



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI “ROMA TRE”

SCUOLA DOTTORALE DI INGEGNERIA

XXIII CICLO

TESI DI DOTTORATO IN
INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE

**Rivestimenti organici ed inorganici su substrati polimerici e metallici:
analisi delle problematiche di accoppiamento all’interfaccia,
individuazione di indici prestazionali e messa a punto di metodologie
per la loro misura**

Ing. Luca Mazzola

A.A. 2010/2011

Tutor: Prof. Edoardo Bemporad

INDICE

I IMPORTANZA DELLE PROPRIETÀ SUPERFICIALI PER LA FUNZIONALIZZAZIONE DEI MATERIALI. STATO DELL'ARTE SULLE PROBLEMATICHE DI INTERFACCIA.	I-5
I.1 Teorie dei fenomeni adesivi. Identificazione degli indici prestazionali che influenzano tali fenomeni.	I-14
I.2 Studio delle diverse tecniche volte ad identificare i parametri prestazionali impiegati nella teoria energetica.	I-29
I.3 Stato dell'arte dei differenti modelli teorici per la valutazione dell'energia superficiale tramite la misura dell'angolo di contatto	I-47
I.4 Influenza della rugosità sul valore di angolo di contatto, energia superficiale e adesione. Limite di validità dell'equazione di Young.	I-64
I.5 Problematica dei fenomeni adesivi su plastica. Cause del basso valore di energia superficiale e comportamento idrofobico	I-70
II VALUTAZIONE SPERIMENTALE DELLE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE. REALIZZAZIONE DI UNO STRUMENTO DI CARATTERIZZAZIONE PER LA MISURA DEGLI INDICI PRESTAZIONALI LEGATI AI FENOMENI ADESIVI	II-73
II.1 Realizzazione e caratteristiche tecniche di uno strumento per la misura dell'angolo di contatto	II-73
II.2 Validazione dello strumento	II-80
II.3 Case studies	II-86
II.3.1 Sostituzione dei processi galvanici nel settore automotive con processi a ridotto impatto ambientale	II-86
II.3.2 Progettazione ed ottimizzazione di nuovi rivestimenti sottili in carburo di Titanio per applicazioni biomedicali	II-93
II.3.3 Messa a punto di rivestimenti DLC, realizzati mediante tecnologia PVD, su accessori per abbigliamento.	II-102
II.4 Implementazione hardware e software dello strumento per la misura dell'angolo di contatto.	II-106
II.4.1 Messa a punto di una metodologia per la misura della bagnabilità ed energia superficiale tramite il diametro della goccia vista dall'alto	II-106
II.4.2 Messa a punto di una metodologia per la misura della bagnabilità ed energia superficiale su superfici inclinate. Calcolo dell'isteresi e misure di angolo di contatto dinamico.	II-113
II.4.3 Captive bubble	II-122
III CONDIZIONAMENTO DI SUPERFICI POLIMERICHE TRAMITE PROCESSI FISICI	III-145
III.1 Progettazione e realizzazione di un impianto di Flame treatment su scala di laboratorio	III-156

III.2 Studio sperimentale per l'identificazione e la valutazione dei parametri che influenzano l'incremento di energia superficiale dei polimeri.....	III-164
III.2.1 Utilizzo di tecniche di Design of Experiment (DoE) per la caratterizzazione del processo di attivazione.....	III-164
III.2.2 Attività sperimentale volta a correlare variazioni di bagnabilità ed energia superficiale con i parametri del processo di attivazione.....	III-182
III.3 Caratterizzazione chimica, morfologica, microstrutturale e compositiva della superficie polimerica ossidata tramite flame treatment.....	III-210
III.3.1 Analisi chimica tramite spettroscopia fotoelettronica raggi X	III-210
III.3.2 Analisi morfologica, microstrutturale e compositiva tramite Focused Ion Beam	III-216
III.3.3 Analisi dello strato ossidato tramite Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM)	III-225
III.4 Influenza della variazione della chimica e della morfologia sull'incremento di energia superficiale a seguito del trattamento di fiamma	III-233
III.5 Analisi dell'effetto del trattamento di attivazione tramite Flame treatment nel tempo	III-242
IV INFLUENZA DELLA NANOSTRUTTURAZIONE SUPERFICIALE SUI FENOMENI ADESIVI, POTENZIALITÀ E POSSIBILI APPLICAZIONI	IV-247
IV.1 Introduzione alla micro e nanostrutturazione	IV-247
IV.2 Tecnologie per la fabbricazione di superfici a morfologia controllata	IV-257
IV.3 Analisi delle problematiche inerenti la misura dell'energia superficiale su superfici a rugosità controllata.....	IV-266
V MESSA A PUNTO DI UNA NUOVA METODOLOGIA DI CARATTERIZZAZIONE DELL' ENERGIA SUPERFICIALE SU SCALA MICRO E NANOMETRICA	V-268
V.1 Descrizione delle tecniche di caratterizzazione prese in esame in questa attività.	V-268
V.1.1 Nanoindentazione.....	V-268
V.1.2 Microscopia a Forza Atomica (AFM)	V-282
V.2 Stato dell'arte sui metodi di misura dell'energia superficiale su scala micrometrica e sub micrometrica.....	V-288
V.3 Limiti dei modelli attuali	V-296
V.4 Nuovo modello per il calcolo dell'energia superficiale su scala micrometrica senza alterare la morfologia originaria del campione	V-298
V.4.1 Forze di legame nei fenomeni adesivi.....	V-298
V.4.2 Descrizione dell'attività sperimentale per lo sviluppo del nuovo modello per calcolare l'energia superficiale	V-302
V.4.3 Modello di interpretazione dei dati sperimentali	V-312
V.5 Validazione sperimentale del nuovo modello per calcolare l'energia superficiale su differenti tipologie di materiali	V-325

V.5.1 Identificazione dei materiali e pianificazione dell'attività sperimentale	V-325
V.5.2 Analisi comparativa dei risultati ottenuti con entrambe le tecniche.....	V-327
V.5.3 Analisi della robustezza ed affidabilità del modello	V-334
VI. CONCLUSIONI	V-338

I IMPORTANZA DELLE PROPRIETÀ SUPERFICIALI PER LA FUNZIONALIZZAZIONE DEI MATERIALI. STATO DELL'ARTE SULLE PROBLEMATICHE DI INTERFACCIA.

Introduzione

L'ampio e sempre crescente mercato mondiale delle materie plastiche nei più disparati settori (automotive, aerospaziale, nautica, biomedicale...) è dovuto alle loro proprietà (basso peso, stampabilità, realizzazione di forme complesse e bassi costi) che li rendono competitivi rispetto ai materiali tradizionali quali ceramici, metallici, leghe non ferrose.

Tenendo conto solo delle proprietà meccaniche, è ben noto che materiali polimerici rinforzati (compositi carbo-resina o kevlar-resina) presentano in alcuni casi valori di resistenza specifica e rigidezza specifica ben superiori ai materiali tradizionali.

Una caratteristica di grande interesse dei materiali polimerici, sia termoindurenti sia termoplastici, è la possibilità di poterli progettare e realizzare in funzione dell'utilizzo che devono assolvere, incrementando specifiche proprietà meccaniche, elettriche o estetiche, richieste per un determinato tipo di applicazione. Queste modifiche possono essere effettuate modificando opportunamente la catena polimérica di base, oppure additivando al polimero rinforzi quali fillers, fibre, cariche, boundles, ottenendo in tal modo materiali compositi con più elevate prestazioni.

Ci sono tuttavia applicazioni dove l'uso di questi materiali sarebbe estremamente conveniente ma non è realizzabile per la limitazione di alcune proprietà fisico-mecaniche, ad esempio se si sostituisse un componente meccanico in materiale metallico soggetto ad usura con un materiale polimerico, si potrebbe ottenere un notevole risparmio in peso. Inoltre si potrebbero, ad esempio, sostituire componenti realizzati in leghe e soggetti ad alta temperatura con componenti in materiale polimerico. In questi due esempi sarebbe impensabile l'utilizzo dei polimeri tal quali.

In molti casi la limitazione delle applicazioni è determinata da insufficienti proprietà superficiali dei materiali polimerici.

La possibilità di funzionalizzare le superfici dei materiali tramite il condizionamento chimico-fisico o l'applicazione di opportuni coatings rappresenta una attività di frontiera di grande rilevanza per il carattere innovativo nonché di importante ricaduta tecnologica

in diversi settori industriali (aerospazio, packaging, biomedicale, elettronico, ecc....) poiché consente di usufruire dei vantaggi di questi materiali ampliando il loro campo di applicazione.

Pertanto contemporaneamente allo sviluppo di nuovi materiali, la funzionalizzazione delle superfici rappresenta un nuovo obiettivo della Scienza e Tecnologia dei Materiali. Questa filosofia di progettazione, già ampiamente considerata negli ultimi venti anni, si pone l'obiettivo di fornire proprietà superficiali specifiche e del tutto innovative su tutte le classi di materiali.

Per quanto riguarda l'impiego di polimeri in ambienti estremi, alcuni esempi, attualmente presenti in commercio, sono nel settore aeronautico. Industrie di motori aeronautici, quali General Electric, hanno indirizzato la loro ricerca alla sostituzione di palettatura fissa e mobile di bassa pressione con componenti in materiale polimerico rivestito. Motori come il GE-90 presentano alcuni componenti, quali le palette statoriche del condotto di Bypass, realizzati in materiale polimerico rinforzato, HTPMC (High Temperature Polymer Matrix Carbon), sui quali vengono applicati rivestimenti WC-Co (carburo di Tungsteno e Cobalto) mediante tecnologia HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). L'obiettivo che ci si pone è quello di ottenere oltre ad una drastica riduzione dei pesi, anche una buona resistenza alle alte temperature e una buona resistenza alla corrosione.

Un altro esempio è nel settore automotive; le modanature interne ed esterne, maniglie, griglie del cofano motore, in precedenza realizzate in materiale metallico, sono attualmente realizzate in materiali polimerici rivestiti con metallizzazioni ottenute mediante tecnologia galvanica o PVD. L'utilizzo di materie plastiche nel settore automotive, è essenzialmente legato alla possibilità di ridurre pesi e costi delle autovetture con conseguente riduzione del consumo di combustibile nonché i costi dei componenti.

Da questi due esempi appare evidente che la tendenza nei prossimi anni è la sostituzione di materiali convenzionali, acciai, e leghe, con materiali polimerici avanzati le cui superfici sono funzionalizzate per specifiche applicazioni.

Tuttavia la problematica principale di rivestimenti ceramici e/o metallici su materiali polimerici e viceversa, è l'accoppiamento all'interfaccia. Infatti è noto che a causa delle proprietà chimico-fisico-meccaniche dei materiali polimerici, notevolmente diverse da quelle dei materiali metallici o ceramici, le distribuzioni degli stress e i differenti

coefficienti di dilatazione termica comportano la rottura o lo scollamento all'interfaccia tra film e substrato. È quindi fondamentale non solo modellare un opportuno accoppiamento termo-meccanico tra componente e rivestimento, ma è fondamentale avere pieno controllo dell'adesione tra i due materiali. Per tale ragione è di fondamentale importanza conoscere le proprietà superficiali dei materiali da accoppiare (quindi ad esempio lo stato chimico, la morfologia, la composizione, ecc....) ed avere metodologie affidabili al fine di poterle misurare su scala macro, micro e nano.

Infatti i fenomeni adesivi, come descritto nei prossimi capitoli, sono basati non solo su fenomeni di tipo meccanico (ancoraggio fisico di un materiale sull'altro), ma soprattutto da fenomeni di natura chimica. L'instaurarsi di un determinato tipo di legame e il numero dei legami presenti è fondamentale per la determinazione dell'adesione di un rivestimento su di un substrato. In particolare, secondo Kashmiri Lal Mittal, l'adesione dipende non solo dalla qualità ma anche dalla quantità del contatto che si instaura tra due materiali.

L'obiettivo di questa attività di dottorato è stato quello di studiare i fenomeni chimici e fisici che sono alla base della adesione di rivestimenti su materiali sia polimerici che tradizionali. Tale attività si inserisce nella caratterizzazione e nello studio delle proprietà funzionali delle superfici.

Conferire proprietà opportune ad alcune superfici di componenti consente di migliorare le prestazioni ed in alcuni casi aumentare la loro vita utile. Queste proprietà possono essere proprietà classiche quali la riduzione dell'attrito, la resistenza ad usura, la resistenza al graffio o all'impatto, ma anche proprietà innovative quali, superfici con funzioni antibatteriche (rivestimenti con nanoparticelle di argento) o autopulenti (rivestimenti con nanoparticelle di titanio) o proprietà estreme, come ad esempio proprietà superidrofobiche (rivestimenti antighiaccio da applicare sulle superfici portanti di velivoli) o superidrofiliche (sistemi microfluidici per applicazioni nella bioingegneria o nella microelettronica). Tutte queste caratteristiche sono funzione di indici prestazionali di tipo chimico-fisico e morfologico, legati ai fenomeni adesivi.

Alcune delle proprietà citate sono state prese in considerazione e replicate dall'uomo osservando alcune proprietà e prestazioni presenti in natura.

Esistono diversi esempi in natura che si basano su proprietà superficiali quale ad esempio la tensione superficiale.

- Gli insetti denominati pattinatori che sfruttano le forze statiche della tensione superficiale per pattinare sull'acqua senza affondare. Questi insetti, che camminano sull'acqua, sono provvisti di peli superficiali ricoperti di olii, cioè sostanze idrofobe che sono repellenti all'acqua e permettono alla parte terminale delle zampe di non forare la membrana superficiale liquida e quindi di non affondare nell'acqua.
- Il basilisco, un rettile che quando sfiora la superficie dell'acqua, usando le zampe posteriori, espande le flange delle zampe, generando una ampia superficie che preme sull'acqua (fotogramma D, in Figura I.1) sfruttando così le forze dinamiche della tensione superficiale. La zampa spinge verso il basso l'acqua, creando una cavità colma d'aria. L'inerzia dell'acqua resiste all'immersione della zampa e sostiene la lucertola (fotogramma E , in Figura I.1). Il basilisco minimizza le forze dirette verso il basso tirando fuori la zampa dall'acqua prima che la cavità collassi attorno alla zampa, intrappolandola. Infatti, tirare il piede fuori dall'acqua richiederebbe molta energia per superare l'adesione fra l'acqua ed il piede, così appena il basilisco crea la cavità, le dita della zampa si avvicinano, estraendo rapidamente il piede mentre è circondato soltanto da un cuscinetto d'aria (fotogramma F, in figura I.1).

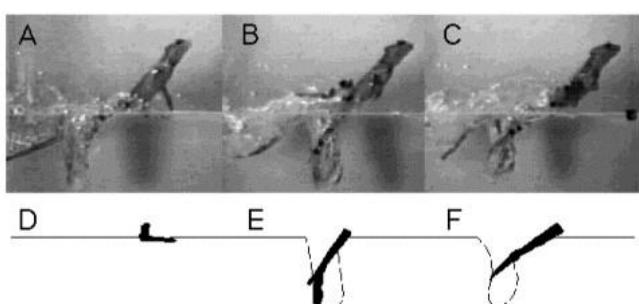


Figura I.1 Fasi di corsa del basilisco

- Il geco la peculiarità di spostarsi su pareti e soffitti senza difficoltà, è dovuta alle dite delle zampe di questo rettile.

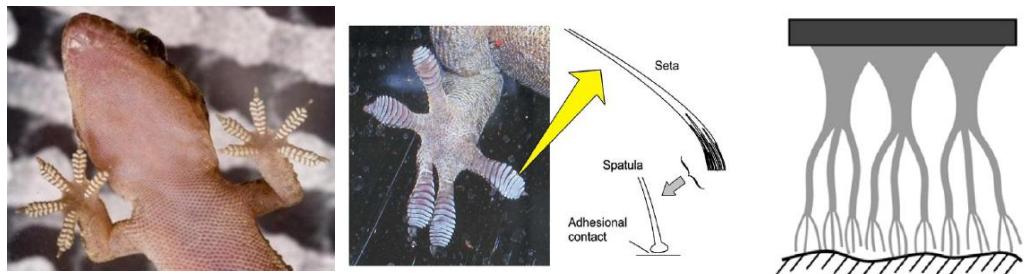


Figura I.2 conformazione delle zampe del geco, microstruttura lamellare e terminazioni nanometriche filiformi

I cuscinietti che si trovano sotto di essa, sono attraversate da pieghe ricoperte di strutture filiformi, le setole, che si ramificano in centinaia di minuscole terminazioni. Queste strutture sono in grado di attaccarsi a quasi tutti i materiali e in quasi tutte le condizioni ambientali (anche sott'acqua o nel vuoto), non si sporcano e non aderiscono l'una all'altra. Inoltre il geco è in grado di attaccare e staccare le proprie dita in poche frazioni di secondo mentre si sposta da una superficie all'altra. Attraverso lo studio delle estremità delle dita di questo animale, si è scoperto che da ogni ramificazione partono altre centinaia di diramazioni e di estremità appiattite dette spatole. Una setola del geco è lunga circa 110 micrometri e larga 4,2. Le ramificazioni di ciascuna setola terminano con una sottile spatola triangolare, collegata tramite un vertice, lunga 0,2 micrometri e larga altrettanto. Le spatole, le setole e le dita presentano una grande varietà di forme e di dimensioni.

Agli inizi degli anni 70, Uwe Hiller dell' Università di Munster, affermò che sono le proprietà chimiche della superficie di appoggio, e non la sua rugosità a determinare l'intensità delle forze di adesione. Queste osservazioni costituivano le prime prove dirette che il funzionamento dell'adesività dei gchi è basato su forze intermolecolari, in particolare forze di Van Der Waals.

Solamente nel 2002 con la collaborazione di Anne M. Peattie dell'Università della California Kellar Autumn si ripresero in esame i dati di Hiller per capire se l'ipotesi delle forze di van der Waals fosse valida per spiegare il fenomeno dell'adesione dei gchi. Lo studio si concentra soprattutto sull'idrofobia e su una grandezza denominata "energia di adesione" che nel calcolo delle forze di adesione tiene conto delle caratteristiche sia geometriche sia chimiche della superficie. Essi misurarono l'idrofobia delle setole del geco tockai, scoprendo che

la loro superficie è ultra-idrofoba, probabilmente a causa della presenza degli aminoacidi componenti la beta-cheratina, la proteina di cui sono costituite le setole. Da questa proprietà dedussero che le setole interagiscono principalmente attraverso le forze di van der Waals, sia in presenza che in assenza dell'acqua. Successivamente gli esperimenti vennero condotti sull'adesione e l'attrito delle setole su due superfici polarizzabili, una idrofila e l'altra idrofoba e l'esperimento confermò che il geco è in grado di aderire su entrambe le superfici: visto che le forze di van der Waals sono l'unico meccanismo in grado di causare l'aderenza tra due superfici idrofobe, riuscirono a dimostrare che queste forze da sole sono sufficienti alle setole del geco di poter aderire e che le forze originate dalla capillarità non sono necessarie. Le setole aderiscono probabilmente a causa della loro idrofobia e sicuramente grazie all'ampia superficie di contatto garantita dalla nanostruttura delle spatole e le setole aderiscono in modo quasi indipendente dalle proprietà chimiche del materiale su cui si trovano. Tuttavia ciò non esclude che l'acqua possa avere in certe condizioni degli effetti sull'adesione: probabilmente modifica la geometria del contatto, e le forze di adesione tra superfici idrofile e superfici idrofobe. Sicuramente però le molecole d'acqua non fanno altro che aumentare il numero dei legami di van der Waals che già esistono, permettendo al geco di aderire anche in presenza di umidità elevata.

- Le foglie del loto rappresentano un ulteriore esempio dell'importanza delle proprietà superficiali in natura. Tali piante posseggono un meccanismo naturale che permette loro di mantenersi pulite autonomamente.



Figura I.3 (a) comportamento idrofobo della foglia di loto, (b) superficie micro e nanostrutturata della foglia.

Le foglie del loto appaiono sempre asciutte perché l'acqua non viene trattenuta ma scivola via in tante goccioline che portano via polvere, fanghiglia e i piccoli insetti che si trovano su di essa. Questo è possibile perché le foglie di loto sono rivestite da cristalli di una cera idrofobica di dimensioni nanometriche. In questa scala, le superfici ruvide risultano più idrofobiche di quelle lisce, perché l'area di contatto reale tra la goccia d'acqua e la superficie d'appoggio è circa il 3% di quella apparente, per cui il peso della goccia la fa scivolare via. La ruvidità della foglia è utilissima anche per l'effetto autopulente, perché le gocce rotolano, mentre su una superficie liscia le gocce slitterebbero, rendendo meno efficace la rimozione dello sporco.

- Un altro esempio esemplificativo nel quale la tensione superficiale ha un ruolo rilevante in natura, si ha nella respirazione polmonare. Il polmone è una struttura elastica che tende sempre a diminuire le sue dimensioni. La parete toracica viceversa, che per la sua struttura articolata è mantenuta in posizione di trazione verso il basso, ha la costante tendenza ad aumentare il proprio volume. Nel corso della respirazione, le due opposte forze sono in equilibrio per mezzo delle pleure parietale e viscerale che consentono di formare un sistema solidale tra gabbia toracica e polmone. Infatti i movimenti della gabbia determinano corrispondenti variazioni di volume del polmone e conseguenti spostamenti di gas. La trazione elastica del polmone, che si concretizza nella tendenza a ridurre il suo volume, dipende in primo luogo dall'esistenza di una superficie liquido-aria all'interno degli alveoli, dove si sviluppa una tensione superficiale che tende a farli collassare. Le pressioni che si esercitano all'interno di ciascun alveolo sono regolate dalla nota legge di Laplace:

$$P = \frac{2\gamma}{R}$$

I.1

Dove r è raggio dell'alveolo, γ = tensione superficiale e P è la pressione.

Ne consegue che, poiché gli alveoli sono di dimensioni differenti l'uno dall'altro, ma posseggono la stessa tensione superficiale, l'alveolo più piccolo è soggetto ad una pressione maggiore che lo fa collassare ostacolando la dinamica respiratoria.

Per questo le cellule epiteliali alveolari producono un surfattante, cioè una sostanza in grado di abbassare la tensione superficiale. Il surfattante risulta maggiormente concentrato negli alveoli più piccoli in modo da equilibrare tutte le pressioni.

I.1 Teorie dei fenomeni adesivi. Identificazione degli indici prestazionali che influenzano tali fenomeni.

I fenomeni adesivi sono processi particolarmente complessi e le loro prestazioni dipendono da un effetto combinato di diversi fattori e variabili. Lo studio dell'adesione può essere effettuato tenendo conto che tale fenomeno trova una spiegazione attraverso differenti teorie sviluppate nel corso del tempo; ciascuna teoria spiega tali fenomeni focalizzando l'attenzione su specifici aspetti e la loro totalità ed il loro utilizzo sinergico consentono di descrivere appieno tali fenomeni.

La più classica delle teorie è quella **meccanica**, secondo la quale si verifica un ancoraggio meccanico tra aderente ed aderendo. Secondo tale teoria l'adesione è tanto maggiore quanto maggiore è l'area di contatto e la rugosità del substrato.

Se questa teoria è valida allora sono fondamentali due aspetti:

- più grande è la rugosità e le porosità, maggiore è l'adesione;
- maggiore è la compatibilità della dimensione molecolare dell'aderente (colla, vernice, resina, coatings) con gli interstizi del substrato e più grande è la forza adesiva.

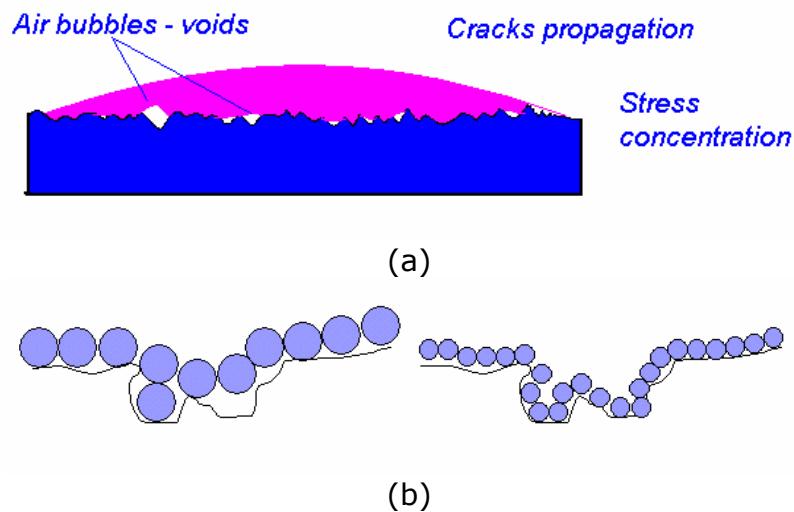


Figura I.4 (a) contatto non completo tra aderente ed aderendo, presenza di bolle d'aria e vuoti che limitano il contatto (b) influenza della dimensione molecolare dell'aderente sulla morfologia dell'aderendo.

A titolo di esempio si riporta in Figura I.5, l'incremento della forza di adesione in funzione della rugosità su un campione di Nickel.

Roughness (mils)	Peel strength (g)*
1.7	90
20	90
25	105
45	135
60	180

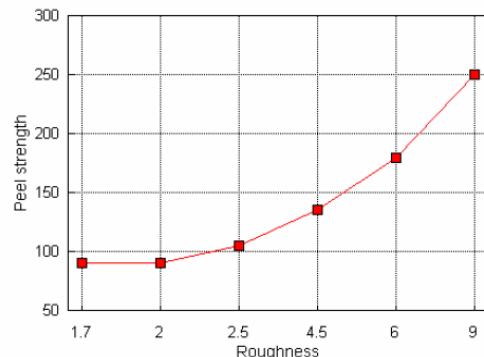


Figura I.5 influenza della rugosità sull'adesione misurata tramite peel test

Tuttavia l'influenza della rugosità sull'adesione presenta un limite superiore di validità, infatti se la rugosità supera un certo valore critico, può non verificarsi il contatto completo tra i due materiali provocando un decremento dell'adesione con la possibilità di generare zone di vuoti tra aderente ed aderendo, come mostrato in Figura I.6 nel caso di due lastre di PMMA incollate con un adesivo epossidico.

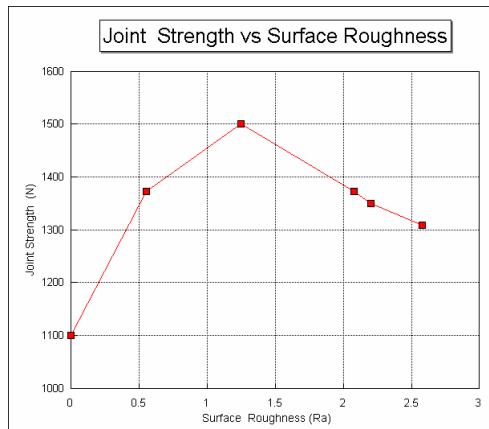
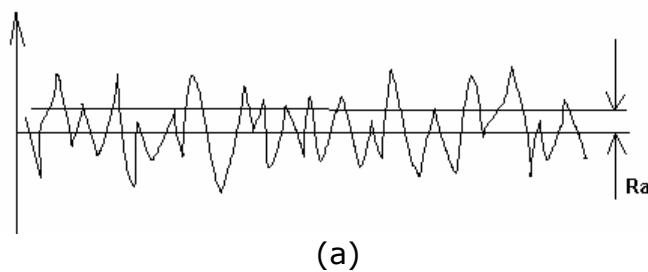


Figura I.6 perdita di adesione per valori elevati di rugosità

Per identificare la rugosità si utilizza il parametro Ra che rappresenta il valore medio aritmetico degli scostamenti del profilo reale rispetto alla linea media. Tale valore è riferito generalmente ad una lunghezza di base del profilo analizzato per evitare l'influenza di altri tipi di irregolarità. I valori tipici di rugosità sono mostrati di seguito e sono confrontati con il range delle forze interatomiche che agiscono tra due materiali (ultimo dato in tabella).



(a)

Surface	Roughness (μm)
Turned, Milled, Shaped	3-6
Drilled	2-5
Ground	0.5-2.5
Die Cast	0.4-4.0
Extruded	0.25-4.0
Honed	0.1-0.5
Lapped or Polished	0.05-0.25
Optical "flat"	0.005-0.05
<i>Interatomic Force Range</i>	<i>0.0001 - 0.0008</i>

(b)

Figura I.7. (a) Profilo di rugosità. (b) Differenti finiture superficiale a seconda del trattamento effettuato

Secondo questa teoria possono influenzare l'adesione non solo i vuoti e la presenza di aria intrappolata tra aderente ed aderendo, ma anche eventuali contaminazioni superficiali; la pulizia della superficie gioca un ruolo cruciale nell'efficacia dell'incollaggio.

Tuttavia esistono degli esempi pratici che contraddicono i principi su cui si basa la teoria meccanica; uno di questi è il caso della buona adesione che si ottiene con una lastra di vetro liscia.

Pertanto si sviluppò in seguito la teoria dell'**energia superficiale**, secondo cui il liquido aderente deve “bagnare” la superficie del substrato (aderendo). Più è elevata l'energia libera del substrato e più grande sarà l'adesione. Aristotele fu il primo ad avanzare questa teoria energetica considerando l'esperimento di una lamina di oro appoggiata sulla superficie dell'acqua; successivamente Galileo fornì a tale fenomeno una spiegazione più scientifica introducendo il concetto di tensione superficiale del liquido.

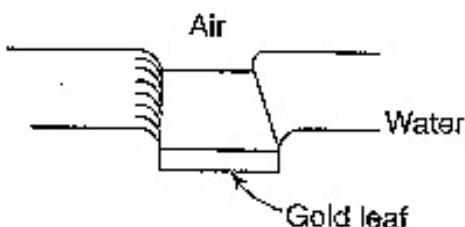


Figura I.8 La lamina d'oro appoggiata sull'acqua non va a fondo a seguito della tensione superficiale dell'acqua. Il pelo libero superficiale si comporta come una membrana elastica.

La tensione superficiale [N/m] per i liquidi o energia superficiale [J/m^2] per i solidi, rappresenta la risultante delle forze di attrazione tra il bulk del materiale e le molecole nella regione superficiale; tale forza tende a ridurre o minimizzare il numero di molecole nella regione superficiale.

