da molti insetti. Anche in questo caso si possono raggiungere condizioni di completa non bagnabilità.

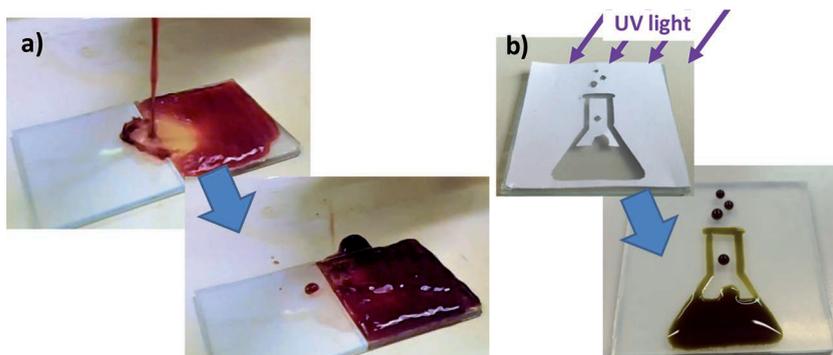


Fig. 2. Applicazioni di film superidrofobici a base di biossido di titanio: a) superfici anti-macchia e b) litografia foto catalitica.

4. SUPERIDROFILICITÀ

All'estremo opposto rispetto ai sistemi superidrofobici troviamo le superfici superidrofile. In questi sistemi, le gocce di acqua si spandono sulla superficie creando un sottile film continuo con angolo di contatto prossimo a zero. Anche in questo caso le applicazioni sono numerose si pensi a maschere o visiere di caschi nei quali l'umidità o l'acqua non formano gocce ma si spandono completamente mantenendo intatta la trasparenza.

Nel nostro gruppo abbiamo sviluppato film trasparenti superidrofili¹⁷ sfruttando l'attività fotocatalitica del biossido di titanio. Gli strati di TiO_2 vengono ottenuti tramite deposizione elettrochimicamente assistita da un sol di titania. Le caratteristiche di semiconduzione del biossido di titanio promuovono una transizione fotoindotta da valori di idrofilicità intermedia (θ circa 30°) alla superidrofilicità. Il meccanismo alla base della superidrofilicità foto indotta è stato proposto per la prima volta da Fujishima *et al.*¹⁸ ed è stato attribuito alla formazione di gruppi OH superficiali che seguono la creazione di vacanze di ossigeno alla superficie del semiconduttore per effetto dell'irraggiamento. In Fig. 3 si può apprezzare come film, sottoposti ad irraggiamento, mostrino caratteristiche spiccate antiappannamento mantenendo una trasparenza ottimale.

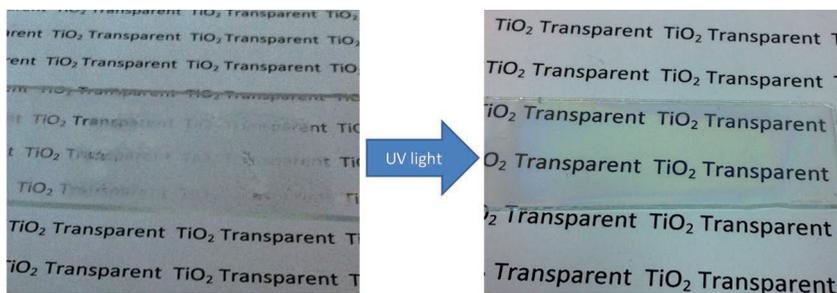


Fig. 3. Proprietà antiappannamento dei film di biossido di titanio irraggiati con luce UV.

CONCLUSIONI

La modulazione della bagnabilità delle superfici ha notevole interesse applicativo, anche a causa della sua correlazione con le proprietà di adesione. La ricerca in questo ambito ha tratto ampia ispirazione dai

materiali di origine animale e vegetale, i quali hanno permesso di comprendere i meccanismi alla base della bagnabilità delle superfici e di identificare le caratteristiche fondamentali per costruire superfici a bagnabilità controllata. In particolare, lo studio dei materiali naturali ha permesso di identificare la sinergia tra aspetti morfologici e composizionali per lo sviluppo di superfici dotate di bassissima bagnabilità e adesione. Traendo ispirazione dalla natura, i ricercatori hanno così sviluppato diversi materiali con caratteristiche di superidropellenza, anche caratterizzate da bagnabilità anisotropa. Negli ultimi decenni, sono stati inoltre creati materiali che non hanno paralleli in natura, come le superfici superomnifobiche, superfici superidrofobiche costituite unicamente da materiali idrofilici e materiali smart con caratteristiche di bagnabilità alterate da stimoli esterni, quali la luce. Le sfide che rimangono da affrontare riguardano principalmente la durevolezza di questi materiali, per renderli resistenti alle sollecitazioni legate all'usura ed alle condizioni ambientali sfavorevoli.