Questa definizione può essere chiarita se si tiene della schematizzazione riportata in Figura I.9 e che può essere considerata valida sia per liquidi che per solidi. Mentre per gli atomi e le molecole all'interno del materiale tutti i legami che si possono instaurare sono soddisfatti e quindi sono in condizioni di equilibrio stabile, per quelli in superficie esistono in prossimità della superficie dei legami aperti (dangling bond). Di conseguenza le molecole in superficie tendono ad essere attratte verso il materiale.

L'energia superficiale è determinata nei primi 10 Angstrom dalla superficie (un Angstrom è 10^{-10} metri; un tipico atomo è circa 3 Angstrom di diametro).

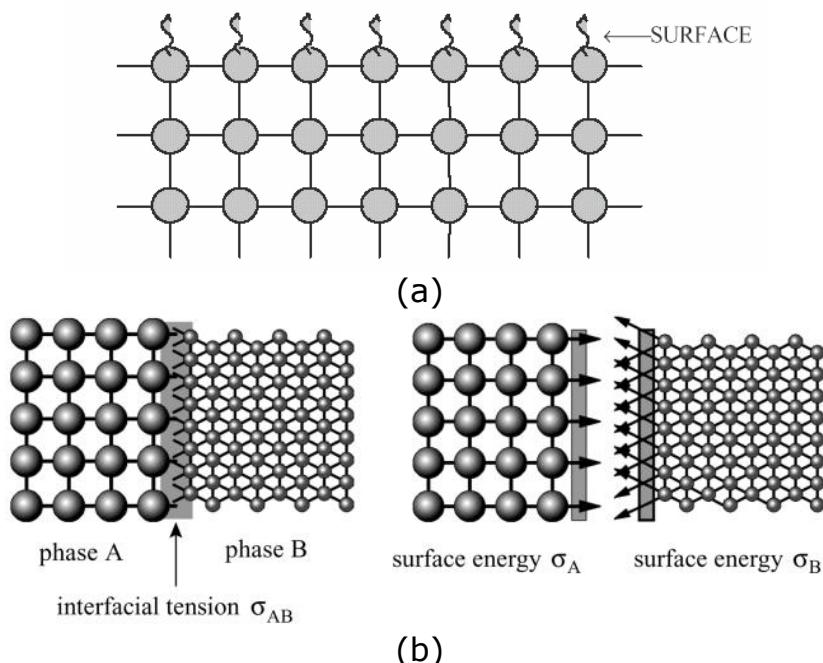


Figura I.9 (a) l'energia superficiale rappresenta il numero dei legami liberi presenti sulla superficie dei materiali (b) attraverso questa energia libera di superficie è possibile stabilire fenomeni adesivi.

La reciproca attrazione di molecole di materiali diversi può avvenire per forze che agiscono a corto raggio ($<0.3\text{nm}$) che non sempre sono presenti e consentono di instaurare legami forti quali legami polari, legami ad idrogeno, legami acido/base oppure forze che agiscono a distanze superiori di 10 nm che sono sempre presenti ed agiscono tipicamente su tutti gli atomi e molecole.

La tensione superficiale e l'energia superficiale sono concetti sostanzialmente uguali, tuttavia per i liquidi è più semplice parlare di forza per unità di lunghezza, mentre per i solidi è meglio parlare di energia per unità di superficie. Si sottolinea che i due indici prestazionali sono dimensionalmente uguali.

Questo può essere visto attraverso il seguente esperimento nel quale si immagina di estendere un film di liquido; in tal modo si mette in relazione il lavoro fatto con la forza

esercitata dalla tensione superficiale relativamente all'energie della nuove superfici create.

La tensione superficiale del liquido γ_l causa una forza sul filo di lunghezza l pari a:

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad \text{I.2}$$

Quindi F :

$$F = \gamma \cdot l \quad \text{I.3}$$

Se il filo è mosso di una distanza x , l'energia associata con la nuova superficie creata è uguale al lavoro W fatto contro la forza F :

$$W = \gamma \cdot l \cdot x \quad \text{I.4}$$

Questo mostra l'identità della tensione superficiale con l'energia superficiale.

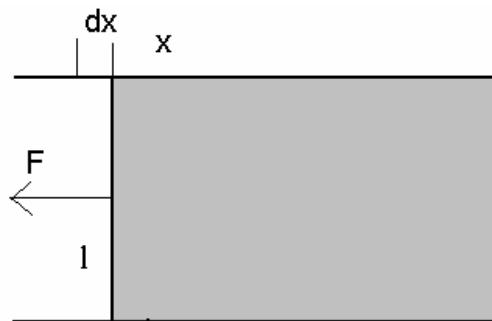


Figura I.10 Descrizione della tensione superficiale

La presenza di forze coesive nel fluido dimostra che ci saranno forze tra le due parti separate di fluido, la cui intensità varierà con la distanza di separazione h ; se questa forza è $F(h)$ per unità di area si può scrivere che l'energia superficiale è:

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot \int_a^{\infty} F(h) dh \quad \text{I.5}$$

Dove a è la distanza tra le due parti separate di liquido all'equilibrio.

L'andamento della legge della forza è particolarmente semplice se l'origine delle forze intermolecolari è solamente dovuta a quelle di Van der Waals o forze dispersive.

Se si assume che ciascuna molecola interagisce attraverso una coppia potenziale dipendente dall'inverso della sesta potenza di separazione, si può ottenere l'energia totale di interazione come la somma delle interazioni tra tutte le molecole; si trova che la forza $F(h)$ per unità di area è data da:

$$F(h) = \frac{A}{6 \cdot \pi \cdot h^3} \quad \text{I.6}$$

Dove A è la costante del materiale nota anche come costante di Hamaker. Essa può essere calcolata conoscendo le proprietà dielettriche del materiale in questione o in alcuni casi, possono essere calcolati valori sperimentali dalla misura diretta di forze tra superfici. Valori per fluidi idrocarburici sono tutti comparabili con quello del benzene (5×10^{-20} J).

Combinando le due equazioni I.5 e I.6 si ottiene l'energia superficiale del materiale come:

$$\gamma = \frac{A}{24 \cdot \pi \cdot a^2} \quad \text{I.7}$$

La distanza di cut-off, pertanto, può essere considerata come la metà della media della distanza intermolecolare. Tuttavia, se si utilizza questo valore, si trova che la previsione dell'energia superficiale è sottostimata.

Israelachvili dimostrò più tardi che tale discrepanza aumentava passando dalla teoria del continuo a lunghezze di scala comparabili alle dimensioni molecolari; inoltre si dimostrò che si ottiene una buona approssimazione del valore di energia superficiale, se si considera un unico valore di distanza di cut-off, pari a 0.165 nm.

Questa dimostrazione appena descritta non è valida per liquidi come l'acqua, il metanolo e la formammide poiché in questi liquidi il legame idrogeno gioca un ruolo fondamentale

nelle forze coesive, di conseguenza non si può tenere in conto della costante di Hamaker che è valida solo per forze dispersive.

Successivi modelli più approfonditi e complessi, furono sviluppati per descrivere il valore di energia superficiale in funzione del tipo di legame intermolecolare sia esso polare che dispersivo (vedere paragrafo I.4).

Anche se la descrizione approfondita di tutte le relazioni che governano tale teoria sono mostrate nei prossimi due paragrafi di questo capitolo, si riportano di seguito le principali relazioni impiegate nel modello energetico. La prima è relativa all'equazione di Young che descrive il comportamento di una goccia di liquido appoggiata su una superficie piana idealmente liscia; in particolare correla l'energia superficiale del solido, del liquido e l'energia interfacciale, con l'angolo di contatto tra goccia e superficie:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad \text{I.8}$$

La seconda relazione è relativa al lavoro di adesione che secondo Duprè ha la seguente espressione:

$$W_{adhesion} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad \text{I.9}$$

Combinando l'equazione del lavoro di adesione con l'equazione di Young I.8 si ottiene l'equazione del lavoro di adesione secondo Young-Duprè:

$$W_{adhesion} = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) \quad \text{I.10}$$

Secondo questa teoria il lavoro di adesione dipende dall'angolo di contatto che si genera tra aderente ed aderendo. A conferma di tale relazione, si riporta di seguito la forza del legame adesivo di due lastre di policarbonato in funzione dell'angolo di contatto, usando un adesivo epoxy-poliamminico con rapporto in peso 70/30.

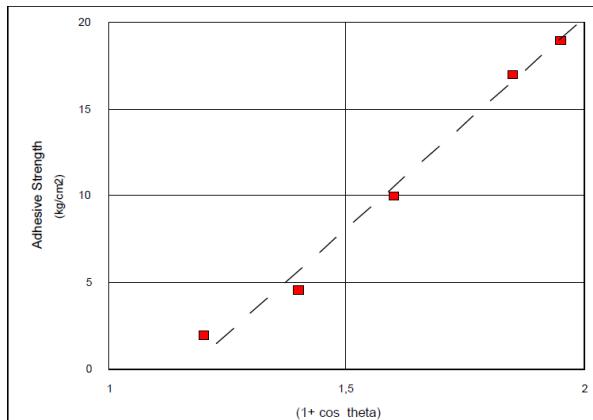


Figura I.11 forza adesiva di due lastre di policarbonato incollate con un adesivo strutturale a base epossidica.

Al fine di massimizzare il lavoro di adesione è necessario massimizzare γ_s (substrati con alta energia superficiale) e minimizzare γ_{sl} . Il requisito base per avere buona adesione è che:

$$\gamma_l < \gamma_s \quad \text{I.11}$$

Infatti si riportano in Tabella I-1, due casi di accoppiamento polietilene e resina epossidica. Il primo caso, con scarsa adesione, riguarda un substrato (solido) di polietilene sul quale viene colata resina epossidica (liquida). Nel secondo caso, con buona adesione, il substrato è di resina epossidica (solida e quindi già polimerizzata) mentre il polietilene viene applicato sopra, allo stato fuso (liquido).

Substrato	PE	$\gamma_s = 33 \text{ mJ/m}^2$	Cattiva adesione
Aderato	Epoxy	$\gamma_l = 45 \text{ mJ/m}^2$	
Substrato	Epoxy	$\gamma_s = 45 \text{ mJ/m}^2$	Buona adesione
Aderato	PE	$\gamma_l = 33 \text{ mJ/m}^2$	

Tabella I-1

È evidente che la scarsa bagnabilità della superficie comporta una scarsa adesione, tuttavia una buona bagnabilità non identifica univocamente un buona adesione. Infatti la superficie può essere bagnabile ma avere una cattiva adesione con uno specifico rivestimento; ciò è dovuto al fatto che non c'è affinità chimica tra aderente ed aderendo.

È chiaro pertanto che la bagnabilità è una condizione necessaria ma non sufficiente per avere una buona adesione.

Per valutare l'affinità di una colla, vernice, o qualsiasi altro ricoprimento con il substrato è necessario identificare la chimica superficiale dei due materiali misurando l'energia superficiale (quindi il contributo dovuto ai legami deboli, ai legami forti, eventuali caratteristiche acide o basiche, ecc....).

I valori di energia superficiale possono essere influenzati dalla presenza di contaminati superficiali che portano ad una drastica riduzione di questo indice prestazionale (Figura I.12).

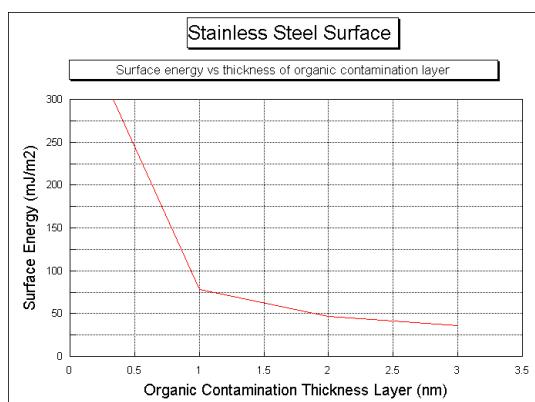


Figura I.12 Influenza dei contaminanti sul valore di energia superficiale totale

È pertanto necessario effettuare misure di tali indici su superfici perfettamente pulite al fine di non compromettere l'adesione con il rivestimento.

Una ulteriore teoria è quella **diffusiva** ed è valida principalmente per i materiali polimerici. Essa si basa sulla teoria della mutua solubilità delle molecole. La diffusione di molecole avviene quando le due fasi da unire hanno una relativa mobilità molecolare, come per esempio nel caso dei polimeri al di sopra della temperatura di transizione vetrosa. Si considerino infatti due componenti separati provenienti dallo stesso materiale (ad esempio un polimero sopra la temperatura di transizione vetrosa); prima del contatto non avviene nessuna interazione tra le molecole di entrambe i componenti, mentre subito dopo il contatto si verifica una auto diffusione per cui le molecole di un componente si diffondono nell'altro e viceversa (Figura I.13 (a)).

Nel caso in cui i due componenti sono di due materiali polimerici differenti si verifica l'interdiffusione delle catene polimeriche (Figura I.13 (b)).

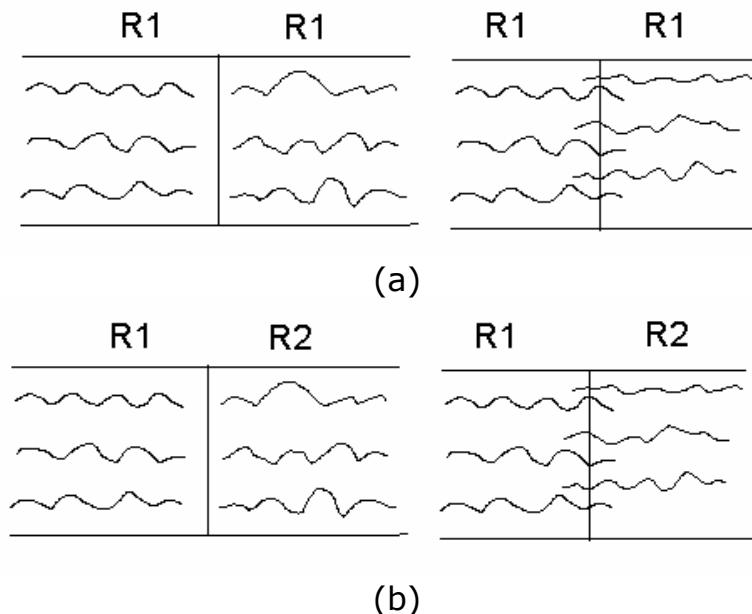


Figura I.13 (a) autodiffusione (b) interdiffusione

I fenomeni diffusivi possono avvenire anche secondo una direzione preferenziale e quindi si parla di diffusione monodirezionale; tale fenomeno avviene nel caso in cui un materiale polimerico si trova sopra la temperatura di transizione vetrosa ed un altro si trova al di sotto.

Chiaramente questa teoria è valida solamente per fenomeni adesivi di materiali polimerici termoplastici e la diffusione avviene solo a seguito del contatto molecolare dei due componenti (teoria dell'adsorbimento).

Tale teoria non è esaustiva nel descrivere i fenomeni adesivi polimero-metallo o metallo-metallo.

Una teoria molto diffusa è quella **elettrostatica** secondo la quale quando due materiali differenti sono messi in contatto tra loro, si verifica un trasferimento di cariche il cui risultato è la formazione di un doppio strato elettrico. I due strati possono essere paragonati ad un condensatore nel quale per separare le due piastre deve essere impiegato un lavoro.

Questa teoria trova riscontro in diversi esperimenti di peeling di film da substrati, infatti durante tali test si verificano rumori e scariche di luce localizzata in prossimità del punto di separazione dei due materiali. Questi fenomeni sono ben visibili al buio ed in presenza di atmosfera priva di umidità.

Esistono poi delle discordanze tra questa teoria e i reali fenomeni adesivi, infatti secondo questa teoria l'adesione dovrebbe essere bassa tra due materiali identici, mentre dovrebbe aumentare tra due materiali differenti. Nella realtà succede esattamente l'opposto.

Inoltre se si considera il caso di gomme adesive, l'aggiunta di carbon black, aumenta la loro condutività elettrica, pertanto si dovrebbero ridurre le proprietà adesive, permettendo la fuoriuscita di cariche, ma ciò non avviene.

Una ulteriore teoria è relativa al **weak boundary layer (WBL)**. Secondo questa teoria, la scarsa adesione è dovuta ad inclusioni di liquidi a basso peso molecolare o resine non curate presenti tra aderente ed aderendo, oppure molecole più corte o degradate, aria intrappolata o impurità e/o contaminanti (polvere, siliconi, olii, ecc....).

I WBL possono verificarsi anche a seguito della migrazione di additivi dal bulk alla superficie di materiali polimerici (elasticizzanti, lubrificanti, antiossidanti, ecc....).

Infine un tipico esempio di WBL è presente nel caso di materiali metallici in cui gli strati superficiali ossidati, non sono ben aderenti al componente.

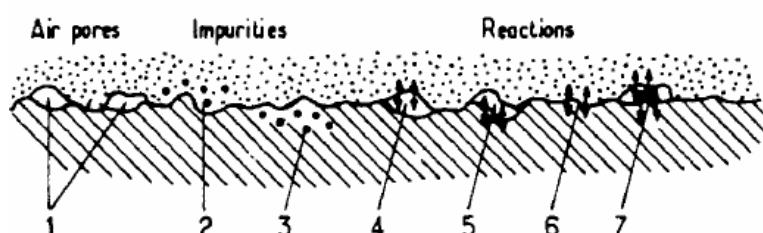


Fig. 7. Model of weak boundary layers. The seven Bikerman classes: 1) air pores; 2) and 3) impurities at the interface; 4) to 7) reactions between components and medium.

Figura I.14 Descrizione del Weak Boundary Layer

L'ultima teoria che tenta di descrivere i fenomeni adesivi è la **teoria chimica**, secondo la quale si instaura un vero e proprio legame chimico tra aderente ed aderendo. Un esempio pratico è il caso di adesivi siliconi su vetro (Figura I.15).

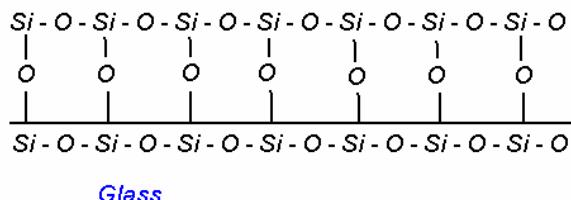


Figura I.15 legame chimico di adesione

Tutte le teorie appena descritte hanno come obiettivo quello di spiegare ed interpretare i fenomeni adesivi agenti tra due o più materiali (incollaggi, verniciature, coatings, ecc....). Tuttavia è stato visto che la maggior parte di esse presentano dei paradossi o delle mancanze nello spiegare alcuni fenomeni adesivi.

Tra queste quella dell'energia superficiale rappresenta la teoria più robusta ed affidabile per prevedere, stimare e calcolare l'adesione su tutte le classi di materiali (polimeri, metalli, ceramici e vetri).

L'attività di dottorato è stata focalizzata sullo studio dell'energia superficiale, la sua interpretazione e comprensione. La teoria dell'energia superficiale verrà approfondita nei paragrafi successivi, studiando tutte le relazioni che la governano e le tecniche più o meno recenti che sono state messe a punto al fine di effettuare una completa caratterizzazione dei fenomeni adesivi.

Sebbene l'attenzione si è focalizzata sull'energia superficiale ciò non esclude che le altre teorie appena descritte non siano valide. Infatti nello studio di qualsiasi fenomeno adesivo è necessario correlare tra loro tutte le differenti teorie, al fine di avere una completa descrizione del fenomeno.

I.2 Studio delle diverse tecniche volte ad identificare i parametri prestazionali impiegati nella teoria energetica.

Per la misurazione della tensione superficiale di liquidi e l'energia superficiale di solidi sono stati sviluppati diversi metodi. Di seguito vengono riportati i principali metodi comunemente impiegati.

Metodo dell'anello o di Du Nouy

Storicamente il metodo dell'anello è il primo che è stato sviluppato; pertanto i valori di tensione superficiale, che si trovano in letteratura, sono stati calcolati con questo metodo. Si dispone una vaschetta di vetro con il liquido di cui si vuol misurare la tensione superficiale su una piattaforma di appoggio. Si alza lentamente la piattaforma in modo che l'anello sia immerso per almeno 5 mm di profondità nel liquido e si cerca di ridurre eventuali moti ondosi indotti. Successivamente si inizia ad abbassare la piattaforma fino a quando l'anello di misura inizia a trovarsi vicino alla superficie del liquido, dove si manifestano le forze di tensione superficiale che tendono a trattenere l'anello nel liquido. Nel momento in cui lo strato superficiale del liquido si stacca dall'anello si ha la massima forza esercitata dal fluido, poiché essa ha anche direzione parallela a quella del moto, si ha che l'angolo di contatto è nullo.

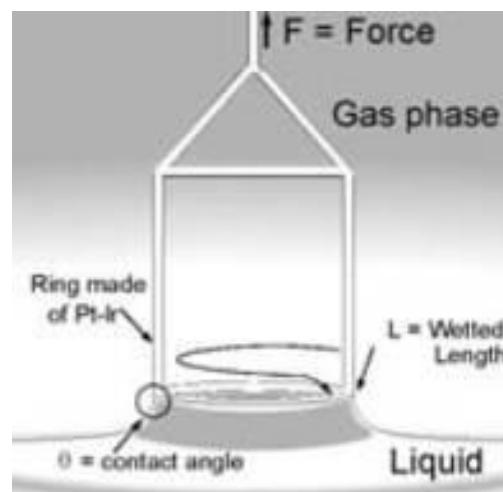


Figura I.16 Strumentazione usata nel metodo dell'anello o di Du Nouy

Il calcolo della tensione superficiale è determinato in accordo alla seguente equazione:

$$\gamma = \frac{(F_{max} - F_v)}{L \cdot \cos \theta} \quad I.12$$

dove γ è la tensione superficiale, F_{max} la forza massima applicata, F_v la forza peso del liquido sollevato, L la lunghezza bagnata e Θ l'angolo di contatto.

Metodo di Wilhelmy

Questo metodo non è altro che una misura di forza. In questo metodo, un piccolo campione con una forma di una lastra, viene immerso verticalmente in una piccola quantità di liquido e viene misurata la forza esercitata su di esso, necessario per estrarre dal liquido.

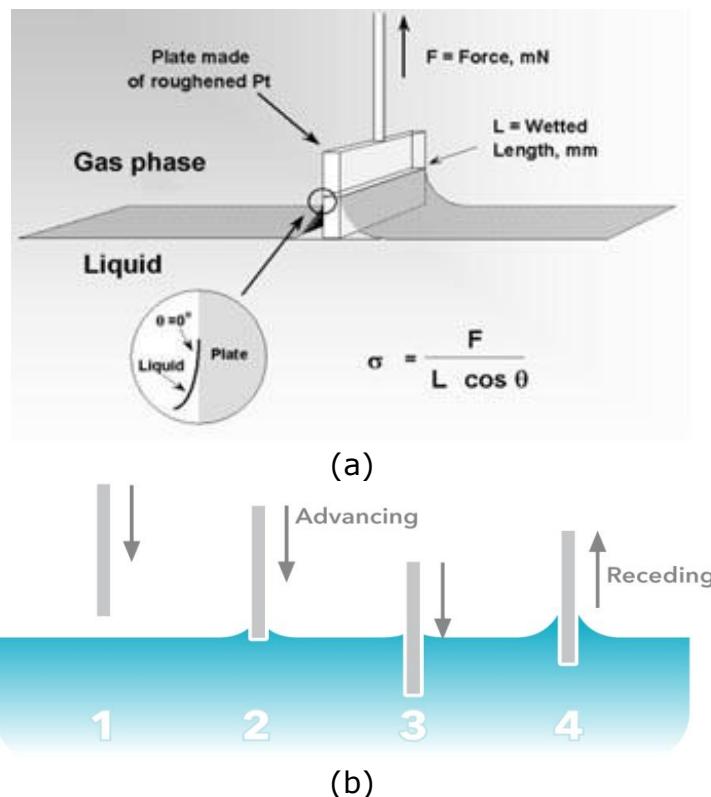


Figura I.17 (a) e (b) metodo di Wilhelmy per la misura della tensione superficiale

La lastra è dell'ordine di pochi centimetri quadrati e viene fornita di una scala o collegato ad un filo metallico di una bilancia. Nell'atto dell'estrazione il liquido forma un menisco dato dalla tensione superficiale del liquido. Si ottiene così:

$$\cos \theta = \frac{(M-m \cdot g)}{l \cdot \gamma} \quad \text{I.13}$$

Dove M è la massa della lastra più la massa del film di liquido sospeso, m è la massa della sola lastra, l è il perimetro della porzione di lamina rimasta bagnata e γ è la tensione superficiale del liquido.

Il campione è fatto di platino in modo tale che risulta completamente bagnato. Questo significa che il termine $\cos\theta$ ha valore approssimativamente pari a 1, e quindi devono essere presi in considerazione solo la forza misurata F e la lunghezza del piatto l .

Un altro metodo per calcolare la tensione superficiale di liquidi (resine, polimeri termoplastici, colle, vernici, ecc....) consiste nell'incrementare l'altezza del liquido in modo tale che la superficie liquida "bagni" il campione e conseguentemente si noterà un aumento sostanziale in peso. Quindi tramite un obiettivo macro o un microscopio si calcola l'angolo di contatto e l'altezza h del menisco.

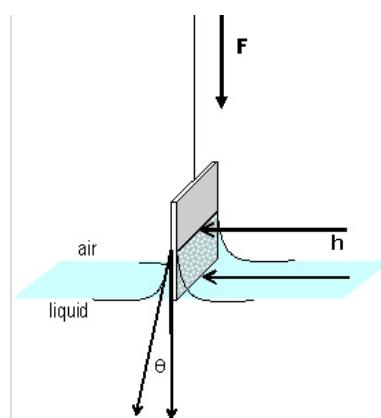


Figura I.18 Parametri sperimentali misurati durante il test di Wilhelmy

In questo caso la tensione superficiale può essere calcolata come:

$$\left(\frac{h}{a}\right)^2 = 1 - \sin \theta \quad \text{I.14}$$

Dove:

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho \cdot g}} \quad \text{I.15}$$

Con la stessa strumentazione, conoscendo la tensione superficiale del liquido di analisi, è possibile misurare anche l' energia superficiale dei solidi. Questa metodica serve a calcolare la media fra avanzante e retrocedente dell'angolo di contatto su solidi con geometria uniforme. Entrambi i lati del solido devono avere le stesse caratteristiche.

Captive Bubble

Una goccia di liquido (probe) viene inserita in una camera contenente un altro liquido (considerato come liquido-ambiente) a pressione controllata. I due liquidi devono essere chiaramente immiscibili, pertanto devono essere accoppiati liquidi polari con liquidi apolari.

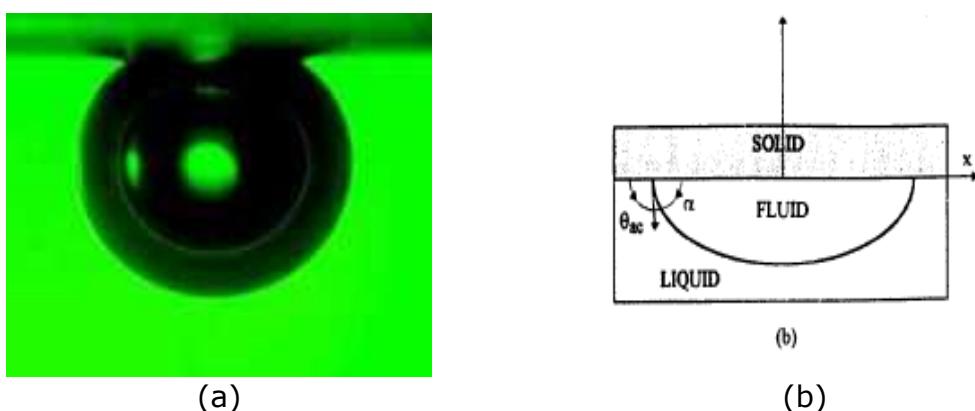


Figura I.19 (a) micrografia ottenuta tramite la tecnica del captive bubble. (b) schematizzazione del fenomeno.

Se la densità della goccia di liquido (probe) è inferiore a quella del liquido in camera, essa non risenta della forza di gravità e tende a salire posizionandosi sulla superficie del campione. Se assumiamo la forma della goccia come una perfetta sfera attraverso la Legge di Laplace si potrebbe misurare la tensione superficiale:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

I.16

Pendant Bubble

Il metodo del Pendant Bubble è probabilmente il metodo più economico per misurare la tensione interfacciale.

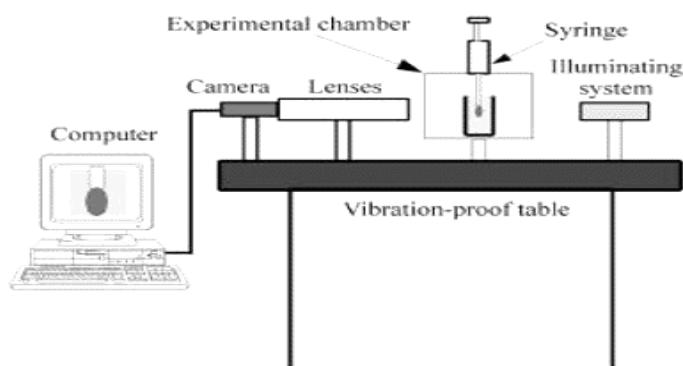


Figura I.20 Descrizione del sistema Pendant Bubble

Esso comporta la determinazione del profilo di una goccia di liquido sospesa in un altro liquido all'equilibrio. Questo equilibrio tiene conto della forza di gravità (importante in questo metodo, al contrario del metodo "Captive bubble") e delle forze di superficie.

Metodo dell'angolo di contatto per le polveri

Per determinare l'energia superficiale di una polvere solida si utilizzano misurazioni di assorbimento. La polvere viene messa all'interno di un tubo di vetro agganciato ad una bilancia avente un filtro sul fondo. Quando il tubo viene a contatto con il liquido la velocità alla quale il liquido risale viene misurata mediante l'incremento di peso del sistema in funzione del tempo. Questo tipo di fenomeno fisico può essere ricondotto a quello della capillarità.

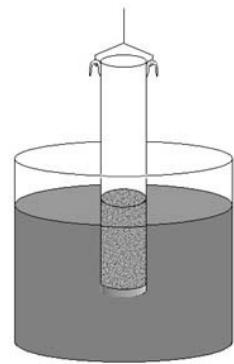


Figura I.21 Strumentazione usata nel metodo dell'angolo di contatto per le polveri

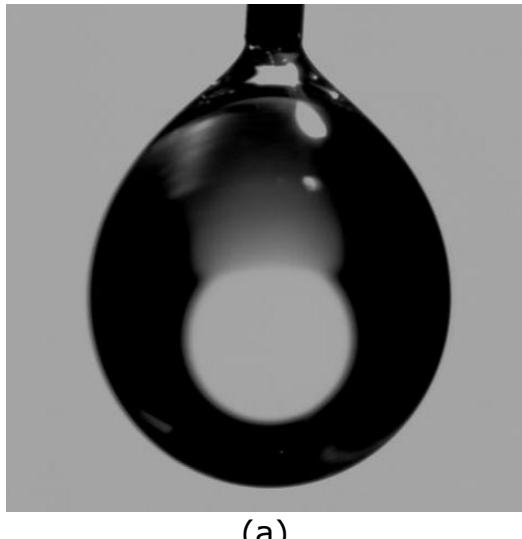
Questo significa che per il calcolo dell'angolo avanzante, che corrisponde all'angolo di contatto tra solido e liquido, può essere utilizzata l'equazione di Washburn per la capillarità:

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma_l \cdot r \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta} \quad \text{I.17}$$

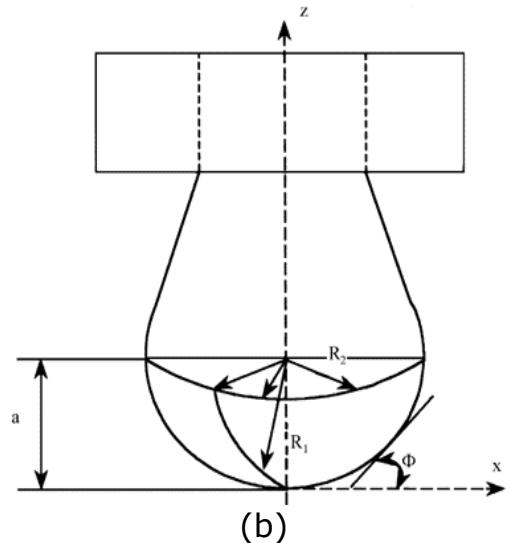
dove l è il fronte del flusso, t il tempo, γ_l la tensione superficiale del liquido, r il raggio medio di capillarità, θ è l'angolo avanzante e η la viscosità del liquido.

Metodo Pendant drop

Il metodo più usato per determinare la tensione superficiale di liquidi è quello del pendant drop. Questo test consiste nel far fuoriuscire da un ago di una siringa di precisione una goccia del liquido da esaminare; la goccia deve avere un volume noto e deve rimanere attaccata alla punta dell'ago sebbene sia soggetta alla gravità.



(a)



(b)

Figura I.22 (a) micrografia di una goccia pendente (b) sistema di riferimento e modellazione della forma della goccia

La tensione superficiale può essere calcolata attraverso l' analisi della forma della goccia come mostrato in Figura I.22.

$$B = \frac{a^2 g \Delta \rho}{\gamma} \quad \text{I.18}$$

L'equazione I.18 consente di determinare la tensione superficiale del liquido in funzione della forma della goccia attraverso il parametro B. Tale parametro può essere ricavato analiticamente risolvendo l'equazione di Bashforth-Adams:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{\frac{x}{a}} = -B \cdot \frac{z}{a} + 2 \quad \text{I.19}$$

Dove:

$$R_1 = \frac{ds}{d\phi} = \frac{[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2]^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2 z}{dx^2}} \quad \text{I.20}$$

$$\sin \phi = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{I.21}$$

Il parametro B può essere valutato anche tramite la formula empirica di Hu-Reed (equazione I.22) che tiene conto dei principali parametri geometrici della goccia. In particolare si misura il diametro massimo della goccia (Figura I.23 a), quindi si riporta tale distanza in verticale, a partire dall'apice della goccia (Figura I.23 b), a questo punto viene eseguita la misura orizzontale del diametro secondario in prossimità della fine del segmento verticale (Figura I.23 c).

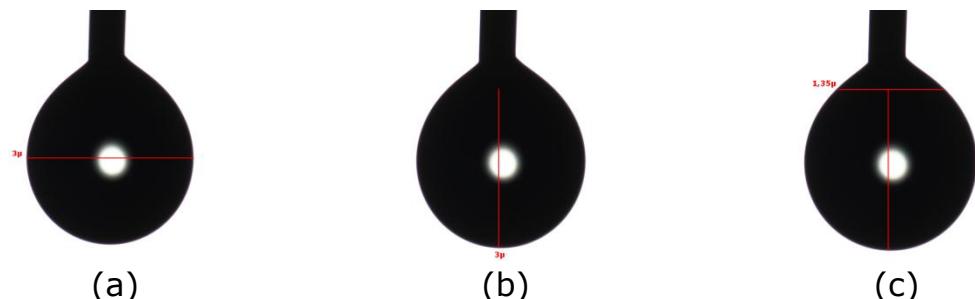


Figura I.23 (a) calcolo diametro massimo. (b) distanza diametro massimo applicata a partire dall'apice della goccia. (c) calcolo del diametro secondario.

$$B = [e^{(-6.70905 + 15.30025S - 1644709S^2 + 9.92425S^3 - 2.585035S^4)}]^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.22}$$

Dove

$$S = \frac{D_e}{D_s} \quad \text{I.23}$$

Misura dell'angolo di contatto

Questo rappresenta il metodo più utilizzato per la misura della bagnabilità e dell'energia superficiale di solidi.

La versione originale di questa tecnica prevede l'applicazione di una goccia mediante una siringa di alta precisione sulla superficie da analizzare, quindi attraverso una misura dell'angolo di contatto, mediante goniometro, è possibile estrapolare le proprietà chimico-fisiche di adesione.

Questa tecnica prevede l'acquisizione e digitalizzazione della vista laterale della goccia appoggiata sulla superficie, tramite una fotocamera ad alta risoluzione. Per migliorare la definizione dell'immagine la goccia viene retroilluminata.

Il vantaggio di questa procedura risiede nella semplicità di esecuzione e nella possibilità di distribuire le gocce su varie parti del campione. In tal modo è possibile ottenere misure affidabili e ripetibili di bagnabilità ed energia superficiale ed, in aggiunta, è possibile valutare anche l'eterogeneità del campione.

L'angolo di contatto che si viene a formare non è altro che un equilibrio meccanico tra le azioni delle tre tensioni interfacciali nei punti trifasici di contatto. Nel sistema considerato si possono infatti distinguere tre superfici di separazione per ognuna delle quali corrisponde un parametro che influenza la forma della goccia:

- Superficie Liquido-Vapore (in genere aria) e relativa tensione superficiale liquido-vapore γ_l
- Superficie Solido-Vapore e la relativa tensione superficiale solido-vapore γ_s
- Superficie Solido-Liquido e la relativa tensione superficiale γ_{sl}

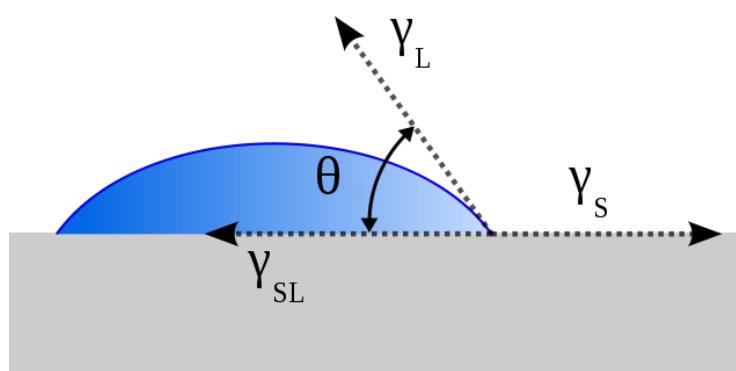


Figura I.24 angolo di contatto e equilibrio nel punto trifasico del contatto tra le tre componenti orizzontali delle tensioni superficiali

La possibilità di stimare la tensione superficiale di un solido attraverso l'angolo di contatto si basa sulla relazione proposta più di 200 anni fa da Young.

Un fluido posto, come goccia, su una superficie solida generalmente ha un angolo di contatto finito tra il liquido e il solido. Se l'area del solido, coperta dalla goccia, varia di una piccola quantità (ΔA), sarà accompagnata da un cambiamento dell'energia libera di Gibbs in superficie ΔG_s data da:

$$\Delta G_s = \Delta A(\gamma_{sl} - \gamma_s) + \Delta A \cdot \gamma_l \cdot \cos(\theta - \Delta\theta) \quad \text{I.24}$$

Dove $\Delta\theta$ è associata al cambiamento nell'angolo di contatto che comporta un cambiamento dell'area di contatto. All'equilibrio si ha:

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta A} \right) = 0 \quad \text{I.25}$$

E quindi si ottiene la seguente relazione:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (\text{equazione di Young}) \quad \text{I.26}$$

L'equazione di Young contiene solo due quantità misurabili, l'angolo di contatto θ e la tensione superficiale liquido-vapore γ_l . Per poter determinare le altre due quantità γ_s e γ_{sl} è necessario avere una ulteriore relazione. Per tale motivo sono stati sviluppati differenti modelli matematici (descritti nel paragrafo seguente) che consentono di rendere l'equazione di Young risolvibile.

Tuttavia la semplice misura dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua rappresenta un punto di partenza per stabilire un'altra proprietà superficiale che è rappresentata dalla "bagnabilità".

A seconda dell'angolo di contatto che l'acqua forma con la superficie solida si possono distinguere diverse condizioni. L'angolo di contatto può variare da 0° ($\cos \theta = 1$) a 90°

(cos $\theta=0$) fino a quasi 180° (cos $\theta=-1$). Dal punto di vista fisico la bagnabilità è relazionata alle tre tensioni superficiale tramite il coefficiente di spandimento (*spreading coefficient*).

$$S = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl} \quad \text{I.27}$$

Se $S>0$ cioè $\gamma_s - \gamma_{sl}$ è maggiore di γ_l la goccia tende a spandersi completamente sulla superficie del materiale ($\theta=0$); l'olio di silicone su molte superfici (vetri, metalli e alcune plastiche) determina una completa bagnabilità, ciò è dimostrato dalla bassa tensione superficiale dell'olio. Per questa ragione i surfattanti, che hanno una bassa tensione superficiale, sono spesso aggiunti alle vernici in modo da renderle bagnabili su qualsiasi superficie. Quindi a seguito dell'affinità chimica tra liquido e materiale, si ottiene un incremento dell'area di contatto dei due materiali, ottenendo così una buona bagnabilità.

Se $S<0$ cioè $\gamma_{sl} - \gamma_s$ è maggiore di γ_l non c'è alcuna affinità chimica tra i due materiali e il liquido non bagnerà la superficie rimanendo appoggiato su di essa assumendo una forma sferica con un angolo di contatto molto elevato ($\theta=180^\circ$) così da stabilire il minimo contatto con la superficie.

L'angolo che si forma tra la goccia e superficie del materiale da investigare può essere:

- $\theta_c = 0$ la superficie è completamente bagnabile (“superidrofilica”)

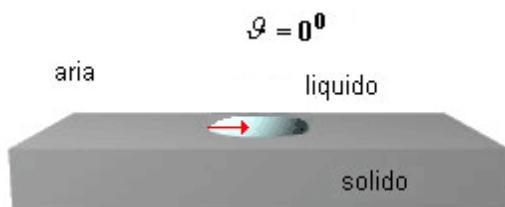


Figura I.25 Superficie completamente bagnabile

Essa è dovuta ad una bassa tensione superficiale del liquido, ad una bassa tensione interfacciale e ad una grande tensione superficiale del solido. E' quello che si verifica, per esempio, nel caso dell'olio sul vetro.

- $0 < \theta_c < 90^\circ$ superficie parzialmente bagnabile

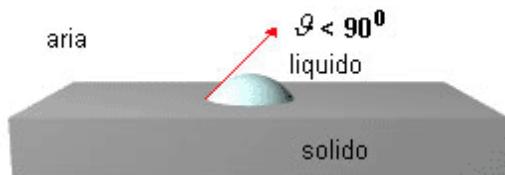


Figura I.26 Superficie parzialmente bagnabile

Questa situazione si presenta quando $\gamma_s > \gamma_{sl}$ ed è particolarmente evidente quando l'energia superficiale del solido è elevata.

- $\theta_c > 90^\circ$ superficie non bagnabile (“idrofobica”)

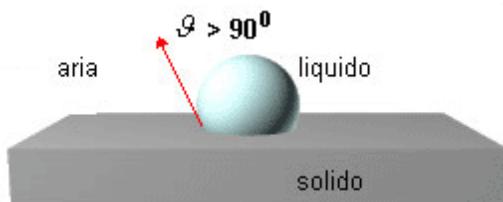


Figura I.27 Superficie non bagnabile

Nessuna affinità tra liquido e materiale.

Dall'equazione di Young si dimostra che per avere una buona bagnabilità si devono avere valori di $\cos\theta$ vicini all'unità, che a loro volta si ottengono con angoli di contatto vicini allo zero; più è acuto l'angolo maggiore sarà la bagnabilità, mentre un angolo ottuso corrisponde ad una bagnabilità molto bassa.

Tuttavia con questo metodo di misura, si ottiene una visione 2D della goccia che permette di valutare solo due angoli di contatto, quello di destra e di sinistra, e non fornisce la possibilità di vedere ogni punto di contatto tra goccia e campione (circonferenza ottenuta dal luogo dei punti trifasici).

Inoltre con il diminuire dell'angolo di contatto e specialmente della rugosità superficiale, l'immagine del profilo della goccia appare sempre più sfocata. Pertanto diventa estremamente difficile localizzare il punto preciso in cui il profilo della goccia incontra la superficie e quindi estrarre l'angolo di contatto con precisione. Inoltre, se diminuisce la

eterogeneità della superficie accade che vi saranno diversi angoli di contatto poiché la goccia non si distribuisce uniformemente sul materiale.

Per ovviare a tali inconvenienti, è stato sviluppato un metodo per l'estrapolazione della bagnabilità ed energia superficiale tramite il diametro della goccia vista dall'alto.

In questo caso quindi il “diametro di contatto” e il volume sono considerati degli “input” all'interno del metodo. La luce di contrasto in questo caso è usualmente posizionata al di sotto della goccia.

Una problematica che nasce dall'uso di tale sistema è relativo all'identificazione del diametro di contatto. Infatti per angoli di contatto minori di 90° la linea di contatto è perfettamente visibile dall'alto e quindi il diametro che si considera è riconducibile al reale “diametro di contatto” tra superficie e liquido.

Per angoli di contatto maggiori 90° la linea di contatto non è visibile, ciò che si visualizza sarà un diametro massimo (“equatoriale”). Pertanto tale tecnica è più adatta per materiali bagnabili, che presentano bassi angoli di contatto.

Con questa tecnica il volume della goccia è un parametro necessario da inserire nel calcolo dell'angolo di contatto. Per questa ragione tale tecnica può esser utilizzata solo per la misurazione di un angolo di contatto statico, dove il rigido controllo sulla quantità di liquido è garantito dall'uso della micropipetta. Nel caso quindi della presenza di “isteresi dell'angolo di contatto” si potrebbero misurare solo variazioni lentissime dei cosiddetti angoli di contatto “avanzante” e “retrocedente”.

Questa tecnica richiede una discreta qualità di immagine che permetta solamente di visualizzare solo la forma semi-sferica della goccia, al contrario dell'immagine laterale della goccia che, per il calcolo dell'angolo di contatto, ha bisogno di una ottima risoluzione e messa a fuoco del punto di contatto.

Conoscendo il volume della goccia, sono state sviluppati differenti modelli per calcolare il diametro della goccia e quindi l'angolo di contatto. Il più recente è quello di Rafael Tadmor che considera la goccia appoggiata sulla superficie come una porzione di sfera. Il volume corrispondente a questa parte di sfera sarà dato dalla differenza del solido di rivoluzione (V_{IC}) ottenuto a partire dal settore circolare sotteso dalla porzione di circonferenza e il cono di rivoluzione ottenuto attraverso la rivoluzione del triangolo sotteso al medesimo angolo (V_{FC}).

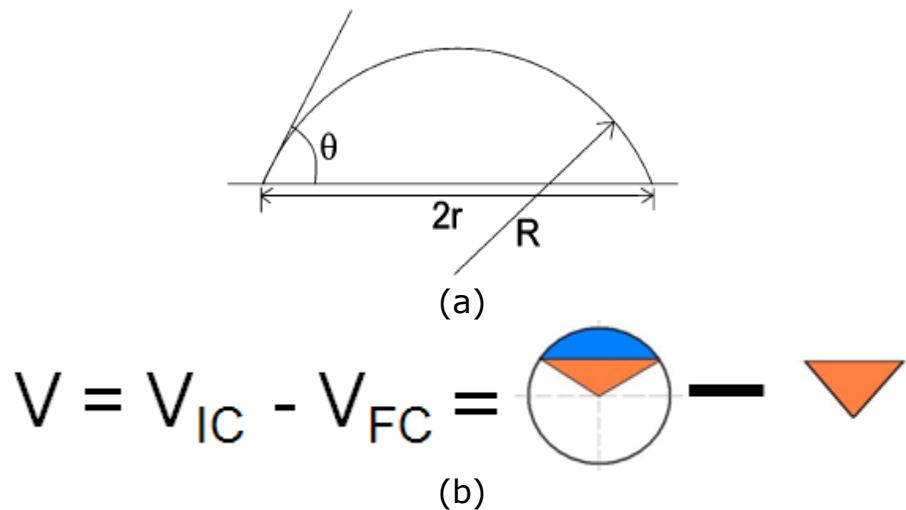


Figura I.28 (a) e (b) modellazione del fenomeno

Pertanto V_{IC} sarà:

$$V_{IC} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\alpha=0}^{\theta} \int_{r=0}^R r \cdot \sin(\alpha) \cdot d\varphi \cdot d\alpha \cdot dr = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot R \cdot (1 - \cos \theta) \quad \text{I.28}$$

Mentre invece il corrispondente volume del cono con superficie piana sarà:

$$V_{FC} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h \quad \text{I.29}$$

Considerando che

$$r = R \cdot \sin \theta \quad \text{I.30}$$

$$h = R \cdot \cos \theta \quad \text{I.31}$$

L'equazione I.29 può essere modificata come:

$$V_{FC} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \sin(\theta)^2 \cdot R \cdot \cos \theta = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \sin(\theta)^2 \cdot \cos \theta \quad \text{I.32}$$

Pertanto il volume della calotta sferica è dato da:

$$V = V_{IC} - V_{FC} = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot R \cdot (1 - \cos \theta) - \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \sin(\theta)^2 \cdot \cos \theta = \frac{\pi}{3} \cdot R^3 \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos(\theta)^3) \quad I.33$$

Quindi utilizzando la formula inversa, si avrà il valore del raggio della sfera:

$$R = \frac{\sqrt[3]{V}}{\sqrt[3]{\frac{\pi}{3} \cdot [2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos(\theta)^3]}} \quad I.34$$

Il raggio r della calotta sferica (goccia) è dato da:

$$r = \frac{\sqrt[3]{V} \cdot \sin \theta}{\sqrt[3]{\frac{\pi}{3} \cdot [2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos(\theta)^3]}} \quad I.35$$

E quindi il diametro sarà:

$$d = \frac{2 \cdot \sqrt[3]{V} \cdot \sin \theta}{\sqrt[3]{\frac{\pi}{3} \cdot [2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos(\theta)^3]}} \quad I.36$$

Questa equazione è valida nel caso in cui l'angolo di contatto tra goccia e superficie è minore di 90° , pertanto il diametro misurato è quello reale di contatto. Invece nel caso in cui gli angoli di contatto superano i 90° , il diametro misurato è quello della circonferenza apparente, come mostrato in Figura I.29, e l'equazione avrà la seguente espressione:

$$d = \frac{2 \cdot \sqrt[3]{V}}{\sqrt[3]{\frac{\pi}{3} \cdot [2 + 3 \cdot \cos(180 - \theta) + \cos(180 - \theta)^3]}} \quad I.37$$

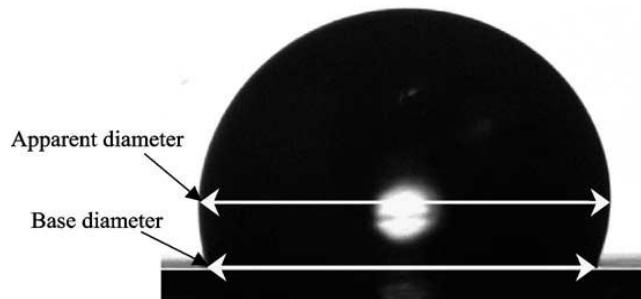


Figura I.29 Diametro di base e apparente

Tramite queste due equazioni è possibile correlare i valori dei diametri delle gocce di liquido viste dall'alto, nonchè l'angolo di contatto. In Figura I.30 è mostrato l'andamento di questa correlazione secondo Tadmor.

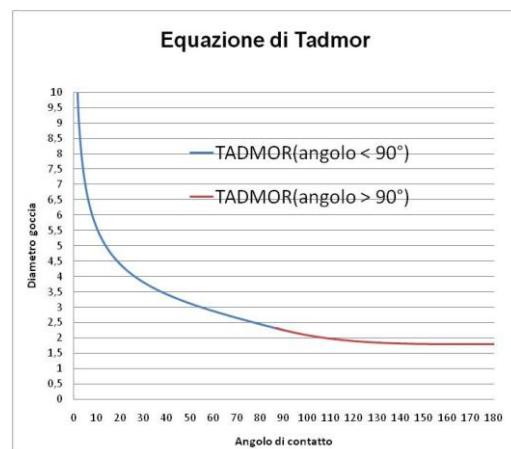


Figura I.30 Andamento della curva di Tadmor

I.3 Stato dell'arte dei differenti modelli teorici per la valutazione dell'energia superficiale tramite la misura dell'angolo di contatto

Come visto nel paragrafo precedente, a differenza della tensione superficiale di un liquido, l'energia superficiale di un solido non è facilmente misurabile.

Infatti nella classica equazione di Young (equazione I.26) si hanno due incognite: l'energia superficiale del solido e la tensione interfacciale. Si ha pertanto due incognite in una sola equazione, di conseguenza è necessario identificare una ulteriore equazione che consenta di rendere il sistema risolvibile.

Attraverso l'impiego dei modelli, che verranno esposti di seguito, è possibile trovare una soluzione analitica.

I.3.1 Modello di Zysman

Storicamente l'interpretazione dell'angolo di contatto in termini di energia superficiale del solido iniziò con Zysman.

Gli angoli di contatto per una serie di liquidi omologhi vengono spesso sintetizzati da una formula empirica proposta da Zisman:

$$\cos \theta = 1 - \beta \cdot (\gamma_l - \gamma_c) \quad \text{I.38}$$

Dove γ_c è la tensione superficiale critica, cioè la tensione superficiale per la quale si ha un angolo di contatto pari a zero.

In pratica si prendono alcuni liquidi con caratteristiche chimiche simili e si misura l'angolo di contatto con il solido del quale si vuole determinare l'energia superficiale. Riportando su un grafico in ordinate il coseno dell'angolo di contatto ed in ascisse la tensione superficiale del liquido, si ricava sperimentalmente un andamento approssimabile a quello di una retta. Di qui è nata l'idea di effettuare una estrappolazione per $\theta=0$ (in cui $\cos\theta=1$) ricavando in questo modo la tensione superficiale critica (γ_c).

In effetti, nessun liquido raggiunge realmente il valore zero dell'angolo di contatto; se ciò accadesse, il liquido si distenderebbe sulla superficie del solido formando un film monomolecolare ancora in grado di mantenere una propria coesione senza frammentarsi.

In questo caso, la tensione superficiale del liquido risulterebbe pressoché coincidente con quella del solido.

Successivamente si è tentato di relazionare la tensione superficiale critica γ_c con l'energia superficiale del solido investigato γ_s

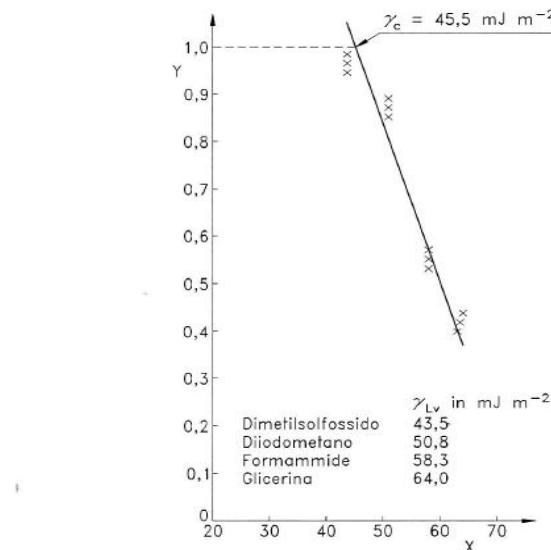


Figura I.31 Estrapolazione dell'energia superficiale critica secondo Zisman

L'ipotesi di Zisman, appena formulata, può essere dimostrata fisicamente. A questo scopo, si considerino due sostanze differenti unite tra loro da forze di adesione.

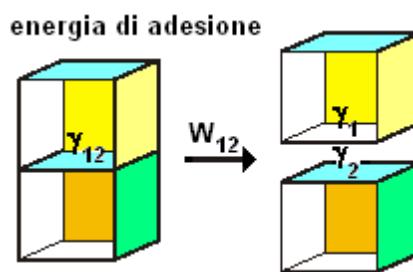


Figura I.32 Lavoro di adesione ed energia di adesione

L'energia necessaria per separarle è data dalla differenza fra l'energia superficiale delle superfici separate e l'energia interfacciale delle due superfici. Secondo Duprè il lavoro di adesione è dato da:

$$W'_{adhesion} = \gamma_1 A + \gamma_2 A - \gamma_{12} A \quad I.39$$

dividendo entrambi i membri per A, si ottiene l'energia superficiale unitaria:

$$W_{adhesion} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad I.40$$

Si consideri ora un'unica sostanza la cui struttura unitaria è garantita unicamente da forze di coesione.

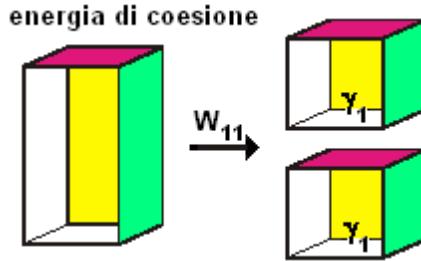


Figura I.33 Lavoro di coesione ed energia di coesione

In questo caso, l'energia necessaria per separare due superfici è data dalla differenza fra l'energia superficiale delle superfici separate e quella delle due superfici unite da forze di coesione (in questo caso l'energia superficiale del sistema in totale è nulla).

$$W'_{cohesion} = \gamma_1 A + \gamma_1 A - 0 \quad I.41$$

dividendo entrambi i membri per A, si ottiene l'energia superficiale unitaria

$$W_{cohesion} = 2 \gamma_1 \quad I.42$$

Come visto in precedenza il lavoro di adesione che si manifesta tra un solido ed un liquido, secondo l'equazione di Duprè è:

$$W_{adhesion} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad I.43$$

Combinando questa equazione con l'equazione di Young I.26 si ottiene:

$$W_{\text{adhesion}} = \gamma_l + \gamma_l \cos \theta = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad \text{I.44}$$

Nel caso in cui $\cos \theta = 1$ (quindi $\theta = 0$) risulta:

$$W_{\text{adhesion}} = 2 \gamma_l \quad \text{I.45}$$

Pertanto considerando l'equazione del lavoro di coesione (equazione I.42) si ha:

$$W_{\text{adhesion}} = W_{\text{cohesion}} \quad \text{I.46}$$

In seguito al lavoro di Zysman si svilupparono due principali scuole di pensiero: la prima considerava la tensione superficiale tenendo conto di equazioni di stato e la seconda considerava l'energia superficiale come somma di diversi contributi.

I.3.2 Modelli basati su equazioni di stato

Come già accennato, una scuola di pensiero ha cercato di trovare una relazione diretta (equazione di stato) tra le grandezze γ_{sl} , γ_{lv} e γ_{sv} [1]. Una delle equazioni di stato è quella proposta da Antonow. La legge di Antonow lega queste tre grandezze per un sistema solido-liquido in modo molto semplice:

$$\gamma_{sl} = |\gamma_{lv} - \gamma_{sv}| \quad \text{I.47}$$

Combinando questa equazione con quella di Young (I.26) si ricava:

$$\cos \theta = -1 + 2 \cdot \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \quad \text{I.48}$$

In tal modo si può ricavare γ_{sv} a partire dalla conoscenza di γ_{lv} e $\cos \Theta$.

Una volta che si conosce γ_{sv} , si può ricavare γ_{sl} applicando la relazione di Antonow.

Un'altra equazione di stato può essere ottenuta dalla legge di Berthelot che esprime il lavoro di adesione interfacciale (W_{sl}) uguale alla media geometrica del lavoro di coesione del solido (W_{ss}) e il lavoro di coesione del liquido (W_{ll}):

$$W_{sl} = (W_{ss} \cdot W_{ll})^{0.5} \quad \text{I.49}$$

Pertanto considerando l'equazione del lavoro di adesione (equazione I.42) e del lavoro di coesione (equazione I.43), si ottiene la seguente relazione che vale nelle ipotesi di Berthelot:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l} \quad \text{I.49}$$

Combinando quest'ultima equazione con l'equazione di Young è possibile determinare l'energia superficiale del solido.

Si evidenzia che l'equazione di Berthelot è parzialmente giustificata dalla teoria di London sulle interazione intermolecolari, mentre invece l'equazione di Antonow che non è adeguatamente basata su un approccio scientifico non è molto usata.