BIBLIOGRAFIA

1. F. El-Taboni, E. Caseley, M. Katsikogianni, L. Swanson, T. Swift, M.E. Romero-González, *Fluorescence Spectroscopy Analysis of the Bacteria-Mineral Interface: Adsorption of Lipopolysaccharides to Silica and Alumina*, **Langmuir**, 2020, 36, 1623-1632.
2. W. Zhang, J.X. Li, R.C. Tang, A.D.Zhai, *Hydrophilic and antibacterial surface functionalization of polyamide fabric by coating with polylysine biomolecule*, **Progr. Org. Coating**, 2020, 142, 105571.
3. P. Wan, J. Wu, L. Tan, B. Zhang, K. Yang, *Research on super-hydrophobic surfaces of biodegradable magnesium alloys used for vascular stents*, **Mater. Sci. Eng.**, 2013, C33, 2885-2890.
4. Y. Mao, F. Wang, Y. Li, R. Guidoin, L. Wang, F. Wang, *Facile fabrication of potent superhydrophobic surface on physical barriers with enhanced anti-adhesion efficiency*, **Appl. Surf. Sci.**, 2020, 517, 146104-146114.
5. T. Young, *An Essay on the Cohesion of Fluids*, **Phil. Trans. R. Soc. London** 1805, 95, 65-87.
6. M. Callies, D. Querè, *On water repellency*, **Soft Matter**, 2005, 1, 55-61.
7. D. Querè, *Wetting and Roughness*, **Annu. Rev. Mater. Res.**, 2008, 38, 71-99.
8. Z. Yu, C. Zhou, R. Liu, Q. Zhang, J. Gong, D. Tao, Z. Ji, *Fabrication of Superhydrophobic Surface with Enhanced Corrosion Resistance on H62 brass Substrate*, **Colloids Surfaces A**, 2020, 589, 124475.
9. X. Li, C. Jiang, F. Zhao, Y. Shao, Y. Ying, J. Ping, *A self-charging device with bionic self-cleaning interface for energy harvesting*, **Nano Energy**, 2020, 73, 104738- 104747

10. H. Gao, Y. Liu, G. Wang, S. Li, Z. Han, L. Ren, *Biomimetic Metal Surfaces Inspired By Lotus And Reed Leaves for Manipulation of Microdroplets or Fluids*, **Appl. Surf. Sci.**, 2020, 519, 146052-146063.
11. D. A. Loy, B. Mather, A. R. Straumanis, C. Baugher, D. A. Schneider, A. Sanchez, K. J. Shea, *Effect of pH on the Gelation Time of Hexylene-Bridged Polysilsesquioxanes*, **Chem. Mater.** 2004, 16, 2041–2043
12. H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Lin, Q. Li, L. Jiang, D. Zhu, *Super “ Amphiphobic” Aligned Carbon Nanotube Films*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 2001, 40, 1743,
13. F. Milanese, G. Cappelletti, R. Annunziata, C. L. Bianchi, D. Meroni, S. Ardizzone, *Siloxane-TiO₂ Hybrid Nanocomposites. The Structure of the Hydrophobic Layer*, **J. Phys. Chem. C**, 2010, 114, 8287-8293.
14. G. Soliveri, R. Annunziata, S. Ardizzone, G. Cappelletti, D. Meroni, *Multiscale rough TiO₂ films with patterned hydrophobic/oleophobic features*, **J. Phys. Chem. C**, 2012, 116, 26405–26413
15. Y. Shi, S. Cheng, S. Quan, *Fractal-Based Theoretical model on saturation and Relative Permeability in the Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, **J. Power Sources** 2012, 209, 130– 140.
16. H. Su, T. Wang, S. Zhang, J. Song, C. Mao, H. Niu, B. Jin, J. Wu, Y. Tian, *Facile Synthesis of Polyaniline / TiO₂ / Grapheme Oxide Composite for High Performance Supercapacitors*, **Solid State Sci.** 2012, 14, 677–681.
17. A. Antonello, G. Soliveri, D. Meroni, G. Cappelletti, S. Ardizzone, *Photocatalytic Remediation of Indoor Pollution by Transparent TiO₂ Films*, **Catal. Today**, 2014, 230, 35-40.
18. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces*, **Nature** 1997, 388, 431-432.