La validità delle due teorie per stimare la tensione superficiale del solido γ_{sv} è stata valutata usando gli angoli di contatto sperimentali di un gran numero di liquidi sullo stesso materiale solido. Si è notato che il valore γ_{sv} non risulta costante, in particolare l'equazione di Antonow sovrastima la tensione interfacciale γ_{sl} , mentre quella di Berthelot la sottostima. In letteratura sono stati fatti diversi tentativi per modificare la legge di Berthelot mediante fattori correttivi. Girifalco e Good, per esempio, proposero un fattore Φ chiamato parametro di interazione di Good che caratterizza le interazioni interfacciali da inserire nell'equazione I.49:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \phi \cdot \sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l} \quad \text{I.50}$$

Nel caso in cui nel sistema interfacciale si verificano lo stesso tipo di interazioni in entrambe i materiali, è assunto $\phi=1$.

ϕ è stato quantificato per i vari sistemi usando il volume molare delle due fasi in contatto. Successivamente Neumann [2] derivò altre tre forme dell'equazione di stato. La prima è basata sulle relazioni fondamentali della termodinamica riguardanti le interazioni intermolecolari:

$$\gamma_{sl} = \left\{ \sqrt{\gamma_s} - \sqrt{\gamma_l} \right\} / \left\{ 1 - 0.015 \cdot \sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l} \right\} \quad \text{I.51}$$

La seconda espressione è stata modificata considerando l'ipotesi di Berthelot:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l} \cdot e^{\{-\beta_1 \cdot (\gamma_l - \gamma_s)^2\}} \quad \text{I.52}$$

La terza è ottenuta da una ulteriore modifica dell'ipotesi di Berthelot:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l} \cdot \{1 - \beta_2 \cdot (\gamma_l - \gamma_s)^2\} \quad \text{I.53}$$

I coefficienti $\beta_1=0.0001247$ e $\beta_2=0.0001057$ sono stati determinati sperimentalmente. A tale scopo furono condotte diverse misure di angolo di contatto per solidi standard (ad esempio mica, fluoropolimeri, polietilene, polipropilene e polietilen-tereftalato) utilizzando differenti liquidi.

I.3.3 Modello di Fowkes

L'idea di partizionare l'energia libera di superficie in componenti individuali si basa sul concetto che la quantità γ_{sl} è determinata da differenti interazioni interfacciali che dipendono dalle proprietà del liquido e dal solido che si intende investigare.

Il primo approccio di un energia superficiale frazionata fu sperimentato da Fowkes.

Egli infatti postulò che l'energia superficiale totale può essere espressa come somma di differenti componenti di energia superficiale, ognuna delle quali si riferisce ad una specifica tipologia di forza intermolecolare:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^o \quad \text{I.54}$$

dove $\gamma_s^d, \gamma_s^p, \gamma_s^h, \gamma_s^i, \gamma_s^{ab}, \gamma_s^o$ sono, rispettivamente, l' energia superficiale dispersa, energia polare, legami ad idrogeno, energia di induzione, e acido/base; mentre l'ultimo termine s riferisce a tutte le possibili interazioni rimanenti.

Secondo Fowkes la componente di dispersione dipende dalle interazioni di London derivanti dalle fluttuazioni del dipolo elettronico. Queste interazioni avvengono comunemente nella materia, in particolare si generano dall'attrazione tra atomi e molecole adiacenti.

Le forze di London dipendono dal tipo di attrazione mutua degli elementi della materia e non dipendono da altri tipi di interazioni.

Le rimanenti interazioni di Van der Waals (i.e. Keesom, Debye) sono considerate da Fowkes come contributo dovuto alla componente dell'energia superficiale legata alla forze di induzione (γ_s^i).

Fowkes analizzò materiali nei quali le interazioni di dispersione (componente dispersa dell'energia superficiale) erano le uniche forze interagenti tra i materiali e i liquidi usati. In questo caso l'energia superficiale del materiale è uguale alla sola componente dispersa. Considerando questo sistema, Fowkes determinò l'energia superficiale corrispondente all'interfaccia solido-liquido secondo la seguente media geometrica:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad \text{I.55}$$

Questa relazione è la stessa di quella basata sulle ipotesi di Berthelot, ma limitata ad interazione interfacciali di London.

Tale equazione può essere scritta come una equazione lineare ($y=ax+b$) nel seguente modo:

$$\cos \theta = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_l^D}} - 1 \quad I.56$$

Dove $\cos \theta$ è misurato sperimentalmente e l'energia superficiale dispersa del solido costituisce l'unica incognita.

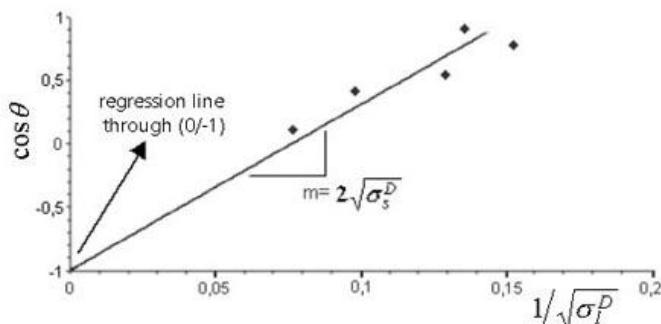


Figura I.34 Estrapolazione lineare della parte dispersa dell'energia superficiale tramite il modello di Fowkes

Riportando in grafico quest'ultima equazione (Figura I.34), dal coefficiente angolare della retta di regressione lineare è possibile ricavare l'energia superficiale dispersa del solido.

Se si fa uso di un solo liquido disperso (ad esempio il diiodometano), si può semplicemente sostituire il valore dell'angolo di contatto nella formula precedente e ricavare la frazione dispersa dell'energia superficiale.

Successivamente, nota la componente dispersa, è possibile calcolare la componente polare, partendo dalla seguente equazione:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad I.57$$

In questo caso, si tiene conto del lavoro di adesione ottenuto come somma del lavoro di adesione dovuto alla parte dispersa e polare, secondo la relazione:

$$W_{sl} = W_{sl}^d + W_{sl}^p = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad I.58$$

Combinando quest'ultima equazione con l'equazione I.44, si ricava:

$$W_{sl}^p = \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) - 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad \text{I.59}$$

Da quest'ultima relazione è possibile calcolare il lavoro di adesione legato alla componente polare poiché l'angolo di contatto è misurato sperimentalmente, γ_s^d è stato ricavato dalla precedente regressione lineare usando un liquido apolare, mentre γ_l^d è noto da letteratura. Quindi ricavato il valore del lavoro di adesione polare è possibile calcolare la componente polare del materiale analizzato tramite la seguente relazione:

$$W_{sl}^p = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\gamma_l^p} \quad \text{I.60}$$

Pertanto è possibile realizzare un grafico dove in ordinate è riportato il lavoro di adesione polare ed in ascisse $2 \cdot \sqrt{\gamma_l^p}$, di conseguenza effettuando una regressione lineare sulla base dei dati sperimentali ottenuti, è possibile determinare la componente polare dell'energia superficiale del materiale dal coefficiente angolare della retta $\sqrt{\gamma_s^p}$.

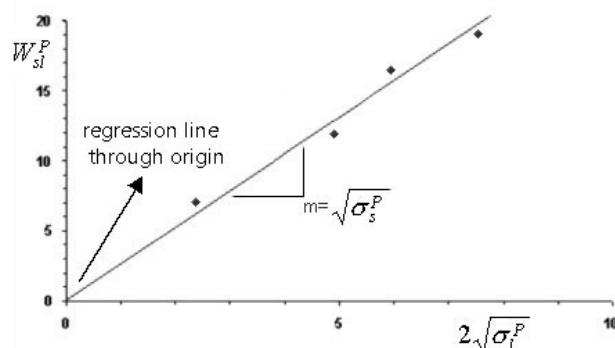


Figura I.35 Estrapolazione lineare della parte dispersa dell'energia superficiale tramite il modello di Fowkes

In tal modo, con due regressioni lineari, è possibile calcolare i contributi di energia superficiale dovuti alla componente polare e dispersa.

Successivamente Fowkes estese il suo modello anche al calcolo della componente dovuta al legame idrogeno (modello esteso di Fowkes).

Secondo questo modello l'energia superficiale totale del materiale è funzione di tre contributi:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h \quad \text{I.61}$$

I primi due sono calcolabili con le relazioni e i metodi visti in precedenza, per quanto concerne l'ultimo, si può considerare la seguente relazione:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} + \sqrt{\gamma_s^h \cdot \gamma_l^h} \right) \quad \text{I.62}$$

In questo caso la frazione del lavoro di adesione dovuta al legame ad idrogeno è pari a:

$$W_{sl}^h = \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad \text{I.63}$$

Anche in questo caso tutti i termini del secondo membro sono noti e quindi il lavoro di adesione può essere espresso come:

$$W_{sl}^h = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^h \cdot \gamma_l^h} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^h} \cdot \sqrt{\gamma_l^h} \quad \text{I.64}$$

Quindi con lo stesso metodo utilizzato per la parte polare è possibile conoscere il valore della componente dell'energia superficiale dovuta a legami ad idrogeno. In questo caso tipicamente vengono utilizzati liquidi polari che presentano legami idrogeno come l'acqua distillata.

I.3.4 Modello di Owens-Wendt

A differenza di Fowkes, Owens e Wendt considerarono che l'energia superficiale totale dipende solo da due contributi, quello disperso e quello polare (equazione I.65)[1]. All'interno della componente polare sono considerate le interazione idrogeno, indotte, acido/base, ecc.... Di conseguenza la frazione dispersa assume lo stesso significato nei due modelli, mentre la componente polare ha un significato diverso tra la teoria di Fowkes e quella di Owens-Wendt.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{I.65}$$

La relazione utilizzata per questo modello è la seguente:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad \text{I.66}$$

Sostituendo l'equazione di Young, si ottiene:

$$\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} = 0.5 \cdot \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) \quad \text{I.67}$$

Se si considerano due liquidi come l'acqua (W) e il diiodomentano (D), si ottiene il seguente sistema:

$$\begin{cases} \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_w^p} = 0.5 \cdot \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta_w) \\ \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_d^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_d^p} = 0.5 \cdot \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta_D) \\ \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \end{cases} \quad \text{I.68}$$

Tale modello può essere risolto anche tramite regressione lineare (risoluzione di Rabel); in tal caso l'equazione I.67 può essere scritta secondo questa altra forma:

$$\frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos\theta)}{2 \cdot \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^d}} \quad \text{I.69}$$

L'equazione, noti i valori sperimentali dell'angolo di contatto, permette di essere rappresentata come segue:

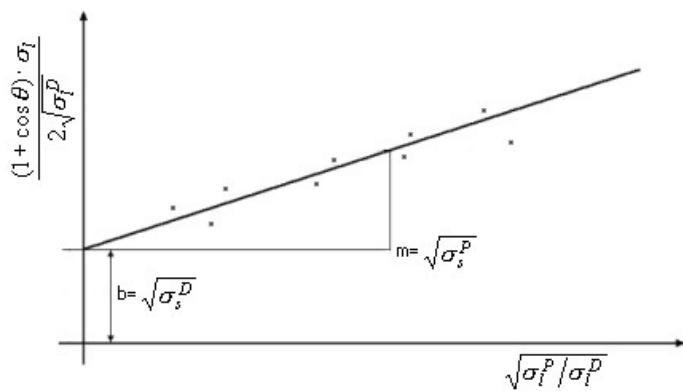


Figura I.36 estrapolazione lineare delle due componenti dell'energia superficiale (polare e dispersa) tramite il modello di Owens-Wendt

Il coefficiente angolare della retta è funzione della componente polare dell'energia superficiale, mentre l'ordinata dell'intercetta è funzione della componente dispersa.

Negli stessi tempi anche Kaelble pubblicò una equazione simile in termini di forze di dispersione e forze polari. Per questo motivo tale approccio viene anche chiamato come modello di Owens-Wendt-Kaelble.

Poichè nell'equazione sono presenti due incognite (γ^d e γ^p) riguardanti il solido, è necessario misurare gli angoli di contatto di almeno due liquidi differenti sulla stessa superficie e quindi mettere a sistema le due equazioni ottenute. Se si considerano, per esempio, come liquidi polari l'acqua (W) e la glicerina (G) e come liquido disperso il diiodometano (D), sono possibili solo due combinazioni delle tre ammissibili: (WD) o (GD). La combinazione (AG) non è possibile perché entrambi sono liquidi polari. Quindi

nella misurazione dell'energia superficiale libera, si possono utilizzare diverse combinazioni di liquidi, assicurandosi però che ve ne sia uno polare e uno disperso.

I.3.5 Modello di Van Oss-Chaudhury-Good

Attualmente il modello di Van Oss-Chaudhury-Good è quello più avanzato ed affidabile in quanto consente di determinare, attraverso la misura dell'angolo, di contatto la componente acida e basica dell'energia superficiale [3-6].

Questo modello si basa sulla ben nota teoria acido/base di Lewis.

Secondo la teoria di Lewis un acido è una sostanza capace di accettare un doppietto elettronico da un'altra specie chimica, mentre una base è una sostanza capace di donare un doppietto elettronico ad un'altra specie chimica.

Il legame che si instaura quando reagiscono una base ed un acido di Lewis è detto *legame covalente dativo*. Le interazioni acido/base sono interazioni a corto raggio, circa 3 Angstrom, mentre l'altra componente (chiamata di Lifshitz-Van der Waals (LW)) tiene conto di tutte le interazione a lungo raggio (i.e. London, Debye, Keesom)

I due contributi sono così relazionati:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad \text{I.70}$$

Occorre sottolineare che la componente γ_s^{LW} tiene conto di tutte le forze di dispersione, contrariamente agli altri modelli nei quali nella componente γ_s^d , si tiene conto delle interazioni di London, mentre le altre interazioni di Van der Waals (i.e. Debye, Keesom) vengono considerate nel contributo della componente γ_s^i legata alla forze di induzione.

Per quanto riguarda le forze acido/base, essendo polari, può essere fatta la seguente similitudine:

$$\gamma_s^p = \gamma_s^{AB} \quad \text{I.71}$$

Tuttavia la componente polare o acido/basica può essere suddivisa nelle due frazioni: acido e base secondo la relazione:

$$\gamma_s^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_s^-} \quad I.72$$

La relazione sviluppata in tale modello è:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_l^+} \right) \quad I.73$$

Combinando quest'ultima relazione con l'equazione di Young si ottiene:

$$\sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_l^+} = 0.5 \cdot \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) \quad I.74$$

Per questo modello si utilizzano almeno due liquidi polari (i.e. acqua (W) e glicerina (G)) ed uno apolare (i.e. diiodometano (D)), in tal modo si ottiene un sistema con una equazione semplificata in cui compaiono solamente le componenti disperse sia del liquido che del solido e altre due equazioni per i liquidi polari che hanno anche i contributi acido base:

$$\begin{cases} \sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_D^{LW}} = 0.5 \cdot \gamma_D \cdot (1 + \cos\theta_D) \\ \sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_W^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_W^-} + \sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_W^+} = 0.5 \cdot \gamma_W \cdot (1 + \cos\theta_W) \\ \sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_G^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_G^-} + \sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_G^+} = 0.5 \cdot \gamma_G \cdot (1 + \cos\theta_G) \end{cases} \quad I.75$$

queste tre equazioni combinate con le equazioni I.70 e I.72, consente di determinare l'energia superficiale totale del materiale, le due componenti e le frazioni acido e base.

Anche in questo caso è possibile realizzare una regressione lineare che permette di ottenere la frazione dispersa e la componente acida e basica dell'energia superficiale in modo più rapido.

I.3.6 Modello di Wu

Il modello di Wu tiene conto delle ipotesi fatte da Owens e Wendt circa i due contributi dell'energia superficiale (polare e dispersa), ma usa una media armonica delle interazioni interfacciali anziché quella geometrica.

Si ha pertanto una relazione del tipo:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \cdot \left\{ \frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right\} \quad \text{I.76}$$

Tuttavia, nonostante ci sia una piccola differenza tra i valori di energia interfacciale calcolati con l'equazione di Wu e quella di Owens-Wendt, l'approccio di Wu non viene comunemente impiegato negli studi di bagnabilità ed energia superficiale.

I.4 Influenza della rugosità sul valore di angolo di contatto, energia superficiale e adesione. Limite di validità dell'equazione di Young.

Come descritto nel paragrafo I.2, l'equazione di Young si basa sull'ipotesi di superficie atomicamente liscia, chimicamente omogenea e priva di difetti. Con queste condizioni è possibile identificare un unico angolo di contatto.

Nella realtà ogni superficie presenta delle eterogeneità e una certo grado di rugosità, di conseguenza il valore dell'angolo di contatto non sarà univoco, bensì si otterranno due valori identificati come angolo di contatto avanzante θ_{adv} e angolo di contatto retrocedente θ_{rec} [7,8].

Per calcolare questi due angoli si possono effettuare misure di angolo di contatto su superfici orizzontali, applicando una certa quantità di liquido sulla superficie mediante un ago, al fine di incrementare il volume della goccia; con questo sistema è possibile calcolare l'angolo di contatto avanzante. Una volta raggiunto il volume desiderato, il liquido si aspira con l'ago, stabilendo il valore dell'angolo retrocedente (Figura I.37).

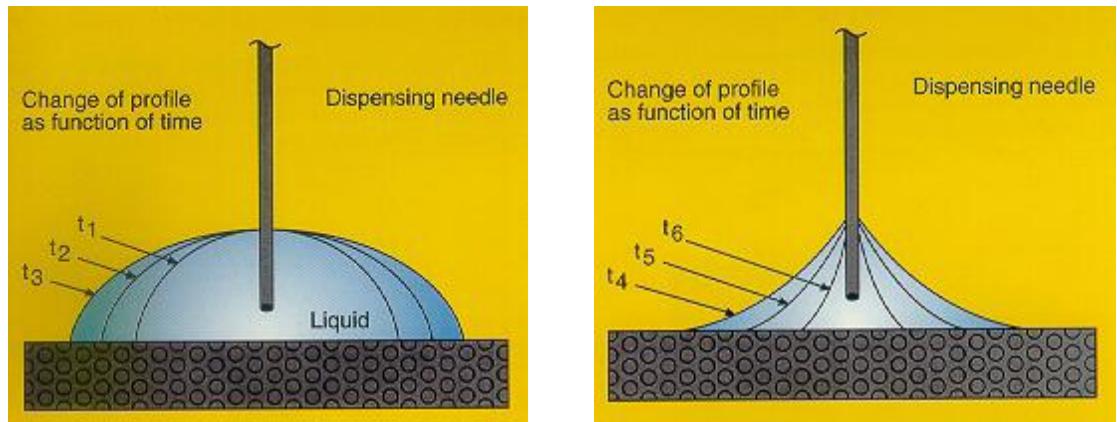


Figura I.37 Angolo di contatto avanzante e retrocedente

Un altro metodo consiste nel misurare l'angolo di contatto sinistro e destro di una goccia appoggiata su una superficie inclinata, misurando in tal modo quello avanzante e quello retrocedente (Figura I.38).

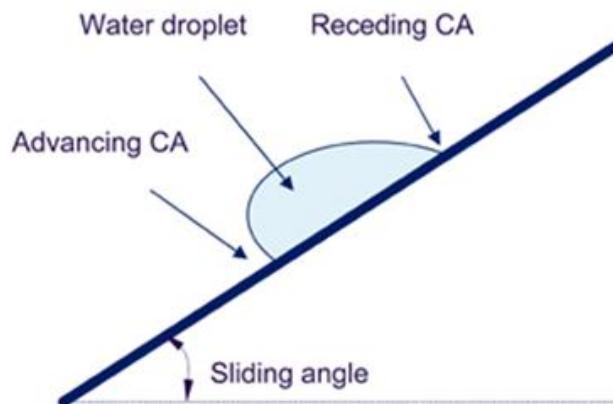


Figura I.38 Misura dell'angolo di contatto avanzante e retrocedente su superficie inclinata

La differenza tra angolo di contatto avanzante e retrocedente permette di determinare l'"isteresi" dell'angolo di contatto. Tale parametro consente di valutare la non idealità della superficie; infatti attraverso tale parametro è possibile valutare l'eterogeneità e la rugosità della superficie.

$$H = \theta_{adv} - \theta_{rec}$$

I.77

Le superfici reali comunemente presentano un isteresi di circa 10°. L'isteresi dell'angolo di contatto è intimamente relazionata all'adesione dei materiali sulle superfici. Infatti l'angolo di contatto avanzante consente di determinare le componenti di energia superficiale a bassa energia mentre, le componenti ad alta energia, vengono valutate tramite l'angolo retrocedente [9].

L'energia di adesione (o lavoro) tra goccia e superficie può essere valutata mediante la seguente relazione:

$$\Delta G_{adhesion} = \gamma \cdot (\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \quad \text{I.78}$$

In Figura I.39 si riportano due esempi nei quali, tramite la misura degli angoli è possibile valutare l'energia di adesione.

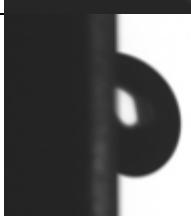
Materiali		$\theta_{classico}$	$\theta_{adv}/\theta_{rec}$	energia di adesione (mJ/m²)
PE-like		90	92/90	2.5
Teflon-like		118	120/95	30

Figura I.39 confronto tra l'angolo di contatto classico e quelli avanzante e retrocedente. Calcolo dell'energia di adesione

I due parametri che influenzano maggiormente l'isteresi sono la rugosità e l'eterogeneità della superficie del solido. A seconda della rugosità della superficie si possono distinguere due differenti regimi.

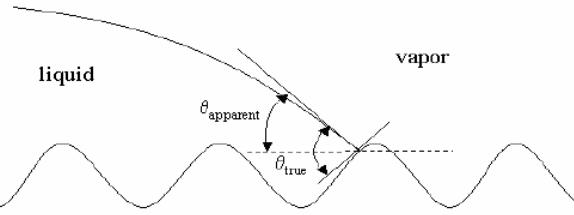


Figura I.40 Influenza della rugosità sul valore di angolo di contatto

Nel regime di Wenzel il liquido bagna la superficie ma l'angolo misurato θ' differisce da quello reale θ secondo la seguente relazione:

$$\cos(\theta') = R \cdot \cos(\theta) = R \cdot \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad \text{I.79}$$

Dove R rappresenta il rapporto tra l'area reale della superficie rugosa e l'area proiettata (apparente). L'equazione di Wenzel dimostra che la rugosità influenza la bagnabilità ($\theta < 90^\circ$) o la non bagnabilità ($\theta > 90^\circ$) della superficie.

Quando, invece, la superficie è costituita da una rugosità tale che le cavità presenti tra le asperità non vengono riempite dal liquido ma dall'aria, il regime prende il nome di Cassie-Baxter. Per tale regime vale la relazione:

$$\cos(\theta') = -1 + \phi_s \cdot [\cos(\theta) + 1] = -1 + \phi_s \cdot \left[\frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} + 1 \right] \quad \text{I.80}$$

Dove ϕ_s è la porzione di superficie in contatto con il liquido; la restante frazione $(1-\phi_s)$ è in contatto con l'aria. In tal caso, se confrontato con quello che si ottiene su una superficie piana di identica composizione, l'angolo di contatto aumenta in quanto gli interstizi tra superficie e goccia sono riempiti di aria [10]. Quindi la topografia della superficie ha un ruolo particolarmente rilevante sulla bagnabilità del materiale.

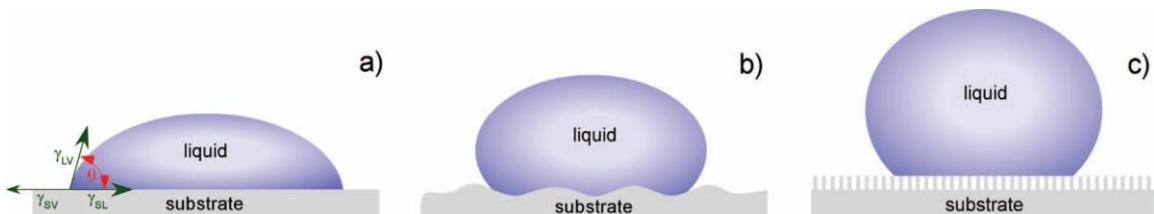


Figura I.41 (a) Goccia depositata su una superficie liscia e su substrati rugosi (b) e (c). In funzione della rugosità della superficie, la goccia si trova nel regime di Wenzel (b) o nel regime di Cassie-Baxter (c)

In generale si può sintetizzare puntualizzando che:

- su superfici ideali non c'è isteresi dell'angolo di contatto e quindi è possibile assumere l'angolo misurato θ' uguale a θ .
- su superfici lisce, ma chimicamente eterogenee, l'angolo misurato non è necessariamente uguale a quello dell'equilibrio termodinamico.

Comunque a tutt'oggi, non ci sono ancora criteri che indichino quanto devono essere lisce le superfici affinché la rugosità non abbia effetti sull'angolo di contatto. E' allora essenziale che la superficie del campione sia la più liscia possibile per poter approssimare l'angolo avanzante con quello ideale θ . La rugosità non è l'unica complessità che si riscontra in questo tipo di tecnica; si deve tener conto anche della possibile penetrazione del liquido nel campione, dei rigonfiamenti che il liquido può indurre nel solido così come delle possibili reazioni chimiche tra le due fasi.

Un ulteriore metodo per valutare l'adesione di liquidi al substrato è quello basato sulla valutazione dell'angolo “ α ” di scivolamento della goccia (roll-off angle), come mostrato in Figura I.42.

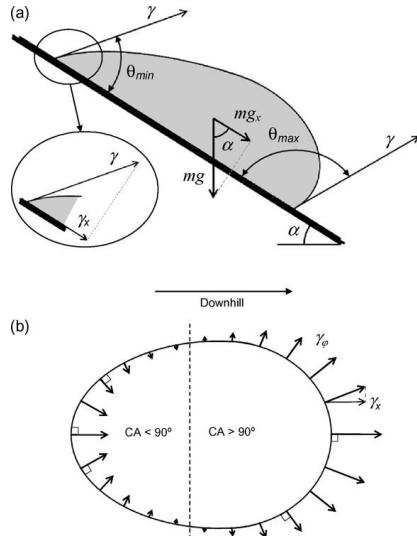


Figura I.42 modellazione della goccia per il calcolo di roll-off

L’angolo di roll-off può essere valutato approssimativamente dall’equazione dell’equilibrio delle forze lungo la componente verticale, tenendo conto dell’effetto dovuto alla gravità che agisce sulla goccia e dei fenomeni adesivi goccia-substrato (considerati come differenza tra angolo di contatto avanzante e retrocedente) secondo la relazione:

$$\frac{m \cdot g \cdot \sin \alpha}{r_{drop}} \approx \gamma_l \cdot [\cos(\theta_{rec}) - \cos(\theta_{adv})] \quad \text{I.81}$$

L’incremento della differenza tra angolo di contatto avanzante e retrocedente aumenta l’adesione tra liquido e substrato e quindi il valore dell’angolo di roll-off [11-18].

I.5 Problematica dei fenomeni adesivi su plastica. Cause del basso valore di energia superficiale e comportamento idrofobico

È ben noto che la funzionalizzazione delle superfici dei polimeri tramite l'applicazione di vernici o coatings è particolarmente complessa. Ciò è dovuto in primo luogo alle differenti proprietà termo-mecccaniche che intercorrono tra il coating e il polimero; questa differenza di proprietà genera stress all'interfaccia dei due materiali che, superando un valore critico, provocano fenomeni di scollamento.

Un secondo aspetto da tenere in considerazione, secondo quanto visto nei paragrafi precedenti, è lo stato della superficie del substrato, sia in termini di morfologia e quindi rugosità, sia dal punto di vista del tipo e del numero di legami aperti presenti in superficie.

Tipicamente i materiali polimerici hanno bassi valori di energia superficiale ($20-60 \text{ mJ/m}^2$) e un naturale comportamento idrofobico (angoli superiori a 80°) rispetto agli altri materiali. Queste scarse proprietà chimico-fisiche di superficie sono da attribuire alla composizione e distribuzione degli atomi che costituiscono il polimero. Infatti a differenza dei metalli, ad esempio, che hanno una distribuzione spaziale degli atomi regolare e periodica, i materiali polimerici sono generalmente amorfi e solo in alcuni casi sono presenti regioni parzialmente cristalline (strutture sferulitiche e lamellari). Va inoltre considerato che polimeri aventi la medesima formulazione ma prodotti in lotti diversi presentano spesso differenti valori di peso molecolare.

In aggiunta va tenuto in conto che, tipicamente, il polimero non viene prodotto puro, ma generalmente è miscelato con un altro polimero (blend) o additivato con micro particelle (fillers), fino ad avere materiali compositi che rappresentano dei veri e propri materiali sia multicomponenti che multifasici.

Tutti questi elementi aggiuntivi nella formulazione del polimero base possono affiorare in superficie alterandone le proprietà superficiali; in aggiunta si deve considerare che in superficie sono presenti anche i distaccanti (stearati, olii, cere, ecc...) che vengono abitualmente utilizzati per separare il componente plastico dallo stampo.

Da un punto di vista macroscopico, il comportamento idrofobico e la bassa energia superficiale dei polimeri è da attribuire a tutti questi additivi, inclusioni e fasi differenti appena descritte. Da ciò risulta evidente che lo studio delle proprietà chimico-fisiche di

superficie di un polimero è particolarmente complesso, tenendo conto che la variabilità ed il numero di parametri da studiare e che intervengono nella modifica dell' energia superficiale e della bagnabilità è elevato se confrontato con le altre classi di materiali.

Si deve inoltre considerare che i valori della bagnabilità e di energia superficiale attraverso la misura dell'angolo di contatto sono valori mediati su una superficie (quella di contatto tra goccia e superficie) dell'ordine dei millimetri quadri. Di conseguenza influenze su scala micro e nanometrica di inclusioni, contaminanti o fasi diverse non vengono prese in considerazione in questo tipo di analisi.

Pertanto a seguito di tali considerazioni, è necessario inizialmente effettuare, attraverso un approccio multidisciplinare, delle analisi sul materiale, sia sulla superficie, sia nei primi micron o nanometri di profondità, al fine di avere una completa conoscenza di tutti gli aspetti (morfogici, microstrutturali, chimici, compostionali, ecc....) che possono influenzare i valori di bagnabilità ed energia superficiale.

La correlazione tra queste due proprietà chimico-fisiche di superficie e gli indici prestazionali misurati, rappresentano la metodologia più efficace per individuare eventuali dipendenze.

Successivamente, per effettuare una misura puntuale delle proprietà adesive di superficie, è necessario identificare metodi di misura alternative all'angolo di contatto che permettano di valutare l'energia superficiale su piccole aree, micrometriche e sub-micrometriche. Attraverso tale tecniche sarebbe possibile, eventualmente, realizzare delle mappe di energia superficiale in cui è possibile identificare il valore di energia superficiale di una specifica fase, additivo, filler ecc...

Correlando queste mappe di energia superficiale con micrografie e mappe compositive realizzate con microscopi elettronici, è possibile conoscere la natura, il comportamento e la distribuzione dei riempitivi, blend o distaccanti presenti, che affiorano sulla superficie del polimero.

A seguito di queste considerazioni, l' attività di dottorato è stata focalizzata inizialmente ad acquisire una buona conoscenza sullo stato dell'arte relativo alla tecnica di misura dell'angolo di contatto, quale metodologia efficace in grado di misurare le proprietà adesive di superficie e studiando le problematiche relative a tale tecnica. Successivamente l'attività è stata focalizzata sull'utilizzo sinergico di questa tecnica di misura con tecniche di caratterizzazione più sofisticate (FIB-Dual Beam, Nanoindentore,

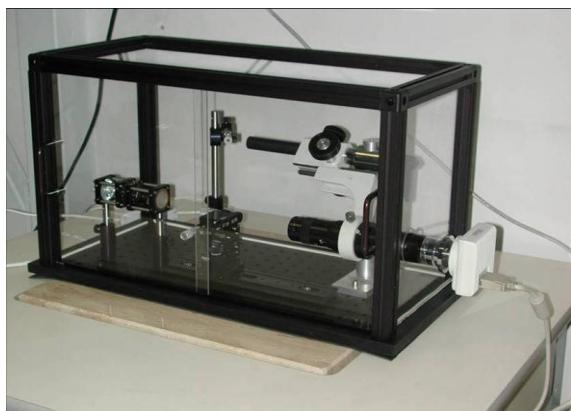
Microscopia a Forza Atomica, SEM, TEM, scratch tester, ecc....) al fine di interpretare in modo più completo i comportamenti adesivi delle superfici polimeriche.

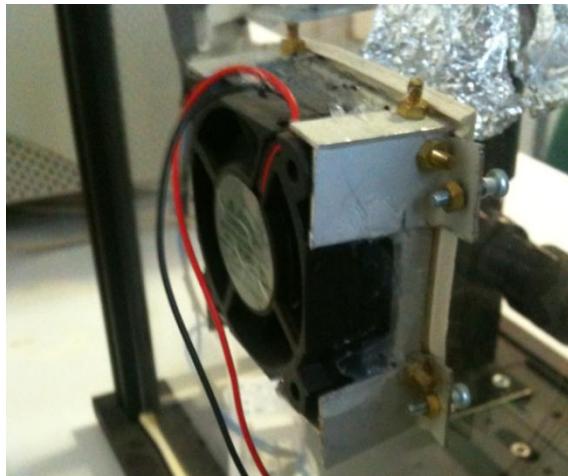
L'attività si è conclusa con lo sviluppo di un modello innovativo che consente di calcolare l'energia superficiale su piccole aree senza alterarne la morfologia. Tale modello è basato sui valori sperimentali ottenuti da strumenti tipo nanoindentatore e microscopia a forza atomica.

II VALUTAZIONE Sperimentale delle proprietà chimico-fisiche: realizzazione di uno strumento di caratterizzazione per la misura degli indici prestazionali legati ai fenomeni adesivi

II.1 Realizzazione e caratteristiche tecniche di uno strumento per la misura dell'angolo di contatto

A seguito dell'attività bibliografica effettuata, è stato riscontrato che la teoria energetica rappresenta uno strumento valido per caratterizzare dal punto di vista chimico-fisico le superfici dei materiali ed analizzare i fenomeni adesivi. Tra le differenti tecniche di caratterizzazione che si basano su questa teoria, è stato visto che la misura dell'angolo di contatto rappresenta quella più promettente, affidabile e ripetibile, di conseguenza è nata l'esigenza di sviluppare uno strumento che consentisse di effettuare questo tipo di misure. Attraverso una analisi bibliografica dei principali sistemi presenti, sia come brevetti sia in commercio, sono stati identificati i requisiti necessari che deve possedere tale strumento; successivamente è stato progettato e realizzato uno strumento per la misura dell'angolo di contatto il cui schema e rappresentazione sono riportati in Figura II.1.





(b)



(c)

Figura II.1 Strumento per la misura dell'angolo di contatto per valutare la bagnabilità e l'energia superficiale

Le principali caratteristiche tecniche dello strumento sono:

- stage portacampioni con tre gradi di libertà (x,y,z) con precisione micrometrica;
- siringhe per iniezione di liquidi da 10 µl (Hamilton) e micropipetta di precisione;
- Percorso ottico costituito da:
 - luce alogena fredda da 30W ad intensità variabile;
 - polarizzatore lineare da 1' (Hama) montato su portalenti Thorlabs tiltabile;
 - analizzatore lineare da 1' (Hama) montato su portalenti Thorlabs tiltabile;
 - diffusore di vetro smerigliato da 1' (Thorlabs) montato su supporto fisso.
- Obiettivo NAVITAR 24X
- Camera digitale Nikon DSFI-1 (2560x1920 pixel)
- Camera di contenimento dello strumento con chiusura ermetica dotata di filtro autoassemblato con carboni attivi per l'assorbimento delle sostanze gassose prodotte dall'evaporazione dei liquidi (Figura II.1).

Inoltre con lo strumento è stato dotato di una procedura software nella quale sono riportati tutti i modelli descritti nel paragrafo I.3 che consentono di ricavare in modo del tutto automatico i valori di energia superficiale totale, le componenti polari e disperse e le frazioni acido/base attraverso l'inserimento dei valori di angolo di contatto dei diversi liquidi che vengono appoggiati sulla superficie da analizzare (metodo Sessile Drop).

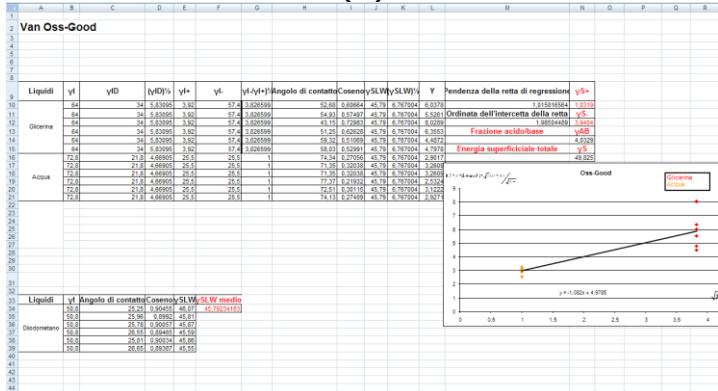
Lo strumento e la procedura di analisi consentono di effettuare misure di tensione superficiale secondo il metodo Pendant Drop descritto nel paragrafo I.2.

Questa procedura è costituita da una schermata iniziale (Figura II.2 a) nella quale sono riportate delle tabelle vuote, riferite ai liquidi abitualmente impiegati, all'interno delle quali viene inserito il valore di angolo di contatto. Nella parte destra della schermata sono caricati anche tutti valori di tensione superficiale dei liquidi. Tali valori sono noti e presenti in letteratura.

Una volta inseriti i valori degli angoli, nelle pagine successive sono riportati i differenti modelli con le relative regressioni e i risultati ottenuti (Figura II.2 a e b).

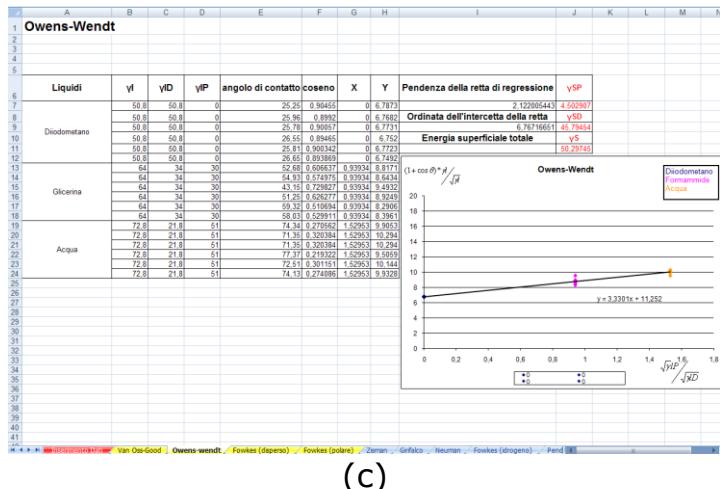
A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P
Glicerina	Angolo di contatto [°]		Acqua	Angolo di contatto [°]				Dati seconda Van Oss Good						
3	1	52.68	4	1	74.34			Liquidi	yf	yf,W	yf,B	yf,A	yf,B	[mN/m]
5	2	54.93	6	2	71.39			acqua distillata	72.8	21.6	51	26.5	25.5	polare
6	64		7	3	41.15	72.8		alcool etilico (etanolo)	22.1					polare
7	4	52.75	8	4	71.39			acetone	27.1	17.3	6.4			polare
8	5	69.32	9	5	72.61			glicol etilenico	48.3	29.3	19	1.82	47	
9	6	68.03	10	6	74.13			isopropanolo	20.8					
11			12	bagnarabita	73.50823332			tolueno	25.1					
13			14					dimetil formamide	37.3					
15			16					metanolo	29	19	2.39	39.6		
17			18					glicerina	64	34	30	3.92	57.0	
19			20					dimetilossido	44	36	8	0.5	32	polare
21			22					tolueno	58.50	50.4	0			apolare
23			24					metanolo	22.7	16	6.7			
25			26					acido acetico						
27			28					tolueno	23.7					
29			30					xilene	28.4	26.1	2.3			apolare
31			32					tolueno						
33			34					xilene						
35			36					tolueno						
37			38					n-esano	18.4	18.4	0			apolare
39			40					mercurio						
41			42					alcool benzilico	79	30.3	9.7			
43			44											
45			46											

(a)



(b)

Van Oss-Good, Owens-wendt, Fowkes (diposo), Fowkes (polare), Zisman, Grifaco, Neuman, Fowkes (drogano), Pend



(c)

Figura II.2 (a) schermata di inserimento dati (angoli di contatto dei liquidi impiegati) e valori di riferimento delle tensioni superficiali dei liquidi usati. (b) schermata relativa al calcolo automatico dell’energia superficiale secondo il modello di Van Oss-Chadbury-Good. (c) schermata relativa al calcolo automatico dell’energia superficiale secondo il modello di Owens-Wendt.

Questo strumento permette anche di effettuare analisi sul grado di pulizia della superficie, stabilire l’eterogeneità di composizione e la rugosità superficiale attraverso la misura dell’angolo di contatto avanzante e retrocedente.

Di seguito viene descritta la tipica procedura di analisi da effettuare con questo strumento di caratterizzazione.

Una volta posizionato il provino sul portacampione, le gocce vengono depositate singolarmente attraverso una micropipetta di precisione.

Esse devono avere una dimensione compresa tra 0.2 e 5 microlitri, per volumi superiori non sarebbe possibile trascurare l’effetto della gravità sulla forma della goccia (Figura II.13).

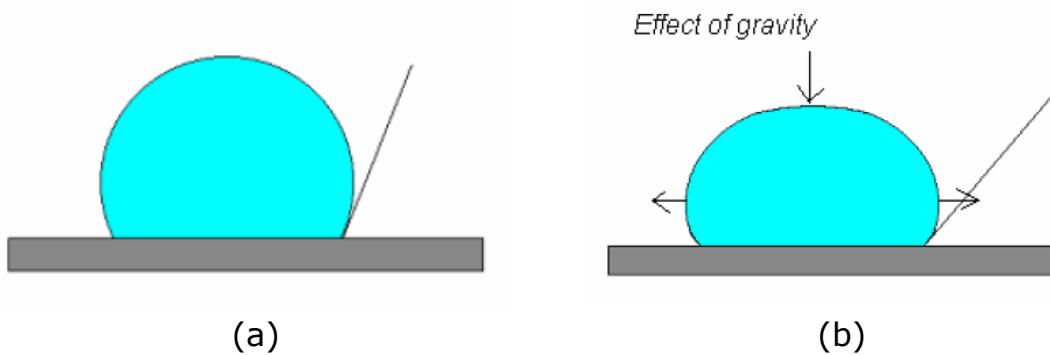


Figura II.3 (a) per gocce di volume inferiore a 5 μl può essere trascurato l’effetto della gravità. (b) per gocce superiori a 5 μl la gravità non può essere trascurata poiché è particolarmente pronunciata la deformazione della goccia.

Inoltre, per non alterare le misure, le gocce devono essere depositate su superfici non cariche elettricamente. È stato dimostrato infatti che, incrementando il valore di carica elettrostatica, l'angolo di contatto diminuisce da 3° a 6°.

Al fine di verificare la ripetibilità della misura, per ogni liquido devono essere depositate almeno sei gocce.

Oltre al valore dell'energia superficiale e della pulizia della superficie, altri fattori che possono influenzare la misura sono: l'eterogeneità della superficie, la preparazione della superficie, la rugosità e la temperatura. Quest'ultimo fattore è trascurabile nelle misure di angolo di contatto (all'interno del range di 10-60 °C) poiché si ha una variazione non significativa:

$$\frac{d\theta}{dT} \approx -0.1 \quad \text{II.1}$$

L'acquisizione delle immagini avviene attraverso il software NIS ELEMENT prodotto dalla NIKON; le immagini vengono successivamente elaborate tramite un software di analisi di immagine ANALYSIS Pro fornito dalla Soft Imaging System. Per mezzo di questo software è stata sviluppata una procedura di elaborazione delle immagini in grado di ottenere misure affidabili e ripetibili, con incertezza nella misura molto contenuta.

In particolare, all'immagine originale (Figura II.4), acquisita con la telecamera, viene applicato un filtro per massimizzare il contrasto (fase 1), successivamente viene effettuata (fase 2) la separazione dei colori nei toni del grigio (dal verde, da 24 a 8 bit); sull'immagine viene scelta la soglia di luminosità (fase 3) e successivamente si effettua una binarizzazione B/N (fase 4). A questo punto può essere effettuata la misura dell'angolo di contatto e applicata la scala (fase 5).

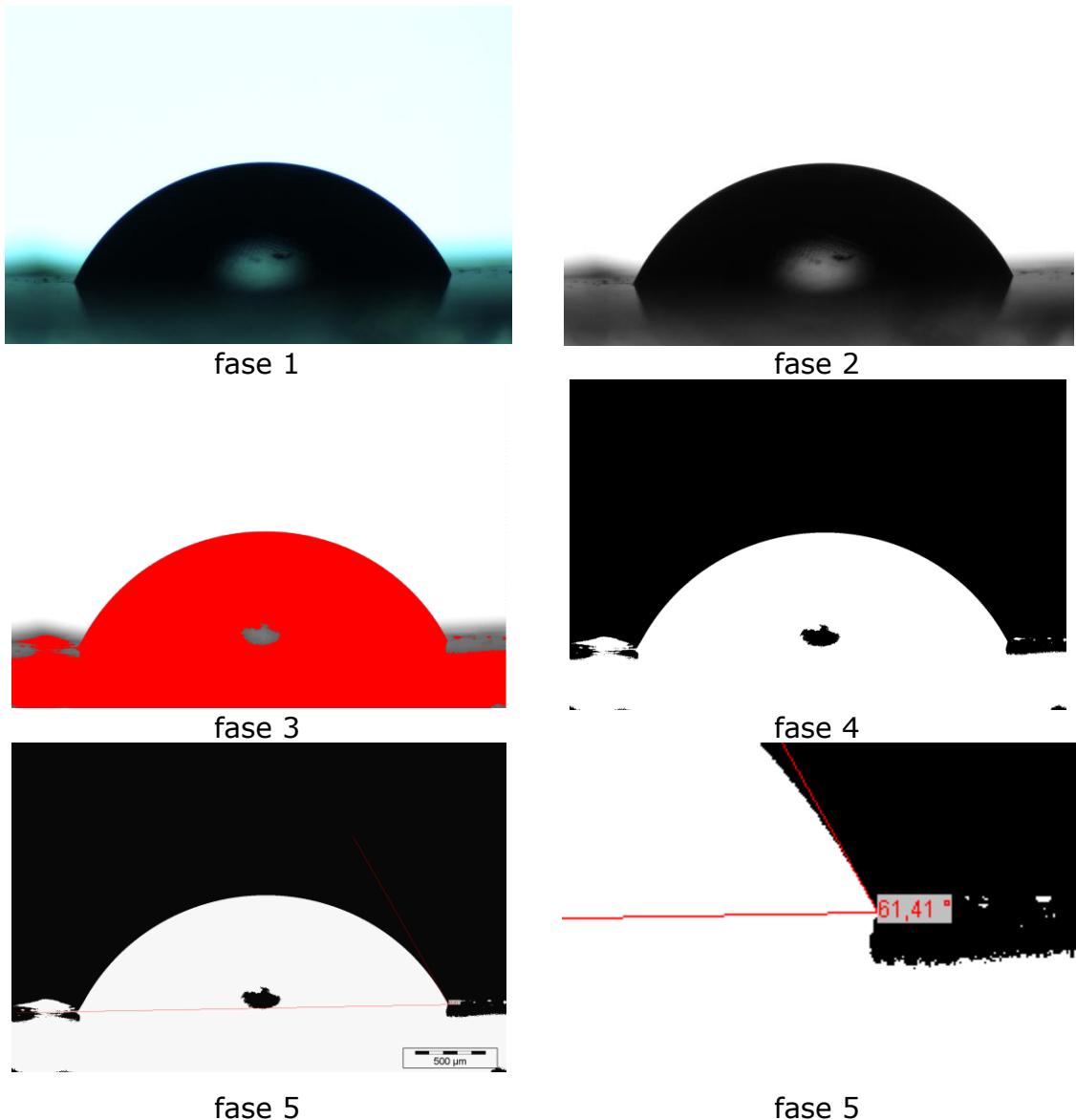


Figura II.4 Descrizione del processo di analisi di immagine effettuato sulle micrografie delle gocce realizzate.

Una volta effettuate le misure sulle gocce di tutti i liquidi, i valori di angolo di contatto vengono inseriti all'interno della procedura software che calcola in modo automatico i valori di bagnabilità, energia superficiale e tensione superficiale.

Possibili variazioni nella misura del valore dell'energia superficiale, rispetto al valore atteso, possono essere causate da più fattori che sostanzialmente possono essere divisi in quattro gruppi:

1. errore della misura dell'angolo di contatto (rugosità, eterogeneità, valutazione errata dell'angolo);
2. variabilità della quantità del liquido selezionato;
3. errato valore della tensione superficiale e delle sue componenti dei diversi liquidi presi in letteratura;
4. impiego di differenti modelli matematici che mettono in relazione l'angolo di contatto all'energia superficiale con differenti ipotesi di base.

Va puntualizzato che l'errore 1 è stato ridotto al minimo attraverso la procedura di analisi dell'immagine messa a punto.

Ovviamente la rugosità e l'eterogeneità dipendono da come è stato fabbricato il campione e da come sono stati preparati i provini (eventuale modifica superficiale tramite carteggiatura o trattamenti chimici e fisici).

La variabilità (errore 2) è stata ridotta al minimo mediante l'utilizzo di una micropipetta di precisione (marca Discovery).

L'errore 3 è controllato, in quanto sono stati presi dalla letteratura i valori delle tensioni superficiali dei liquidi misurati sperimentalmente da Van Oss – Chaudhubury – Good [1]. Tali valori vengono di solito utilizzati nella maggior parte delle pubblicazioni internazionali relative a questo argomento.

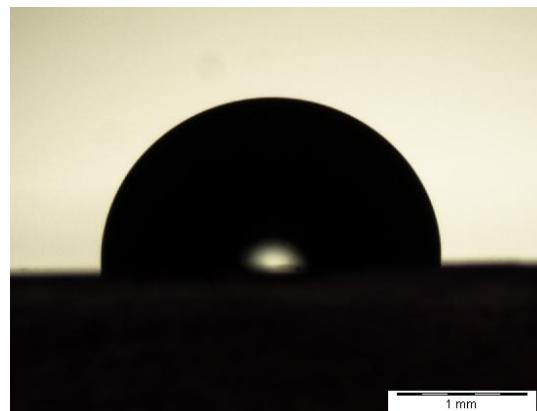
Infine per quanto riguarda l'errore 4 va preso in considerazione in quanto dipende solo dalle diverse relazioni utilizzate nei differenti modelli.

II.2 Validazione dello strumento

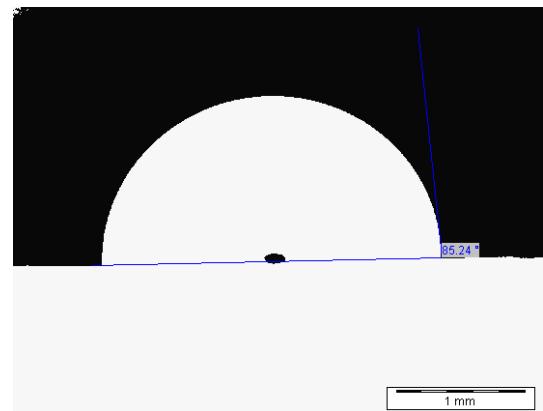
Al fine di verificare l'attendibilità dei risultati ottenuti con questo nuovo strumento di caratterizzazione, è stato analizzato un campione polimerico termoplastico di policarbonato commerciale (TUFFAK). Da questo campione di polimero sono stati

ottenuti dei provini di 3X2 cm i quali sono stati puliti in ultrasuoni per 10 minuti in etanolo al fine di rimuovere eventuali impurità, distaccanti o altri residui di fabbricazione. La prova è stata effettuata in base alle norme UNI-EN 828 e ASTM D 5725 – 99 (2003). Tutti i test sono stati realizzati ad una temperatura di 19 °C ed un'umidità pari a 56%. I liquidi utilizzati sono stati: acqua distillata, formammide, glicerina, dimetilsolfossido, diiodometano. Le tensioni superficiali di questi liquidi sono state misurate da Van Oss – Chaudhubury – Good e sono quelle comunemente usati e presenti in letteratura. Nella tabella seguente sono elencati i valori in mJ/m², rispettivamente della tensione superficiale totale, della componente dispersa, polare, acida e basica.

LIQUIDI	γ	γ_D	γ_P	γ_+	γ_-
acqua distillata	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Formammide	58	39	19	2,28	39,6
Glicerina	64	34	30	3,92	57,4
Dimetilsolfossido	44	36	8	0,5	32
Diiodometano	50,8	50,8	0	0	0



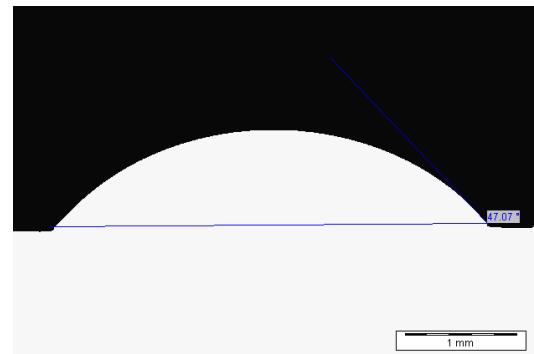
01 – acqua – tal quale – 5X



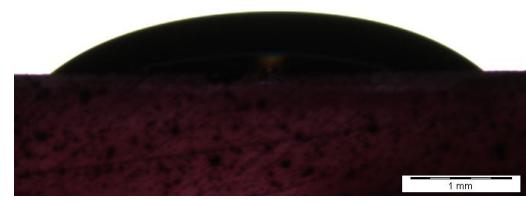
02 – Acqua – binarizzata – 5X



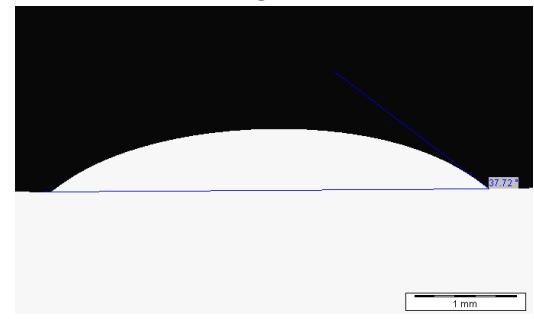
03 – dimetilsolfossido – tal quale – 5X



04 – dimetilsolfossido – binarizzata – 5X



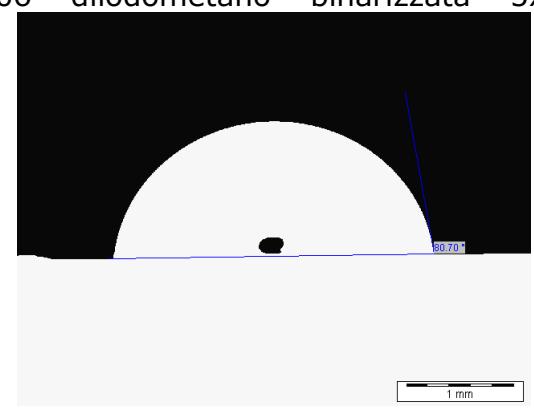
05 – diiodometano – tal quale – 5X



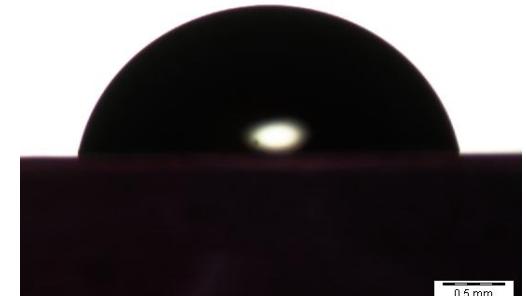
06 – diiodometano – binarizzata – 5X



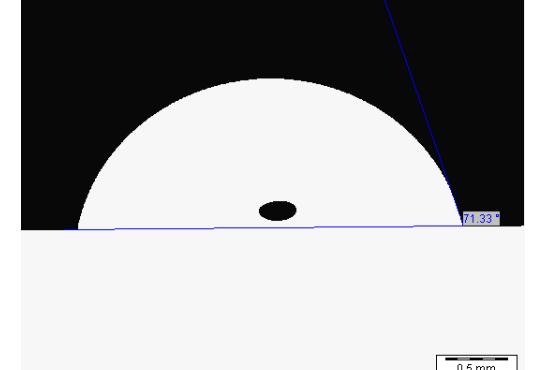
07 – glicerina – tal quale – 5X



08 – glicerina – binarizzata – 5X



09 – formammide – tal quale – 5X



10 – formammide – binarizzata – 5X

Figura II.5 misure di angolo di contatto utilizzando acqua distillata, dimetilsolfossido, diiodometano, glicerina e formammide.

La prova è stata effettuata sul campione applicando 5 µl di ciascun liquido mediante micropipetta di precisione.

La forma della goccia, in particolare l'angolo di contatto, cambia nel tempo. In generale tende a diminuire nei primi istanti (i primi 20-30 secondi) poiché si stabilizza nella configurazione geometrica di minima energia, mentre per tempi più lunghi (maggiori di due minuti) si verificano fenomeni di evaporazione. Pertanto dall' istante in cui è stata depositata la goccia si è aspettato 1 minuto prima di scattare la foto al fine di far assestarsi la goccia secondo quanto prescritto nelle norme precedentemente riportate; questo vale per tutti i liquidi eccetto la glicerina. Per questo liquido il tempo di attesa è differente e pari a 2 minuti secondo la norma UNI EN 828; ciò è dovuto alla maggiore viscosità della glicerina rispetto agli altri liquidi.

Le micrografie riportate in Figura II.5 nella colonna di sinistra sono quelle originali, mentre quelle di destra sono ottimizzate e binarizzate, secondo la procedura descritta precedentemente, al fine di distinguere chiaramente l'angolo di contatto e poterlo misurare.

Sono state depositate 6 gocce di ciascun liquido e successivamente sono stati misurati gli angoli di contatto. I loro valori sono riportati di seguito:

Acqua	Dimetilsolfossido	Diiodometano	Glicerina	Formammide
84,95	48	37,03	79,13	72,78
85,41	47,84	38,51	79,4	71,43
84,56	46,83	37,89	79,2	70,75
86,16	47,93	39,81	79,29	69,78
85,58	46	40,21	78,97	70,12
84,49	49,61	37,72	80,73	72,01
Dev Standard	Dev Standard	Dev Standard	Dev Standard	Dev Standard
0,23	0,805	0,345	0,8	0,385

Tabella II-1

Dalla tabella si evince che la deviazione standard relativa a ciascun liquido è inferiore all'unità; tale risultato, nella variabilità degli angoli misurati, è migliore rispetto a quello riportato in letteratura dove la deviazione standard è superiore ad 1. Questo primo risultato conferma la robustezza del metodo di analisi messo a punto: acquisizione ad alta risoluzione dell'immagine del profilo della goccia e successiva analisi delle immagini (filtro per massimizzare il contrasto, separazione dei colori in toni di grigio sul verde da

24 a 8 bit, scelta della soglia di luminosità e successiva binarizzazione B/N e misura dell'angolo di contatto).

Riportando i valori degli angoli all'interno della procedura software, sono stati quindi ottenuti i valori di energia superficiale del policarbonato con i differenti modelli.

MODELLO	γ_{tot}	γ_{D-LW}	γ_P	γ_+	γ_-	$\gamma_{tot} \text{ di riferimento}$
Zisman	36,47					34,2
Girifalco	40,35					46
Owens-Wendt	34,42	31,65	2,77			34,2
Fowkes	46,79	40,91	5,89			46
Van Oss-Good	43,04	40,34	2,69	0,29	6,19	45,7

Tabella II-2

Dalla tabella si evince che i modelli di Girifalco Fowkes e Van Oss- Good presentano un valore dell'energia superficiale totale che varia da 40,35 a 46,79 mJ/m²; tali valori sono confrontabili con i valori trovati in letteratura (nel range 38-50 mJ/m²).

Il range particolarmente ampio di valori di energia superficiale presenti in letteratura è dovuto essenzialmente al fatto che i polimeri testati nei diversi articoli scientifici possono differire sia per composizione che per peso molecolare.

Infatti durante la sintesi dei polimeri il peso molecolare non è unico ma si ha una distribuzione statistica. Per due differenti sintesi, le distribuzioni dei pesi molecolari non sono mai identiche per cui tutte le proprietà che dipendono dal peso molecolare non saranno mai identiche ma varieranno all'interno di un certo range. Inoltre non si conosce la natura e quantità di eventuali additivi nei formulati del policarbonato.

Pur avendo differenze nella composizione dei campioni e nella realizzazione dei test, i valori ottenuti con i differenti modelli rientrano all'interno dell'intervallo dei valori di energia superficiale presenti in letteratura. Si può quindi affermare che i risultati ottenuti con questo strumento oltre ad essere ripetibili, risultano attendibili.

II.3 Case studies

Questo strumento di caratterizzazione è stato impiegato, durante il corso del dottorato, nello sviluppo di differenti progetti di ricerca, volti alla caratterizzazione e all'ottimizzazione di rivestimenti sia su substrati polimerici che metallici, migliorando e incrementando i risultati delle attività di ricerca. Infatti, oltre alle proprietà meccaniche, morfologiche e compostionali, è stato possibile caratterizzare le proprietà chimico-fisiche di adesione del rivestimento allo scopo di valutare proprietà funzionali superficiali (quali ad esempio l'antisporcamento); in altri casi è stato studiato lo stato chimico della superficie del substrato per ottimizzare l'adesione con il coatings successivamente applicato.

Di seguito si riportano le applicazioni nelle quali questo tipo di caratterizzazione è stato fondamentale per lo sviluppo dei progetti di ricerca.

II.3.1 Sostituzione dei processi galvanici nel settore automotive con processi a ridotto impatto ambientale

Il progetto ha avuto come obiettivo la realizzazione di rivestimenti con determinate proprietà estetiche e funzionali utilizzando processi a ridotto impatto ambientale. Attualmente la quasi totalità dei componenti decorativi presenti sugli autoveicoli, sono prodotti con tecnologie galvaniche. Tuttavia tali tecnologie hanno un elevato impatto ambientale, per cui si presenta la necessità di sostituirli.

In aggiunta lo smaltimento dei liquidi elettrolitici comporta un aumento dei costi di produzione nonché l'impiego e la manipolazione di sostanze chimiche, tossiche e pericolose come il cromo esavalente che risulta essere particolarmente cancerogeno.

Nel settore automotive si assiste ad un aumento significativo dell'utilizzo di profilati e modanature cromate con substrato plastico in sostituzione dei precedenti profilati metallici. Ciò è da attribuire al basso costo del componente e alla facilità di adattamento alla scocca.

L'utilizzo di substrati plastici, ha reso più complesso e critico il processo di produzione galvanica poiché, come noto, le materie plastiche non sono conduttrive.

Pertanto i substrati plastici devono essere resi conduttrivi e ciò avviene in due modi:

1. durante la fase di produzione dei componenti plastici inserendo all'interno filler metallici;
2. realizzando un preventivo rivestimento (di solito di Nickel o Rame) applicato mediante electroless deposition.

L'utilizzo di processi PVD (Physical Vapour Deposition) risolve tutte le problematiche sopra elencate, ottenendo prodotti competitivi. Infatti per questa tipologia di processo, la conducibilità del substrato è ininfluente, lo spessore è omogeneo su tutta la superficie esposta (a differenza dei processi galvanici che sono soggetti all'effetto punta) e come conseguenza le proprietà termo-meccaniche, oltre ad essere uguali e/o superiori ai rivestimenti galvanici, risultano le stesse in ogni punto del componente rivestito. Infine sono processi più veloci rispetto ai galvanici (maggior rivestimenti prodotti a parità di tempo) ed environmental friendly.

Il progetto è stato sviluppato con una prima fase di scounting durante la quale è stata realizzata una caratterizzazione completa di componenti cromati attualmente presenti nel settore automotive (marche nazionali ed internazionali). Questa fase è stata necessaria per determinare gli standard di riferimento dello stato dell'arte per poi procedere alla progettazione e realizzazione di componenti innovativi concorrenziali. La caratterizzazione effettuata in tale ambito e nello sviluppo successivo del progetto, è stata basata su capitolati automotive utilizzati comunemente per l'accettazione dei componenti cromati. In tale ambito è stato inoltre verificato che la quasi totalità dei componenti cromati era provvisto di substrato plastico.

Facendo riferimento esclusivamente alle analisi effettuate con lo strumento per la misura dell'angolo di contatto, la prima analisi è stata volta ad esaminare le proprietà chimico-fisiche dei differenti substrati tipicamente utilizzati per questo tipo di applicazione. In particolare sono stati analizzati polimeri rigenerati di Acrilonitrile-Butadiene-Stirene (ABS) ed una miscela ABS- Policarbonato (ABS-PC).

Le misure sono state effettuate utilizzando l'acqua distillata, la glicerina e il diiodometano, secondo il modello di Van Oss-Chadhury-Good (ref. Paragrafo I.3 e II.1).

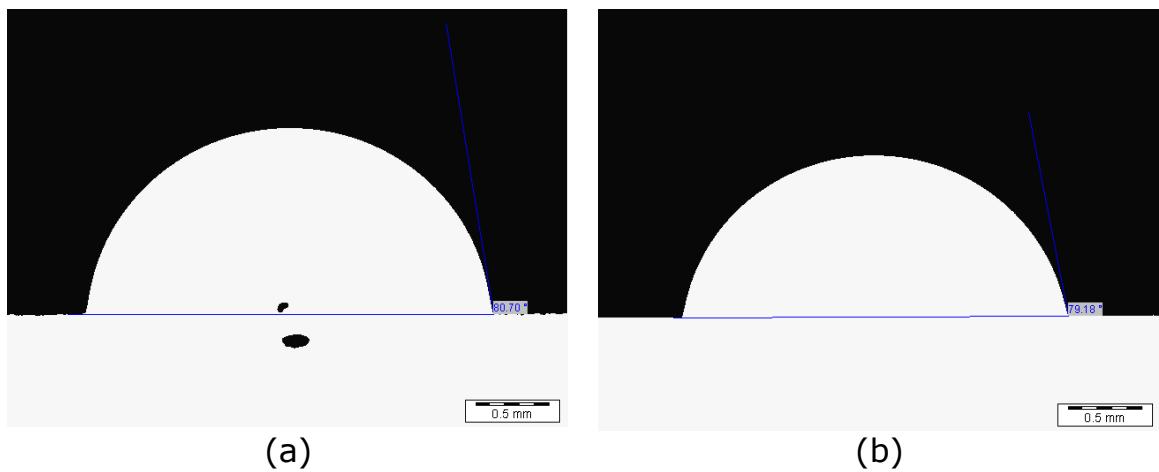


Figura II.6 angolo di contatto dell' ABS/PC. (b) angolo di contatto dell'ABS

Come dimostrato dalle microografie precedenti si evidenzia che la bagnabilità dell'ABS/PC è pari a 81.5° mentre nel caso del ABS è di $83,6^\circ$.

I singoli valori degli angoli di contatto e l'energia superficiale, nelle differenti componenti, sono riportati nelle seguenti tabelle:

Acqua	Dimetilsolfossido	Diiodometano	Glicerina	γ_s LW [mN/m]	30.198
81.66	36.97	55.76	82.04	γ_s AB [mN/m]	2.018
83.42	38.31	60.85	79.69	$\gamma_s +$ [mN/m]	0.92
80.75	34.11	57.44	80.98	$\gamma_s -$ [mN/m]	1.106
80.78	36.42	57.98	78.85	γ_s Totale [mN/m]	32.22
80.05	37.85	55.9	80.92		
82.31	34.6	55.3	78.9		
<i>Dev Standard</i>	<i>Dev Standard</i>	<i>Dev Standard</i>	<i>Dev Standard</i>		
1.12	1.56	1.89	1.17		

(a)

Acqua	Dimetilsolfossido	Diiodometano	Glicerina	γ_s LW [mN/m]	29.585
87.73	44.77	59.78	83.09	γ_s AB [mN/m]	1.997
86.17	43.6	56.79	80.43	$\gamma_s +$ [mN/m]	0.234
87.38	44.51	58.23	76.71	$\gamma_s -$ [mN/m]	4.25
83.68	50.55	58.21	76.59	γ_s Totale [mN/m]	31.58
78.69	46.69		79.59		
78	50.8		78.81		
<i>Dev Standard</i>	<i>Dev Standard</i>	<i>Dev Standard</i>	<i>Dev Standard</i>		
3.95	2.88	1.06	2.23		

(b)

Figura II.7 (a) angoli di contatto ed energia superficiale dell' ABS/PC rigenerato. (b) angoli di contatto ed energia superficiale dell' ABS rigenerato.

Dai risultati riportati in Figura II.7, si evidenzia che le energie superficiali, per questo tipo di materiale, sono molto basse, pertanto, la possibilità di applicare un rivestimento di cromo PVD ben compatto ed aderente al substrato è particolarmente difficile.

A seguito di questa prima analisi sono stati investigati anche dei campioni nuovi di polimeri puri quali ABS e Policarbonato prodotti da Goodfellow (grado di purezza superiore al 99%).

Di seguito si riportano i valori di bagnabilità riferita all'acqua e i singoli valori degli angoli di contatto ed energia superficiale.

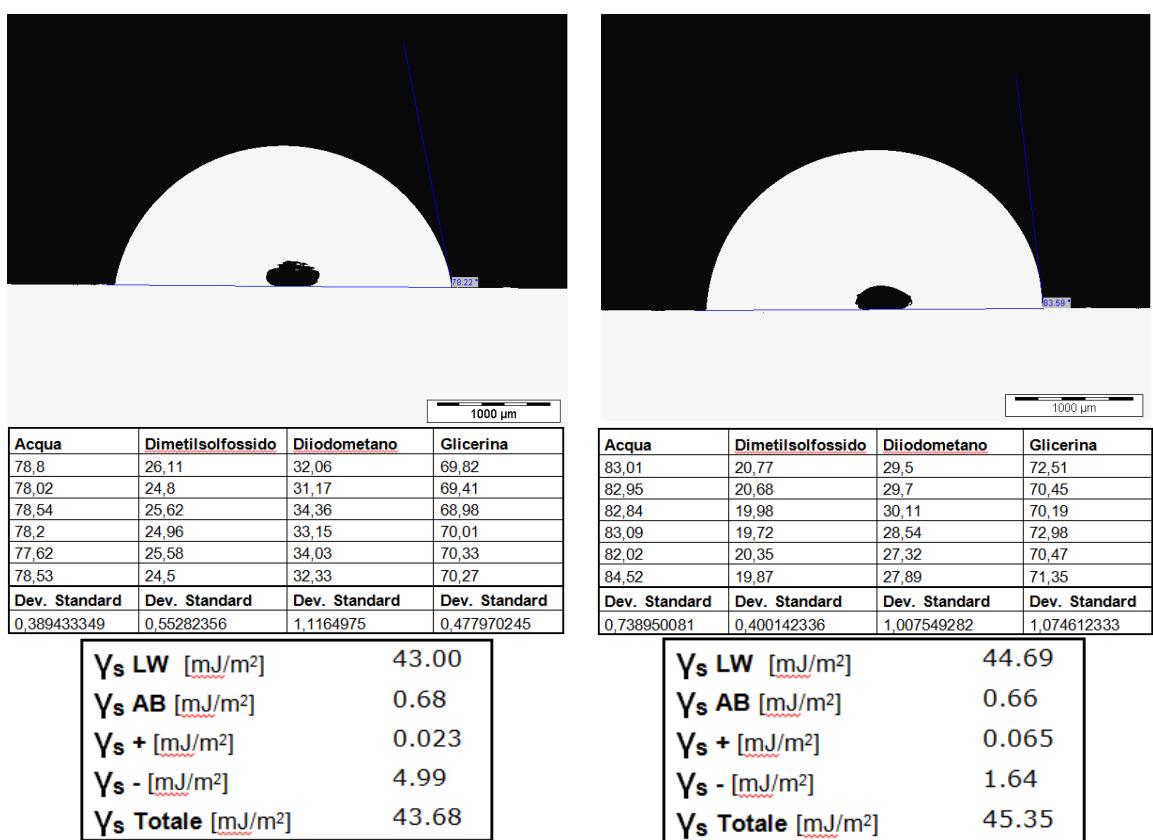


Figura II.8 (a) Bagnabilità (riferita all'acqua), valori degli angoli di contatto ed energia superficiale per ABS (a) e PC (b)

Da questa indagine è stato dimostrato che i materiali che si prestano meglio a questo tipo di applicazione sono l'ABS ed il policarbonato della Goodfellow, infatti per quanto concerne la bagnabilità, essi presentano valori paragonabili con i restanti materiali, mentre hanno valori di energia superficiale al di sopra degli altri due materiali investigati in precedenza (Figura II.9).

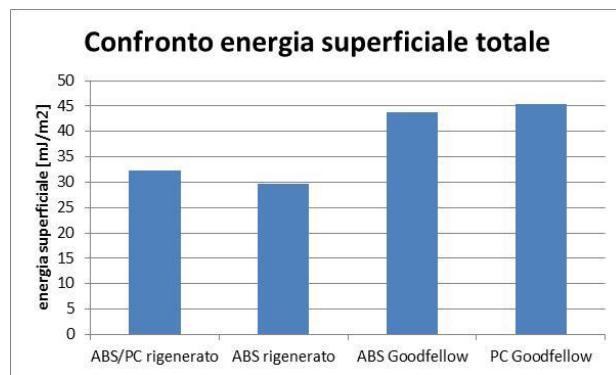


Figura II.9 Confronto delle energie superficiali delle quattro tipologie di substrati polimerici

L’incremento di energia superficiale è legato a due aspetti fondamentali: la chimica e la morfologia della superficie. Per quanto concerne la chimica i primi due materiali, sono materiali rigenerati e presentano di conseguenza contaminanti superficiali, mentre i due materiali Goodfellow hanno un elevato grado di purezza chimica certificata dalla ditta produttrice.

In questo tipo di caratterizzazione, come descritto nel paragrafo I.4, la rugosità rappresenta un aspetto cruciale. Sulla base di questa considerazione sono state effettuate delle analisi tramite Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) sui quattro materiali, volte ad identificare la morfologia della superficie.

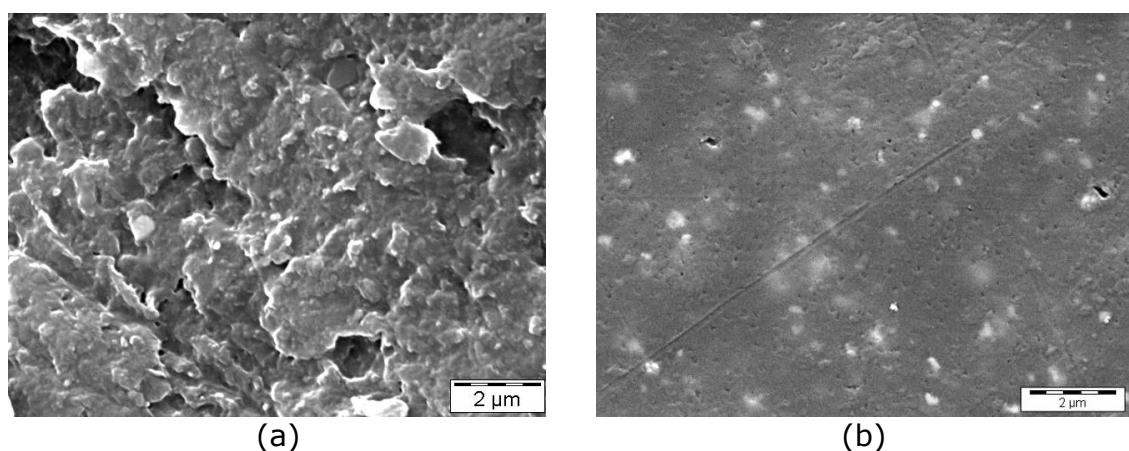


Figura II.10 (a) Campione di ABS rigenerato - SEM - SE - 15 kV - 10.000X. (b) Campione di ABS Goodfellow - SEM - SE - 15 kV - 10.000X.

Nelle microografie di Figura II.10 sono state confrontate, a titolo di esempio, le morfologie del campione di ABS rigenerato e quella dell' ABS puro della Goodfellow. Si dimostra che la superficie di quest'ultimo campione appare più liscia e meno porosa rispetto a quella dello stesso materiale rigenerato. L'incremento sostanziale di energia superficiale nel campione della Goodfellow è dovuto al fatto che si crea un contatto completo tra le gocce dei liquidi usati e la superficie, invece nel caso dell'ABS rigenerato, probabilmente, in alcune zone si verificano regimi di Cassie-Baxter (ref paragrafo I.4) secondo i quali rimangono delle bolle d'aria intrappolate all'interno delle asperità della superficie che non consentono ai liquidi di penetrare all'interno. Tale fenomeno comporta una riduzione significativa del valore dell'energia superficiale, pertanto ai fini di questa attività sono stati presi in esame come substrati solamente i due polimeri puri (ABS e PC).

I due substrati sono stati rivestiti tramite spruzzatura con un bondcoat polimerico Marbo volto a livellare la superficie del substrato; al di sopra di questo interlayer, è stato depositato uno strato di Cromo mediante processo PVD.

L'attività a valle dell'individuazione del substrato è stata orientata all'ottimizzazione del bondcoat e dello strato di Cromo (ottimizzazione dei parametri di deposizione) al fine di avere un rivestimento che avesse le medesime proprietà e prestazioni del comune rivestimento cromato per via galvanica.

Durante la fase di ottimizzazione del rivestimento sono stati effettuati differenti test secondo le normative di accettazione automotive delle principali case automobilistiche nazionali ed internazionali (Tabella II-3).

Test	Secondo Capitoli	Eseguiti in questo progetto
Aspetto superficiale	Esame visivo di tipo qualitativo	Esame visivo insieme con analisi SEM e FIB della superficie
Spessori	Metodo micrografico	Analisi SEM e FIB delle cross section dei campioni
Contenuto di zolfo negli strati di Nickel	Non sono descritti i modi di valutazione	Mediante microanalisi semiquantitativa dei differenti layer del rivestimento con analisi SEM-EDS
Duttilità degli strati di Nickel	Non importante ai fini del progetto	Non importante ai fini del progetto
Misurazione della differenza di potenziale tra i diversi strati di Nickel	Non importante ai fini del progetto	Non importante ai fini del progetto
Aderenza	Prove qualitative di quadrettatura	Analisi scratch (quantitativa) e prove di quadrettatura (cutting and tape test)
Discontinuità dello strato di Cromo	Dubpernell test	Analisi qualitativa durante esame della superficie al SEM e FIB
Resistenza a corrosione e cicli termici	Cicli termici a +80°C e -30°C e prove alla nebbia cupro-salina-acetica	Cicli termici a +80°C e -30°C e prove alla nebbia cupro-salina-acetica

Tabella II-3

L'obiettivo di questi test è stato quello di caratterizzare in modo completo i rivestimenti realizzati in modo da ottenere un prodotto che avesse le medesime proprietà dei rivestimenti galvanici attualmente impiegati nel settore automotive.

Il risultato ottimale è stato ottenuto tramite la realizzazione di un rivestimento di 30 nm di Cromo che dal punto di vista estetico (aspetto superficiale, brillantezza e colore), di aderenza al substrato e di resistenza a corrosione e cicli termici è confrontabile ed in alcuni casi superiore a quello galvanico.

Si sottolinea che la misura di bagnabilità ed energia superficiale rappresenta un metodo di caratterizzazione previsionale dell'adesione del coatings sul substrato; tale tecnica è complementare allo scratch test o al cutting & tape test che valutano l'effettiva adesione del rivestimento a seguito della deposizione.

È evidente l'utilizzo sinergico di entrambe le tecniche, infatti mentre la misura della bagnabilità e dell'energia superficiale possono essere impiegate prima della deposizione, le altre due caratterizzano il materiale a valle della deposizione.

II.3.2 Progettazione ed ottimizzazione di nuovi rivestimenti sottili in carburo di Titanio per applicazioni biomedicali

Obiettivo di questo progetto è stato quello di sviluppare rivestimenti di carburo di Titanio su substrato di Titanio che siano biocompatibili.

La biocompatibilità di protesi, stent, valvole ecc.. si basa sulla loro tolleranza da parte di un organismo vivente; in particolare con tale termine si stabilisce l'accettazione di un impianto artificiale da parte dei tessuti circostanti, in termini di sviluppo e accrescimento di cellule sulla superficie del componente.

Una adesione stabile tra la superficie del biomateriale ed i tessuti circostanti è uno dei più importanti prerequisiti per un impianto di successo.

In letteratura sono presenti numerosi lavori circa la biocompatibilità di questa tipologia di rivestimenti con cellule per la rigenerazione ossea (osteoblasti) ed anche rivestimenti emocompatibili, quali ad esempio rivestimenti metallici o carburici, per l'assorbimento di

una proteina plasmatica utilizzata dal corpo umano per la coagulazione del sangue (fibrinogeno) e per l'adesione di piastrine.

In generale i coatings più utilizzati nel settore medicale sono di carburo di Titanio poiché tali rivestimenti hanno una grande abilità a formare legami forti con il substrato (tipicamente titanio, alluminio, acciaio) e possiedono elevate proprietà di durezza e resistenza all'abrasione oltre a mostrare una eccellente biocompatibilità dovuta alla presenza di una certa percentuale di atomi di carbonio nella matrice metallica. Per tale ragione in questo progetto sono stati progettati e realizzati questo tipo di rivestimenti.

Il principale problema che si presenta in una protesi osteointegrativa è relativa alla possibilità di sfogliamento o deadesione del rivestimento a seguito del carico a cui è soggetto, generando problemi di mobilità della protesi stessa. I detriti che si generano provocano una locale infiammazione con successiva infezione e rigetto dell'impianto. È necessario pertanto sviluppare un rivestimento che abbia buone proprietà biocompatibili e soprattutto buone proprietà meccaniche in termini di aderenza del rivestimento al substrato ed un elevato valore di durezza e modulo elastico.

Per tale motivo l'attività si è focalizzata sulla modifica dei parametri di processo dell'impianto di deposizione al fine di poter ottimizzare tali prestazioni.

A tal fine è stata condotta, una campagna sperimentale volta a caratterizzare le proprietà del rivestimento tramite prove di nanoindentazione e scratch test. I risultati sono stati successivamente correlati con i parametri di processo. In tal modo è stato possibile identificare i parametri di processo ottimali che ottimizzano gli indici prestazionali meccanici.

Per il rivestimento ottimale, i test di nanoindentazione hanno mostrato un valore di durezza pari a 25,3 GPa e un valore di modulo elastico di 282,7 GPa.

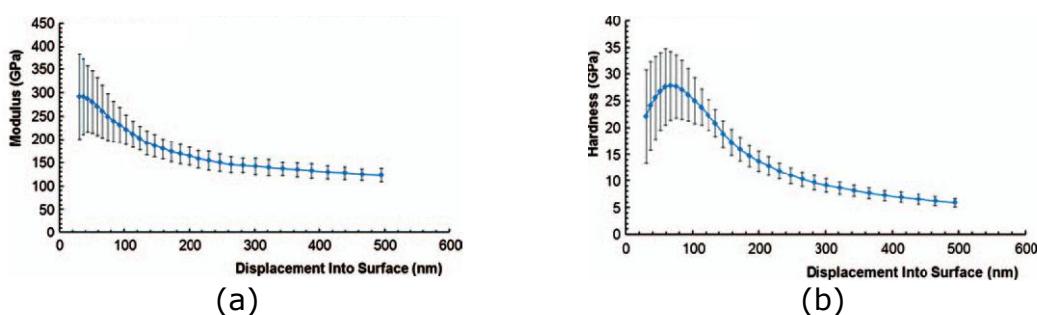


Figura II.11 (a) modulo elastico del rivestimento. (b) durezza del rivestimento

Per quanto riguarda i test di adesione, il risultato migliore è stato quello che ha consentito di calcolare un valore di delaminazione pari a 5 N a 417 µm dall'inizio del graffio.

A causa dell'elevata rugosità della superficie, non è stato possibile identificare il carico critico LC1 relativo all'insorgere della prima cricca sul bordo della traccia (cedimento coesivo del rivestimento) e il carico critico LC2 relativo al primo cedimento adesivo (chipping) a bordo traccia.

Il carico critico di delaminazione LC3, identificato dalla fuoriuscita del substrato nella traccia dello scratch, è stato riscontrato dagli andamenti dei segnali di coefficiente di attrito e forza tangenziale, sebbene, i segnali erano soggetti a forte rumore.

Non è stata possibile effettuare la micrografia di conferma relativa alla posizione del LC3 tramite il sistema ottico presente sullo strumento, ne tantomeno con i microscopi ottici, a causa della eccessiva rugosità del rivestimento che mascherava la traccia dello scratch. Pertanto la superficie dei campioni è stata analizzata tramite microscopio elettronico a scansione (SEM) sia con il detector degli elettroni retrodiffusi, sia con il detector degli elettroni secondari (Figura II.12).

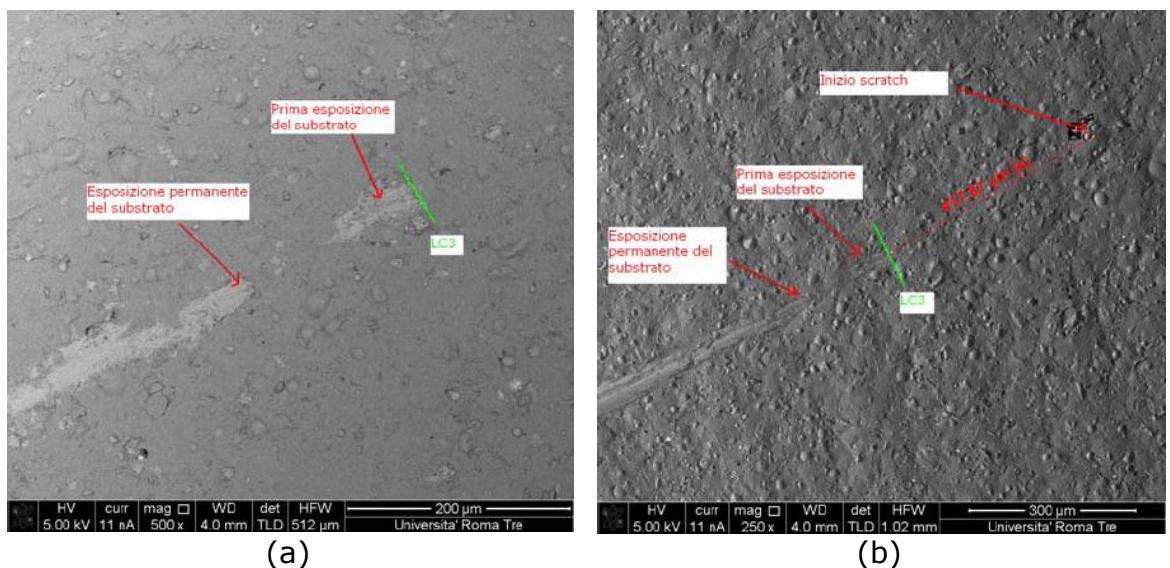


Figura II.12 micrografia relativa alla traccia dello scratch in BSE (a) e SE (b) – FIB – 5 kV – 500X

L'immagine con gli elettroni retrodiffusi ha permesso di identificare il punto esatto in cui si verificava la fuoriuscita del substrato, dimostrata dalle zone chiare presenti sulla traccia del scratch rispetto al restante colore più scuro del rivestimento.

Con gli elettroni secondari è stata realizzata un'immagine per poter mostrare la morfologia del rivestimento, la traccia dello scratch e quindi la posizione esatta della prima esposizione del substrato a partire dall'inizio dello scratch.

Tuttavia le buone proprietà meccaniche del rivestimento di carburo di Titanio sono una condizione necessaria ma non sufficiente per la biocompatibilità dell'impianto. Infatti, per questo tipo di applicazioni, sono molto critici lo stato chimico e la morfologia della superficie. Tenendo conto che l'adesione delle cellule promotrici dell'osso (gli osteoblasti) avviene su superfici che presentano un certo grado di rugosità, durante lo svolgimento del progetto sono stati correlati i parametri di processo con la morfologia della superficie, il suo stato chimico e i risultati delle prove in vitro (con cellule e proteine promotrici dell'osso).

Per quanto riguarda la morfologia e lo spessore del rivestimento, è stata identificata la rugosità ottimale tramite microscopia a doppio fascio (FIB-Dual Beam), come mostrato in Figura II.13.

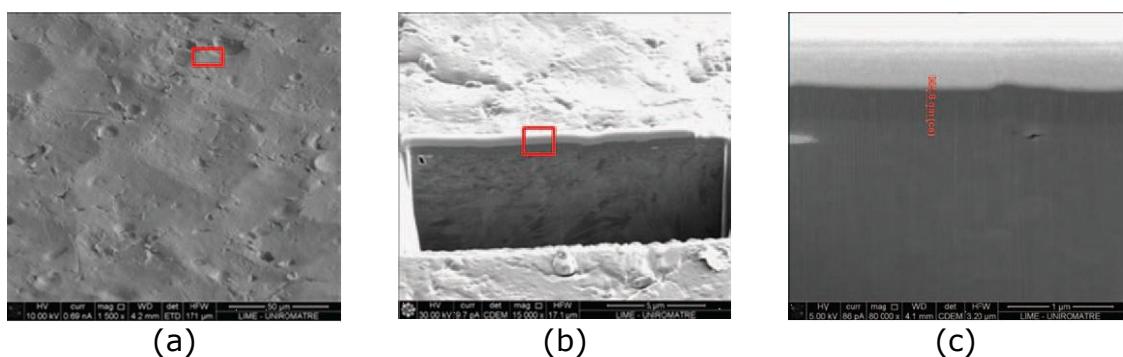


Figura II.13 Calcolo dello spessore del rivestimento (a) identificazione della zona sulla quale effettuare lo scasso - FIB - SE - 10kV - 1.500X; (b) applicazione di uno strato di platino protettivo e successivo scasso - FIB - SE - 30 kV - 15.000X; (c) lucidatura della cross-section e misura dello spessore - FIB - SE - 5kV - 80.000X

Mentre, per quanto riguarda lo stato chimico della superficie, è stata effettuata una analisi mediante misura della bagnabilità e dell'energia superficiale.

La tecnica di caratterizzazione sviluppata durante l'attività di dottorato ha permesso una analisi completa dello stato chimico-fisico della superficie, identificando la condizione ottimale per l'adesione, nonchè la crescita e la proliferazione cellulare. Infatti attraverso le misure di bagnabilità ed energia superficiale è possibile predire il comportamento cellulare sul rivestimento.

Dalla letteratura è stata verificata l'effettiva correlazione tra questi due parametri con l'adesione cellulare e l'assorbimento proteico. In generale, superfici idrofile consentono un debole assorbimento di proteine a differenza delle superfici idrofobe.

L'adesione cellulare è funzione del grado di idrofobicità la quale a sua volta è legata alla rugosità e alla morfologia della superficie, ad esempio le cellule per la ricrescita ossea, gli osteoblasti, hanno buona adesione su superfici parzialmente idrofobe (circa 70°).

In generale per la valutazione dell'idrofilicità/idrofobicità delle superfici, si fa riferimento all'angolo di contatto del liquido, tipicamente l'acqua, sul rivestimento. Il rivestimento ottimizzato di carburo di Titanio, presenta un valore di bagnabilità pari a 67°.

Come qualsiasi altro fenomeno di adesione, stabilito il grado di bagnabilità della superficie, è fondamentale valutare l'energia superficiale del rivestimento che fornisce un'indicazione più accurata circa il grado di adesione.

In riferimento a questo specifico campo di applicazione (biomedicale), si è fatto uso del modello di Van Oss-Chaudhury-Good, che rappresenta il modello matematico più aggiornato, i cui risultati consentono di determinare le interazioni acido-base di Lewis, fondamentali per la biocompatibilità. Tale modello, infatti, si basa sulla teoria acido/base di Lewis, secondo la quale, come ben noto, un acido è una sostanza capace di accettare un doppietto elettronico da un'altra specie chimica, mentre una base è una sostanza capace di donare un doppietto elettronico ad un'altra specie chimica (ref. paragrafo I.3.5).

Quando una base ed un acido di Lewis reagiscono, si instaura un legame di coordinazione; in genere tale legame si instaura tra molecole complesse per completare la regola dell'ottetto.

L'adesione cellulare si basa su tale teoria, infatti le proteine e le glicoproteine presenti sulla membrana cellulare sono caricate positivamente e quindi si legano a composti basici. Inoltre tutte le proteine sono più stabili a pH basico, infatti un pH anche leggermente acido (<6) potrebbe determinarne la degradazione.

Pertanto, l'adesione cellulare dipende innanzitutto dal valore di energia superficiale totale del campione: Dal grafico seguente si può vedere che tra i 4 differenti campioni, relativi all'ultimo step di ottimizzazione dei parametri di processo, solamente il 1121 e 1122 possiedono una elevata energia superficiale. Si sottolinea che tali valori, sono in accordo con i valori presenti in letteratura relativi a campioni con buona adesione cellulare.



Figura II.14 confronto dell'energia superficiale dei quattro campioni TiC analizzati

L'impiego di tale modello consente di determinare la componente polare e dispersa dell'energia superficiale totale. Sulla base di quanto detto in precedenza, al fine di avere buona adesione, si preferiscono campioni che hanno un elevato valore della componente polare, ciò viene confermato dal grafico in Figura II.15 che dimostra che dei quattro campioni in esame, i valori maggiori della componente polare vanno attribuiti ai campioni 1119, 1121.

Pertanto ai fini della biocompatibilità ed eventuali prove in vitro, il risultato migliore è sicuramente quello ottenuto per il campione 1121, poiché non solo presenta un elevato valore di energia superficiale totale, ma soprattutto un elevato componente della parte polare.

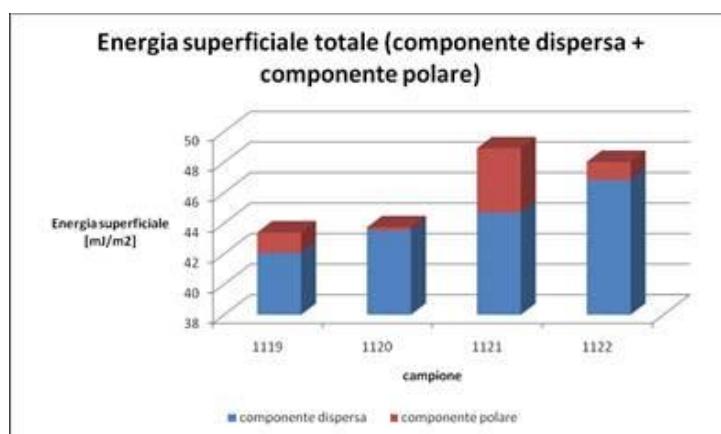


Figura II.15 confronto delle due componenti dell'energia superficiale, polare e dispersa.

Tale modello consente, come detto in precedenza, di valutare anche le frazioni acide e basiche dell'energia di superficie. La buona adesione cellulare e l'assorbimento proteico è incrementata da un elevato valore della frazione basica. I risultati hanno mostrato che il campione 1119 presenta il valore maggiore della componente basica, seguito dal campione 1120; tuttavia il campione 1119, pur avendo il valore più alto di frazione basica, viene scartato poiché presenta un valore basso sia di energia superficiale totale che di componente polare.



Figura II.16 confronto della frazione basica dell'energia superficiale.

Pertanto come sintetizzato anche nella seguente tabella il risultato ottimale è stato ottenuto nel caso del campione 1121 il quale presenta non solo un elevato valore di energia superficiale totale, ma anche un elevato valore della componente polare e della frazione basica.

campione	Energia superficiale totale [mJ/m ²]	Componente dispersa [mJ/m ²]	Componente polare [mJ/m ²]	Frazione acida [mJ/m ²]	Frazione basica [mJ/m ²]
1119	43.39	42.06	1.33	0.029	15.39
1120	43.73	43.51	0.22	0.012	0.997
1121	48.91	44.69	4.21	0.468	9.468
1122	48.013	46.83	1.18	0.052	6.728

Tabella II-4

Il campione 1121 oltre ad avere ottime proprietà superficiali per promuovere l'adesione la crescita cellulare, presenta anche buone proprietà meccaniche come dimostrato in precedenza.

È stato dimostrato quindi, che lo studio delle proprietà superficiali e dei fenomeni adesivi, rappresentano una problematica presente nei più svariati campi di applicazione, sia scientifica che industriale. La versatilità della tecnica di misura dell'angolo di contatto, con i relativi modelli, ha consentito di effettuare una caratterizzazione di questi nuovi rivestimenti biocompatibili risparmiando risorse temporali ed economiche, riducendo le analisi in vitro solo ai campioni ottimizzati. Le analisi in vitro effettuate sui campioni ottimizzati hanno confermato l'eccellente biocompatibilità del rivestimento.

II.3.3 Messa a punto di rivestimenti DLC, realizzati mediante tecnologia PVD, su accessori per abbigliamento.

Lo scopo del progetto è stato quello di realizzare rivestimenti DLC (Diamond Like Carbon) su accessori per abbigliamento, avente come obiettivi il miglioramento estetico, in modo da ottenere sia una finitura di colore nero intenso, requisito molto richieste nel settore ed impossibile da ottenere con altre tecniche di deposizione a quella PVD, sia di natura funzionale, al fine di migliorare le resistenze chimico-fisiche (in particolare resistenza alla corrosione ed all'usura).

Le finiture di colore nero sono attualmente molto richieste nel settore degli accessori moda, ed al tempo stesso molto difficili da realizzare.

Allo stato attuale, i rivestimenti di colore nero vengono realizzati per via galvanica, depositando ad esempio rutenio o oro nero, nel caso in cui si vogliano impiegare metalli preziosi, oppure rivestimenti contenenti cromo (cromo nero), leghe di nichel (nickel-zinco e nichel stagno) o leghe di cobalto (cobalto-stagno). Ognuno di questi rivestimenti ha i propri pregi e limiti, che si possono così riassumere:

- Rutenio e oro nero: costi elevati, scarsa resistenza all'abrasione
- Nichel-zinco e nichel-stagno: problemi specifici di allergenicità dovuti alla cessione del nichel nel caso di manufatti destinati al contatto prolungato con il corpo umano; elevato impatto ambientale;

- Stagno-cobalto: colorazione di scarsa intensità, che si avvicina più ad un colore grigio metallico;
- Cromo nero: scarso potere penetrante del cromo; i bagni che impiegano cromo esavalente presentano elevato impatto ambientale .

Per la realizzazione di riporti colore nero, l'alternativa alla galvanica tradizionale, è la deposizione da fase di vapore di carburi, nitruri o carbonitruri di metalli quali il titanio accoppiati all'alluminio e lo zirconio. La qualità dei rivestimenti di colore nero ottenuti mediante questo processo ha costituito negli ultimi anni un sicuro progresso, sia dal punto di vista funzionale che allergenico.

Nell'ambito di questo progetto sono state effettuate prove meccaniche di nanoindentazione volte a valutare durezza e modulo elastico nonché prove di scratch al fine di determinare l'adesione dei rivestimenti. Anche in questo caso, al fine di identificare le condizioni ottimali, le proprietà meccaniche sono state correlate con i parametri del processo di deposizione.

Durante lo svolgimento del progetto è stata effettuata una completa caratterizzazione chimico-fisica delle superfici. Obiettivo di tale indagine è stato quello di valutare le proprietà adesive del substrato e dei rivestimenti; in particolare per i rivestimenti, l'obiettivo è stato quello di ottimizzare le proprietà di antisporcamento delle superfici. Per perseguire questo obiettivo, la sperimentazione ha avuto come scopo principale quello di avere una superficie idrofoba e con un basso valore di energia superficiale.

I campioni analizzati sono riassunti nella tabella II-5.

Campione	Descrizione
948	4 piastrine in ottone grezzo
949	4 piastrine in ottone galvanizzato Ni + Pd/Ni
950	4 piastrine in ottone grezzo + PVD pressione C ₂ H ₂ 0,650 Pa
951	4 piastrine in ottone grezzo + PVD pressione C ₂ H ₂ 0,700 Pa
952	4 piastrine in ottone grezzo + PVD pressione C ₂ H ₂ 0,800 Pa
953	4 piastrine in ottone galvanizzato + PVD pressione C ₂ H ₂ 0,650 Pa
954	4 piastrine in ottone galvanizzato + PVD pressione C ₂ H ₂ 0,700 Pa
955	4 piastrine in ottone galvanizzato + PVD pressione C ₂ H ₂ 0,800 Pa

Tabella II-5

I primi due campioni costituiscono il substrato tal quale e il substrato rivestito da un coating Palladio/Nickel. Questi due campioni rappresentano le due famiglie di substrati sui quali è stata effettuata la deposizione PVD del coating di DLC.

Le deposizioni sono state realizzate in camera a differenti pressioni di acetilene da 0.65 a 0.8 Pa.

Le prove di bagnabilità sono state eseguite secondo norma con acqua distillata, mentre l'energia superficiale è stata calcolata tramite il modello di Van-Oss Chaudhury-Good, utilizzando quattro liquidi: acqua distillata, glicerina, dimetilsolfosido, diiodometano.

Campione	Acqua	Dimetilsolfos.	Diodometano	Glicerina
948	95.95±0.7	64.76±0.6	64.14±0.7	91.24±0.5
949	70.38±0.9	29.87±0.7	49.95±0.3	45.55±0.9
950	80.12±0.4	40.87±0.6	40.09±0.3	76.95±1.41
951	83.21±0.5	43.58±0.3	37.51±0.5	75.22±0.6
952	84.33±1.5	42.65±0.6	55.16±1.6	73.02±1.0
953	68.23±0.1	36.08±0.5	35.48±0.8	75.95±1.3
954	78.89±0.9	38.28±0.5	38.61±0.2	71.43±0.2
955	76.65±0.4	34.72±0.2	29.14±0.6	69.15±0.6

Tabella II-6

Dai valori della deviazione standard delle misure degli angoli si dimostra che è possibile determinare l'eterogeneità delle superfici dei differenti campioni. Infatti come descritto nel paragrafo I.4 con questa tecnica di caratterizzazione è possibile determinare anche eterogeneità e rugosità delle superfici.

Dai valori degli angoli di contatto dell'acqua, riportati nella tabella precedente, è evidente che il campione 952 presenta il miglior comportamento idrofobo.

Campione	Energia superficiale totale [mJ/m ²]	Componente dispersa [mJ/m ²]	Componente polare [mJ/m ²]	Frazione acida [mJ/m ²]	Frazione basica [mJ/m ²]
948	26.53	26.2	0.316	0.01	2.47
949	39.9	34.3	5.59	0.268	29.13
950	40.33	39.47	0.86	0.029	6.25
951	43	40.85	2.16	0.158	7.387
952	33.77	31.36	2.41	0.28	5.17
953	43.67	41.55	2.12	0.092	12.23
954	41.26	40.31	0.95	0.025	9.09
955	47.2	44.58	2.63	0.15	11.12

Tabella II-7

Se si analizzano i valori di energia superficiale, si dimostra che l'energia superficiale del rivestimento è funzione sia del tipo di substrato (con e senza interlayer galvanizzato di nickel) sia della pressione di acetilene. In particolare è stato dimostrato che i tre campioni senza strato galvanizzato presentano un basso valore di energia superficiale e tra questi, il rivestimento ottenuto con la massima pressione di acetilene, rappresenta il campione ottimale. Tale campione presenta non solo una bassa energia superficiale, ma come dimostrato in precedenza, ha anche un buon comportamento idrofobo. Entrambe queste caratteristiche conferiscono alla superficie proprietà macroscopiche di antisporcamento che rendono il rivestimento DLC ideale per oggetti nel settore dell'abbigliamento dove la lucentezza, la pulizia e la brillantezza dei componenti (fibie per cinture, moschettoni per cappotti, bottoni, ecc.....) rappresentano caratteristiche fondamentali per il successo in questo importante settore del mercato.

II.4 Implementazione hardware e software dello strumento per la misura dell'angolo di contatto.

II.4.1 Messa a punto di una metodologia per la misura della bagnabilità ed energia superficiale tramite il diametro della goccia vista dall'alto

Come riportato nel paragrafo I.4, al diminuire dell'angolo di contatto e specialmente della rugosità superficiale, l'immagine del profilo della goccia appare sempre più sfocata intorno alla superficie, pertanto, diventa estremamente difficile identificare il punto preciso in cui il profilo della goccia incontra la superficie e quindi calcolare l'angolo di contatto con precisione. Inoltre all'aumentare dell'eterogeneità del materiale sulla superficie si vengono a determinare angoli di contatto differenti, poiché la goccia non si distribuisce uniformemente lungo il materiale [19-31].

Per ovviare a questi inconvenienti è stata sviluppata una tecnica alternativa che consente di determinare l'angolo di contatto dalla forma della goccia vista dall'alto.

Per poter effettuare questo tipo di misure, lo strumento per la misura dell'angolo di contatto descritto nei paragrafi II.1 e II.2 è stato implementato sia dal punto di vista dell'hardware che del software.,

Lo strumento è stato modificato, attraverso l'installazione di una telecamera in posizione perfettamente verticale in corrispondenza del tavolino porta campioni, in modo tale da poter acquisire l'immagine delle gocce dall'alto. La telecamera è stata montata su un supporto opportunamente realizzato con una cremagliera in grado di poter far variare la posizione della telecamera per ottimizzare la messa a fuoco dell'immagine. Per trasformare il segnale analogico in digitale, la telecamera è stata collegata al computer attraverso un commutatore. L'acquisizione dell'immagine è stata realizzata attraverso il software Cyber Link Power Director. Per non creare artefatti o ombre sull'immagine acquisita, insieme con la telecamera, è stata messa a punto una opportuna illuminazione a luce fredda anulare con un sistema di diffusione. Il dispositivo e la catena strumentale sono mostrati in Figura II.17.

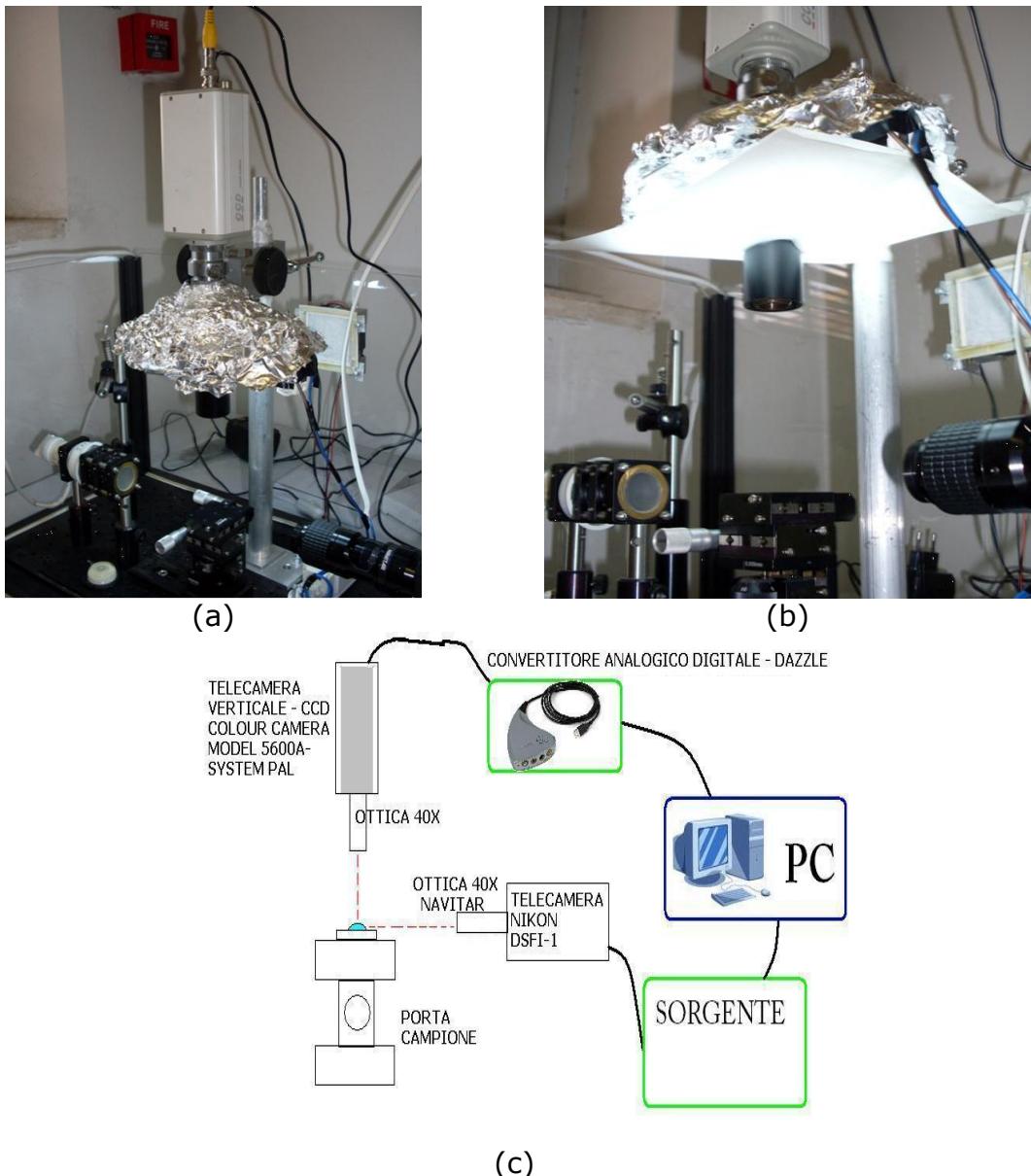


Figura II.17 (a) e (b) Immagini dell'implementazione hardware effettuata sullo strumento di misura dell'angolo di contatto. (c) descrizione della catena strumentale.

Con questo tipo di configurazione lo strumento è in grado di effettuare l'acquisizione delle immagini della goccia sul campione, simultaneamente con due punti di vista: laterale per misurare l'angolo di contatto tradizionale e dall'alto per misurare il diametro. Per effettuare la validazione del metodo di misura, sono state acquisite immagini di gocce aventi differenti angoli di contatto, secondo i due punti di vista. Di ciascuna goccia è stato misurato l'angolo di contatto e il diametro; i due valori sono stati riportati in grafico e confrontati con l'andamento delle equazioni di Tadmor (vedi paragrafo I.2, Figura I.30).

In Figura II.18 si riportano due gocce d'acqua applicate su una superficie idrofilica ed una idrofobica secondo i due punti di vista, laterale e dall'alto. In Figura II.19 si riporta il grafico che correla l'andamento di Tadmor con i dati sperimentali.

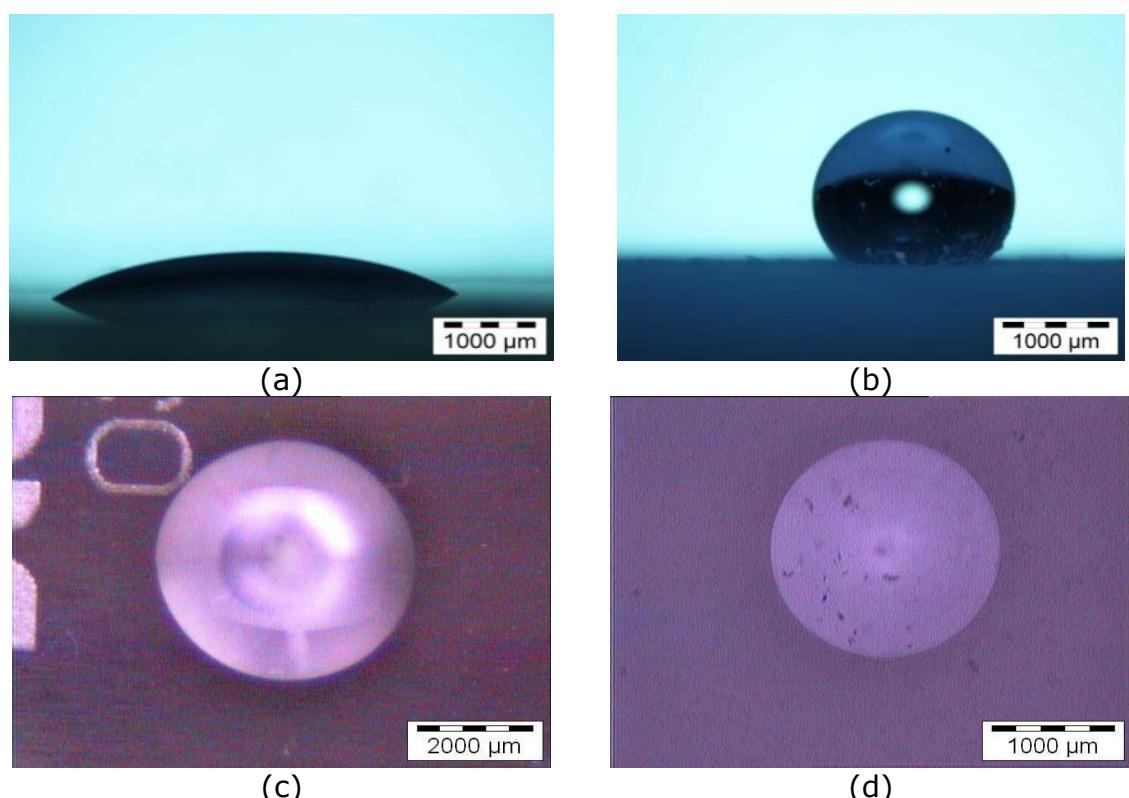


Figura II.18 goccia d'acqua applicata su un vetro, vista lateralmente (a) e dall'alto (c). goccia d'acqua applicata sul teflon, vista lateralmente (b) e dall'alto (d).

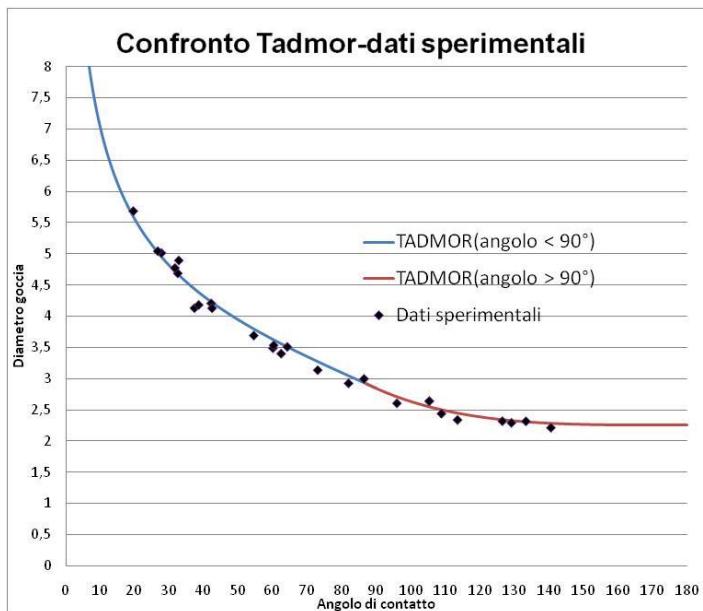


Figura II.19 correlazione tra i dati sperimentali e la curva teorica di Tadmor

È stato osservato che c'è una ottima corrispondenza tra i risultati sperimentali e la curva, pertanto lo strumento è in grado di effettuare misure attendibili e ripetibili.

La fase successiva è stata quella di implementare la procedura software creata in precedenza (paragrafo II.1) al fine di ottenere, in modo del tutto automatico, il valore di energia superficiale dal diametro della goccia. Per raggiungere tale obiettivo sono stati considerati i modelli di Van Oss-Chadury-Good, Owens-Wendt e Girifalco (ref. paragrafo I.3). In questi modelli è necessario inserire come dato in ingresso il valore dell'angolo di contatto; tuttavia attraverso una visuale dall'alto è possibile calcolare il diametro della goccia. La correlazione tra diametri e angoli di contatto potrebbe essere risolta utilizzando le equazioni di Tadmor tuttavia, le due equazioni non possono essere invertite algebricamente per poter ricavare il valore dell'angolo. Per ovviare a tale problema, è stata identificata una curva “approssimata” a quella di Tadmor (Figura II.20) tramite il software Table Curve 2D (ISN Software). La curva polinomiale approssima entrambe le funzioni di Tadmor con un coefficiente di determinazione $r^2 = 0.999974$.

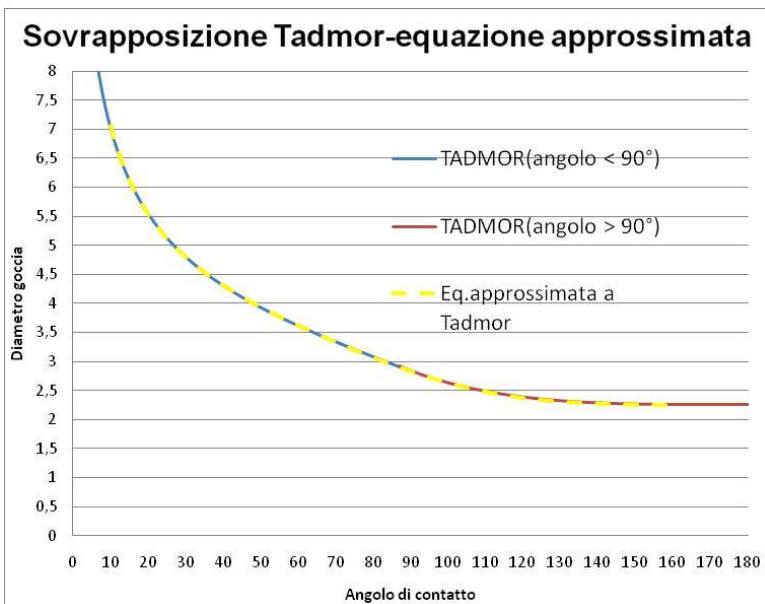


Figura II.20 medesimo andamento tra la curva relativa all’equazione approssimata a quella di Tadmor e l’andamento dell’equazione originale a Tadmor.

La curva “approssimata” a Tadmor è descritta da una funzione polinomiale avente la seguente espressione:

$$y = \frac{(a+c \cdot x^{0.5} + e \cdot x + g \cdot x^{1.5})}{(1+b \cdot x^{0.5} + d \cdot x + f \cdot x^{1.5} + h \cdot x^2)} \quad \text{II.2}$$

Dove $a=76.043548$, $b=4.2148674$, $c=-0.10433018$, $d=-0.58916401$, $e=-1.7477936$, $f=0.0050410895$, $g=0.11302929$, $h=0.0015744692$.

Questa equazione polinomiale mette in relazione y , che rappresenta il diametro, con x che rappresenta il valore dell’angolo di contatto. Dalla misura del diametro attraverso la seguente funzione polinomiale invertita è possibile ricavare il valore dell’angolo di contatto, essendo questa equazione invertibile.

$$x = \frac{(a+c \cdot y^{0.5} + e \cdot y + g \cdot y^{1.5})}{(1+b \cdot y^{0.5} + d \cdot y + f \cdot y^{1.5} + h \cdot y^2)} \quad \text{II.3}$$

I coefficienti della polinomiale invertita sono differenti dalla precedente, infatti: $a=8.4141334$, $b=-2.4575302$, $c=-14.330117$, $d=2.2830703$, $e=7.4069892$, $f=0.95486294$, $g=-1.061563$, $h=0.15250538$.

Questa polinomiale è stata inserita nella procedura software di cui al paragrafo II.1 al fine di ricavare misure di bagnabilità ed energia superficiale.

Per validare il metodo e la procedura messa a punto, sono state condotte prove su tre differenti materiali: policarbonato (PC), politetrafluoroetilene (PTFE) e silicio (Si). I valori di bagnabilità sono riportati in Tabella II-8.

	BAGNABILITA' (ottenuta tramite la misura diretta dell'angolo di contatto)	BAGNABILITA' (ottenuta tramite la misura del diametro e valutazione indiretta dell'angolo)
PC	68,523	71,773
PTFE	94,425	96,358
Si	69,288	71,285

Tabella II-8

I risultati ottenuti mostrano una buona sovrapposizione con un valore della bagnabilità ottenuta dal diametro, leggermente sovrastimato rispetto alla misura tradizionale (la differenza risulta inferiore al 4%).

Per quanto concerne l'energia superficiale nelle tabelle II.8, II.9, II.10 e II.11, sono riportati i risultati dei tre differenti modelli, relativi ai tre materiali, secondo le due tecniche usate.

PC	misura diretta dell'angolo di contatto	misura del diametro e valutazione indiretta dell'angolo	Differenza percentuale
$\gamma_{TOT(VoG)}$ [mJ/m ²]	48,914	45,594	7.28
$\gamma_{TOT(OW)}$ [mJ/m ²]	46,41	44,352	4.44
$\gamma_{TOT(GIRIF)}$ [mJ/m ²]	44.86	44.65	0.4

Tabella II-9

PTFE	misura diretta dell'angolo di contatto	misura del diametro e valutazione indiretta dell'angolo	Differenza percentuale
$\gamma_{TOT(VoG)}$ [mJ/m ²]	45,99	44,04	4.24
$\gamma_{TOT(OW)}$ [mJ/m ²]	40,893	36,249	11.35
$\gamma_{TOT(GIRIF)}$ [mJ/m ²]	43,89	40,18	8,45

Tabella II-10

Si	misura diretta dell'angolo di contatto	misura del diametro e valutazione indiretta dell'angolo	Differenza percentuale
$\gamma_{TOT(VoG)}$ [mJ/m ²]	47,273	46,135	2.4
$\gamma_{TOT(OW)}$ [mJ/m ²]	48,085	46,862	2.54
$\gamma_{TOT(GIRIF)}$ [mJ/m ²]	44,46	44,02	1

Tabella II-11

Dal confronto delle due metodologie risulta che il metodo della vista dall'alto rispetto alla misura diretta dell'angolo di contatto (attraverso la vista laterale) porta a valori di energia superficiale sistematicamente, leggermente inferiori. La variazione è dell'ordine del 4%.

Con questa approssimazione si può considerare che il metodo della misura dell'angolo di contatto (e quindi dell'energia superficiale) tramite la vista dall'alto può essere considerato sufficientemente affidabile e ripetibile. È evidente comunque che tale metodo non può essere impiegato per misurare variazioni di energia superficiale inferiori al margine di errore del metodo (3-4 mJ/m²).

Occorre sottolineare che questa metodologia può essere particolarmente utile nel caso in cui non è possibile visualizzare la goccia appoggiata sulla superficie, lateralmente, per mancanza della strumentazione adeguata, oppure perché la configurazione geometrica del campione non ne permette la visualizzazione, come nel caso del fondo di un recipiente o di una superficie particolarmente grande, per cui non si possono realizzare provini. Con questo metodo è possibile utilizzare in alternativa un microscopio ottico o una macchina digitale con obiettivo macro. In questo ultimo caso, per evitare misure non corrette dei

diametri, è importante verificare che l'asse dell'obiettivo, e quindi della telecamera, sia perpendicolare alla superficie.

II.4.2 Messa a punto di una metodologia per la misura della bagnabilità ed energia superficiale su superfici inclinate. Calcolo dell'isteresi e misure di angolo di contatto dinamico.

Un' ulteriore implementazione dello strumento di caratterizzazione messo a punto durante questa attività di tesi, è stata quella di rendere lo strumento in grado di effettuare misure di bagnabilità ed energia superficiale anche su superfici inclinate, variando l'angolo di inclinazione. Questo successivo sviluppo ha consentito non solo di ottimizzare la procedura precedentemente sviluppata per il piano orizzontale, ma ha anche permesso di aumentare le potenzialità dello strumento, rendendolo in grado di effettuare misure di angolo di contatto avanzante e retrocedente nonché misure di angolo di contatto dinamico (ref. paragrafo I.2).

Le modifiche che sono state apportate per l'implementazione sono le seguenti: sono stati applicati due goniometri micrometrici sulla base di contenimento dello strumento per simulare l'inclinazione della superficie del campione, in tal modo è stato possibile mantenere l'ortogonalità della telecamera verticale sulla superficie del campione, mentre la telecamera orizzontale viene fatta ruotare con la stessa inclinazione dei tavolini goniometrici. In questo modo le configurazioni e le distanze delle telecamere, rispetto al campione, sono rimaste invariate e di conseguenza anche i fattori di calibrazione delle due telecamere.

Di seguito si riporta uno schema rappresentativo del sistema (Figura II.21).

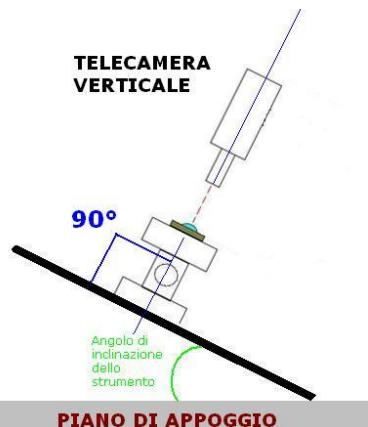


Figura II.21 metodo di misura dell'angolo di contatto su superficie inclinata.

Per valutare l'affidabilità e la robustezza del metodo è stata condotta una sperimentazione impiegando il diiodometano. Sono stati effettuati differenti test a diversi gradi di inclinazioni, acquisendo l'immagine dall'alto e lateralmente, come mostrato in Figura II.22.

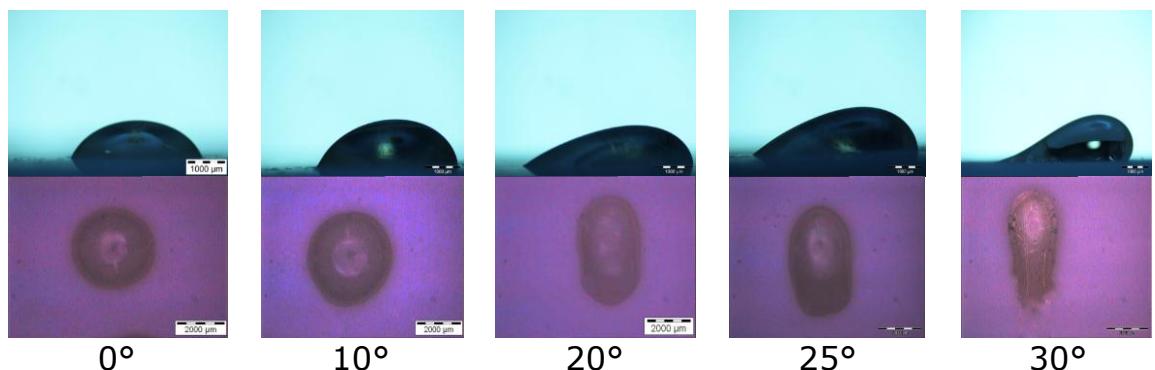


Figura II.22 cambiamento della forma della goccia (e dei relativi angoli) al variare dell'angolo di tilt della superficie del campione tramite vista laterale e dall'alto.

Attraverso la vista laterale è stato possibile valutare l'angolo di contatto avanzante, retrocedente e l'isteresi (Tabella II-12) secondo quanto descritto nel paragrafo I.2.

Attraverso queste ulteriori informazioni, è stato possibile valutare l'eterogeneità e la rugosità della superficie ed il lavoro di adesione con i rispettivi contributi. Inoltre, aumentando il valore dell'inclinazione del sistema, è possibile valutare l'angolo di contatto di primo distacco ed il corrispettivo angolo di roll-off della goccia; superato tale angolo si possono effettuare analisi relative alla dinamica dei liquidi sulla superficie.

INCLINAZIONE	Angolo avanzante medio [°]	Angolo retrocedente (medio) [°]	Isteresi [°]	Angolo medio [°]
0°	64,635±2,025	64,635±1,753	0	64,635±1,753
5°	70,78±3,532	53,34±3,091	17,44	62,06±4,615
10°	71,3125±1,898	51,78±3,428	19,5325	61,54625±1,576
13°	76,755±2,620	46,11±1,975	30,645	61,4325±2,886
15°	77,94±3,281	44,09±1,351	33,85	61,015±1,857
18°	79,48±2,782	42,4±1,606	37,08	60,94±3,628
20°	79,735±3,652	37,895±0,981	41,84	58,815±2,024
22°	83,0375±2,325	35,075±4,234	47,9625	59,05625±2,395
25°	87,9475±2,855	35,1875±1,983	52,76	61,5675±1,311

Tabella II-12

Oltre alle modifiche sullo strumento è stata elaborata ed ottimizzata la procedura software sviluppata nel paragrafo II.4.1 relativa alla vista dall’alto.

Come si osserva nelle immagini di Figura II.22, all’ aumentare dell’inclinazione del piano, la goccia tende ad allungarsi verso valle e subisce una strizione lungo il piano ortogonale a quello di discesa.

Su queste considerazioni è stata sviluppata la metodologia di analisi che permette la valutazione dell’inclinazione della superficie e l’identificazione di un diametro equivalente (come se la goccia fosse appoggiata su una superficie piana). In tal modo è stato possibile valutare l’energia superficiale, con il metodo messo a punto nel paragrafo II.4.1.

È stato osservato che, all’aumentare dell’angolo di inclinazione, la goccia tende ad allungarsi da un lato ed a restringersi dall’altro. Per valutare questo effetto è stato definito un fattore di forma (M) della goccia. Tale fattore rappresenta il rapporto tra le due dimensioni maggiori: quella longitudinale e quella trasversale alla goccia (Figura II.23) ed espresso come:

$$M = \frac{b}{a}$$

II.4

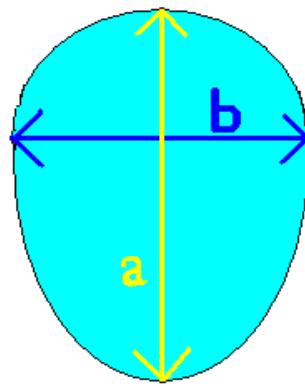


Figura II.23 dimensioni massime caratteristiche per calcolare il fattore di forma M

Questo rapporto è sempre minore o uguale all'unità poiché il valore 1 rappresenta il limite superiore per il quale la goccia è sferica ed il piano è orizzontale.

È stato dimostrato che, effettuando misure con differenti gradi di inclinazione ed utilizzando lo stesso materiale e lo stesso liquido, esiste una correlazione lineare inversa tra il fattore di forma M e l'inclinazione della superficie del campione (Figura II.24).

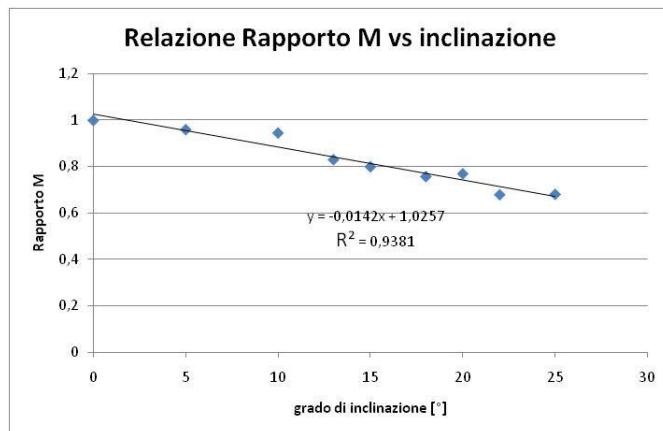


Figura II.24 correlazione tra il fattore di forma e l'inclinazione della superficie del campione.

Questo importante risultato rappresenta la risposta più immediata ad un problema che può sorgere in questo tipo di analisi chimica della superficie. In questa attività sperimentale è stato imposto un grado controllato di inclinazione del substrato, tuttavia nella comune analisi dell'energia superficiale, l'inclinazione della superficie non è facilmente apprezzabile. Potrebbe accadere che il sistema di misura non risulta perfettamente

orizzontale (causa accidentale), oppure potrebbe essere inclinata la superficie stessa del campione.

Attraverso l'equazione di regressione lineare mostrata di seguito è possibile calcolare l'inclinazione della superficie ($x=\alpha$ e $y=M$):

$$y = -0.0142 \cdot x + 1.0257 \quad \text{II.5}$$

Invertendo l'equazione:

$$\alpha = -70.42 \cdot M + 72.23 \quad \text{II.6}$$

Per validare l'efficacia di questa espressione, utilizzabile per qualsiasi tipo di materiale, sono state effettuate misure su due diversi materiali (policarbonato e politetrafluoretilene) con due differenti gradi di inclinazioni, per ciascuna inclinazione è stato ottenuto il medesimo valore del fattore di forma M .

α	M_{PTFE}	M_{PC}
5°	0,959106036	0,954604093
10°	0,901231237	0,898430335

Tabella II-13

Tale relazione è stata validata utilizzando il diiodometano.

Una volta note le caratteristiche geometriche della goccia, è possibile ricavare il valore di energia superficiale del campione a diverse inclinazioni.

È stato dimostrato che all'aumentare dell'inclinazione della superficie la goccia subisce un allungamento nella direzione di inclinazione ed una restrizione nella direzione ortogonale. Inoltre tenendo conto che al variare della inclinazione della superficie la goccia ha un suo volume costante e noto, è possibile identificare un diametro equivalente medio come se la goccia fosse appoggiata su un piano orizzontale secondo la seguente espressione.

$$d_{equiv} = \frac{(a+b)}{2} = \frac{1+M}{2 \cdot M} \quad \text{II.7}$$

I dati sperimentali relativi ai diametri equivalenti in funzione dell'inclinazione sono mostrati in Figura II.25.

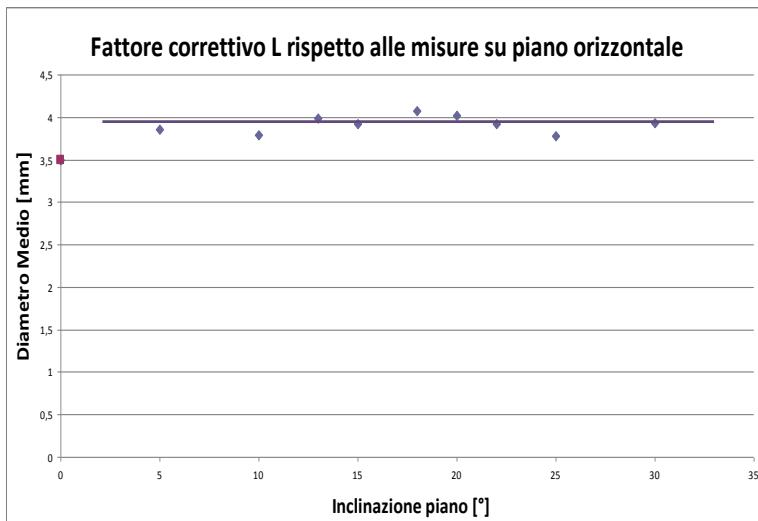


Figura II.25 Calcolo del fattore correttivo rispetto al valore del diametro, calcolato su un campione con superficie perfettamente orizzontale.

In tal modo si dimostra che il diametro equivalente è pressoché costante al variare dell'inclinazione della superficie. Questa verifica è stata condotta anche con differenti liquidi e a diversi volumi, ottenendo risultati analoghi.

Si sottolinea che nel caso di superficie inclinata entra in gioco il contributo dovuto alla gravità. Infatti, mentre nel caso di piano orizzontale, la goccia risulta essere perfettamente sferica, e quindi la forza di gravità è considerata applicata nel suo baricentro geometrico, che era anche centro di massa, nel caso di piano inclinato questa assunzione non può essere fatta. Infatti affinchè il baricentro coincida con il centro di massa di un corpo, questo deve avere densità uniforme, oppure la distribuzione della materia del corpo deve possedere proprietà di simmetria. Nel caso di piano inclinato, questa simmetria viene a mancare. La goccia infatti tende a distribuirsi più verso il "bordo avanzante" e quindi il centro di gravità tende a non essere più nel centro di simmetria.

Per questo motivo i valori dei diametri equivalenti vengono leggermente differenti rispetto a quelli che si avrebbero nel caso di piano orizzontale (come mostrato in Figura II.25). Sebbene questo valore sovrastimato non influenzi significativamente il valore di

energia superficiale, è possibile tuttavia considerare un fattore correttivo in modo tale da avere un valore di diametro equivalente corretto.

$$d_{equiv}^c = d_{equiv} - 0.4263$$

II.8

Calcolato questo valore, è possibile inserirlo nella procedura messa a punto nel paragrafo II.4.1 per ottenere l'angolo di contatto equivalente e quindi il valore di energia superficiale.

Per verificare la robustezza del metodo, sono state eseguite delle prove volte a calcolare i valori di energia superficiale di tre materiali (politetrafluoretilene, policarbonato e silicio) applicando a tutti i campioni, due gradi di inclinazioni (5° e 10°). I valori di energia superficiale sono stati calcolati con il modello di Girifalco. Nella tabella II-14 sono stati confrontati i valori di energia superficiale su superfici di materiali con due differenti inclinazioni (5° e 10°), ottenuti con una visuale classica (vista laterale) e con la visuale dall'alto. Entrambe i valori ricavati sono stati confrontati con i valori di energia superficiali misurati sugli stessi materiali con superfici perfettamente orizzontali e secondo il metodo classico con la vista laterale.

Materiale	Inclinazione	$\gamma_{TOT} [\text{mJ/m}^2]$ vista laterale - angolo di contatto medio	$\gamma_{TOT} [\text{mJ/m}^2]$ vista dall'alto - diametro equivalente	$\gamma_{TOT} [\text{mJ/m}^2]$ vista laterale su superficie orizzontale – riferimento
PC	5°	43,485	44,679	44,525
	10°	43,711	45,339	
Si	5°	42,842	38,345	41,853
	10°	41,339	40,804	
PTFE	5°	26,839	24,316	25,932
	10°	26,555	25,326	

Tabella II-14

I risultati sono stati più che soddisfacenti, infatti è stata stimata una differenza percentuale fra le due tecniche non superiore al 10%. Si può quindi stabilire che la metodologia messa a punto rappresenta un valido strumento per calcolare l'energia superficiale su superfici inclinate.

A seguito delle implementazioni effettuate, attraverso modifiche dello strumento e implementazione della procedura software, è stato sviluppato, nel corso di questa attività di dottorato, un metodo di analisi originale per valutare in modo semplice non solo la bagnabilità e l'energia superficiale, ma anche il grado di inclinazione della superficie attraverso la misura delle dimensioni caratteristiche della goccia vista dall'alto. Nello schema di Figura II.26 si sintetizza la procedura messa a punto durante questa attività.



Figura II.26 schema procedurale per calcolare l'angolo di inclinazione del campione, la bagnabilità e l'energia superficiale tramite la forma della goccia.

Le implementazioni apportate, necessarie per la misura dell'angolo di contatto, rendono tale sistema adeguato ad effettuare misure di angolo di contatto dinamico, consentendo in tal modo lo studio della dinamica dei liquidi in funzione delle proprietà chimico-fisiche di superficie.

II.4.3 Captive bubble

Nel corso del dottorato è stata inoltre messo a punto una ulteriore metodologia di analisi, il Captive Bubble, che fornisce alcuni vantaggi ed informazioni aggiuntive rispetto al Sessile Drop.

La tecnica del Captive Bubble [32, 33, 34, 35] si può considerare complementare a quella della goccia sessile, tuttavia nel caso del captive bubble il materiale è confinato all'interno di una camera ad una certa pressione e riempita di un liquido con caratteristiche e proprietà note. In queste nuove condizioni, questa tecnica prevede la misura dell'angolo di contatto nel punto trifasico.

I vantaggi della tecnica del captive bubble rispetto a quella della misura classica in aria risiedono nel fatto che la superficie rimane completamente idratata, quindi, l'energia superficiale non cambia durante la misurazione. Questo aspetto è molto importante quando si vogliono studiare le proprietà superficiali di materiali che devono essere impiegati in particolari ambiti. Questo è il caso, per esempio, delle membrane polimeriche utilizzate per la nanofiltrazione dell'acqua potabile. In questo ultimo caso lo scopo è quello di progettare materiali aventi caratteristiche di bassa adesione per ridurre la contaminazione degli stessi, ma al contempo capaci di mantenere anche proprietà idrofiliche per avere un elevato grado di permeazione dell'acqua.

Le tecniche classiche per investigare la bagnabilità dei materiali non si sono rilevate utili per lo studio di polimeri idrofilici ad elevato assorbimento di acqua, come gli idrogel, comunemente utilizzati per la produzione di lenti a contatto morbide. E' noto come la bagnabilità del liquido lacrimale è una delle proprietà più importanti per il corretto funzionamento in termini di confort delle lenti a contatto. Il liquido lacrimale deve spandersi con uno strato continuo su entrambi i lati della lente, tuttavia la presenza delle lacrime determina un accumulo di sostanze proteiniche al di sotto della lente che devono in qualche modo essere eliminate. Nello sviluppo di nuovi materiali polimerici per lenti a contatto, la tecnica del captive bubble per la determinazione delle loro proprietà superficiali è la più indicata.

La tecnica del captive bubble può essere anche utilizzata per determinare la tensione interfacciale, sia in condizioni statiche che dinamiche, tra due liquidi immiscibili o tra un liquido e un gas sotto condizioni variabili di temperatura e pressione. Sebbene la regione di contatto tra due fasi immiscibili sia molto sottile, il comportamento in questa area di

transizione, interfaccia, è molto importante.

In campo medico la metodologia del Captive Bubble viene utilizzata per valutare la tensione interfaciale tra un gas e un liquido per studiare i meccanismi di azione dei surfattanti polmonari all'interfaccia aria-liquido negli alveoli.

Per poter applicare la tecnica del Captive Bubble è necessario l'utilizzo di uno specifico sistema montato sul misuratore dell'angolo di contatto realizzato (Capitolo II).

Il sistema per il Captive bubble deve presentare le seguenti specifiche:

- Le pareti della camera devono essere trasparenti al fine di permettere la visione del campione e della bolla di liquido che aderisce ad esso.
- La camera deve essere dotata di chiusura stagna per evitare la fuoriuscita del liquido.
- Deve essere presente un sistema di comunicazione a tenuta tra l'esterno e l'interno della camera per l'inserimento del liquido probe o della bolla di aria.
- La camera deve essere munita di un sistema di misura e regolazione della pressione interna.

Nella seguente tabella sono riportate le dimensioni e il materiale dei diversi elementi che compongono la camera:

Elemento	Materiale	Dimensioni (mm)
Base	Alluminio	45x50x2
Coperchio	Alluminio	45x50x3
Faccia laterale (x2)	Alluminio	28x50x3
Faccia laterale (x2)	Vetro	28x24x3

Tabella II-15

Le facce laterali e la base sono state assemblate tra di loro utilizzando una colla epossidica bicomponente, avente anche una funzione sigillante, evitando in tal modo possibili fuoriuscite di liquidi e perdite di pressione in camera. La chiusura della camera è realizzata attraverso un coperchio rimovibile, che viene vincolato alla camera tramite un sistema di viti e dadi.

Per garantire la tenuta della camera (Figura II.27) viene alloggiata nella parte superiore

una guarnizione Flexoid di uguale forma del coperchio, anch'essa dotata di quattro fori. Il Flexoid è composto da fibre cellulosiche impregnate con gelatine plasticizzate e utilizzato abitualmente come guarnizione di tenuta nelle costruzioni di motori per autotrazione, moto, ecc. (carburatori, pompe benzina, pompe olio, carter e coperchi di chiusura, termostati e pompe acqua di raffreddamento ecc.).



Figura II.27 Immagine della camera

Una volta assemblata la camera il passo successivo è stato quello di realizzare il sistema per inserire il liquido, la bolla di aria o un altro liquido immiscibile, non chè l' impianto di misura e variazione della pressione interna. E' stato, quindi, realizzato uno schema dei flussi di liquidi in gioco:

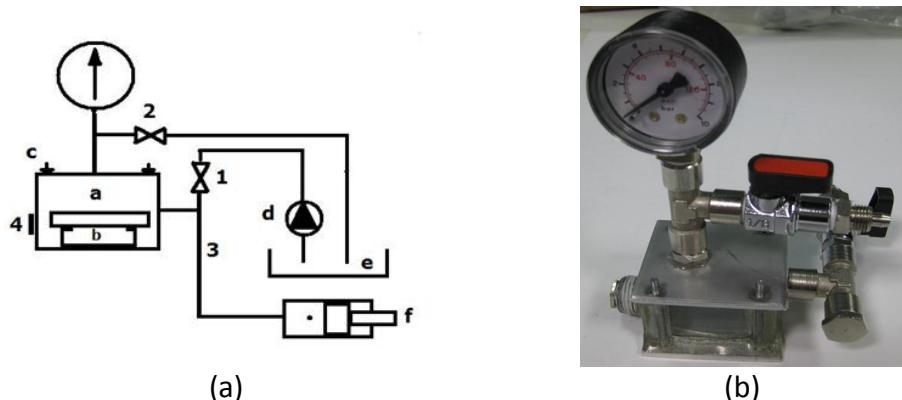


Figura II.28 (a) schema dei flussi. "a" interno della camera, "b" supporto portacampione, "c" chiusura della camera, "d" pompa idraulica collegata al rubinetto "1" e al serbatoio "e", "f" pistone con stantuffo collegato alla bocca "3", "2" rubinetto di scarico. (b) immagine dello strumento completo con le differenti valvole e raccordi.

Le bocche di collegamento della camera con l'esterno sono 3. Esse sono state realizzate forando le due pareti laterali e il coperchio. I fori sono stati filettati per potervi avvitare

una nipples maschio-maschio, in modo da ottenere un collegamento stabile e reso impermeabile dal nastro di teflon applicato in ogni filettatura. La camera viene rimpeita con il liquido per mezzo di una piccola pompa ad immersione da 12 V. Il liquido, proveniente da un serbatoio esterno, riempie le tubature e la camera, poi riesce dal condotto localizzato sul coperchio e si immette nuovamente nel serbatoio esterno chiudendo il circuito. Una volta che tutto l'impianto è riempito con il fluido vengono chiusi i rubinetti.

Per ampliare il circuito idraulico e ridurre il numero di collegamenti tra la camera e l'esterno sono stati utilizzati dei raccordi a T. Uno di questi, posto all'uscita del coperchio, serve a collegare l'impianto con il sistema di misura della pressione costituito da un manometro analogico. L'altro raccordo a T invia il flusso di liquido al sistema di regolazione della pressione, costituito da un pistoncino. Nel cilindro dove scorre il pistone, è stato realizzato un foro che ha la funzione di vent e serve a far uscire l'aria quando il sistema idraulico viene riempito di liquido. Nella parte finale del pistone, è stato incollato un anello filettato internamente. Un tubo filettato esternamente, avvitandosi nell'anello, provvede all'avanzamento dello stantuffo nella siringa, comprimendo il liquido e determinando, di conseguenza, l'aumento della pressione. L'accoppiamento filettato non permette allo stantuffo di ritrarsi mantenendo la pressione al valore desiderato.

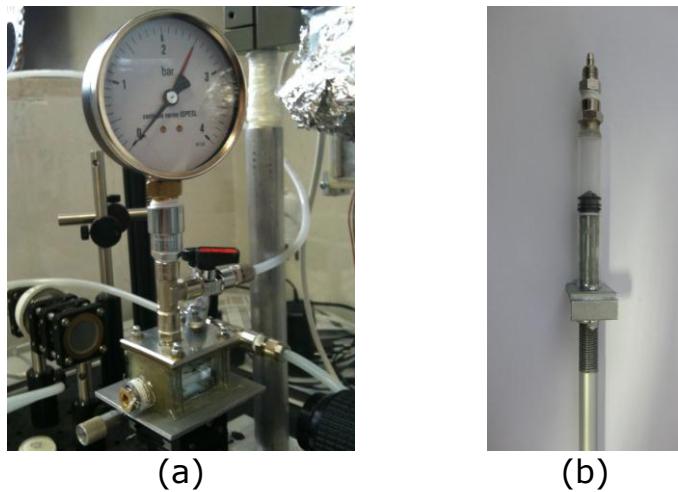


Figura II.29 (a) misuratore analogico di pressione. (b) pistone idraulico per far variare la pressione all'interno della camera.

Successivamente è stato realizzato un sistema per introdurre una bolla di aria o altro liquido all'interno della camera piena di fluido mantenendo una perfetta tenuta,

permettendo allo stesso tempo l'introduzione e la fuoriuscita di una siringa microlitrica. Per la realizzazione di questo sistema è stata utilizzata una membrana a doppio componente (uno strato di silicone e uno di PTFE) la quale quando viene forata presenta un ritorno elastico tale da chiudere il buco.

Sulla parete laterale in alluminio è presente un attacco filettato maschio fornito dalla Nipples; a questo è stato collegato internamente un manicotto nel quale sono state alloggiate una rondella, la membrana e una ulteriore rondella. All'altra estremità del manicotto è stata avvitata una riduzione maschio-femmina. In questo modo la membrana è schiacciata dalle due rondelle e, dilatandosi, costituisce un perfetto elemento di tenuta. Per preservare al meglio questa caratteristica, soprattutto quando nella camera si raggiungono pressioni elevate, è possibile avvitare un tappo all'elemento di riduzione.

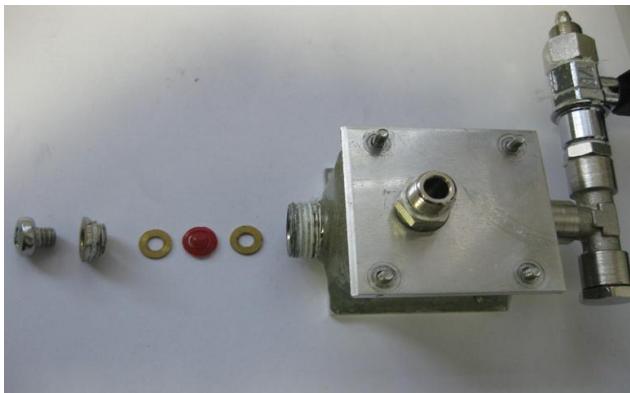


Figura II.30 sistema di tenuta per l'inserimento dell'ago.

L'ultimo aspetto considerato è stato quello di realizzare un supporto da inserire all'interno della camera per sorreggere i campioni da analizzare. Il limite massimo al quale la superficie inferiore del campione può distare dalla base del porta campione è di 12 mm altrimenti non rientra nel campo di visione della telecamera. Sono stati realizzati tre supporti in alluminio di diverse forme (Figura II.31 a-c), che consentono l'ingresso dell'ago della siringa nella camera. Infine si è dovuta considerare la possibilità che i materiali immersi nella camera possano avere una densità inferiore a quella del liquido. In questo caso ne conseguirebbe un galleggiamento del campione. Per ovviare a questo inconveniente è stata incollata una molla sulla membrana che preme il campione sul supporto conferendogli stabilità (Figura II.31 d).

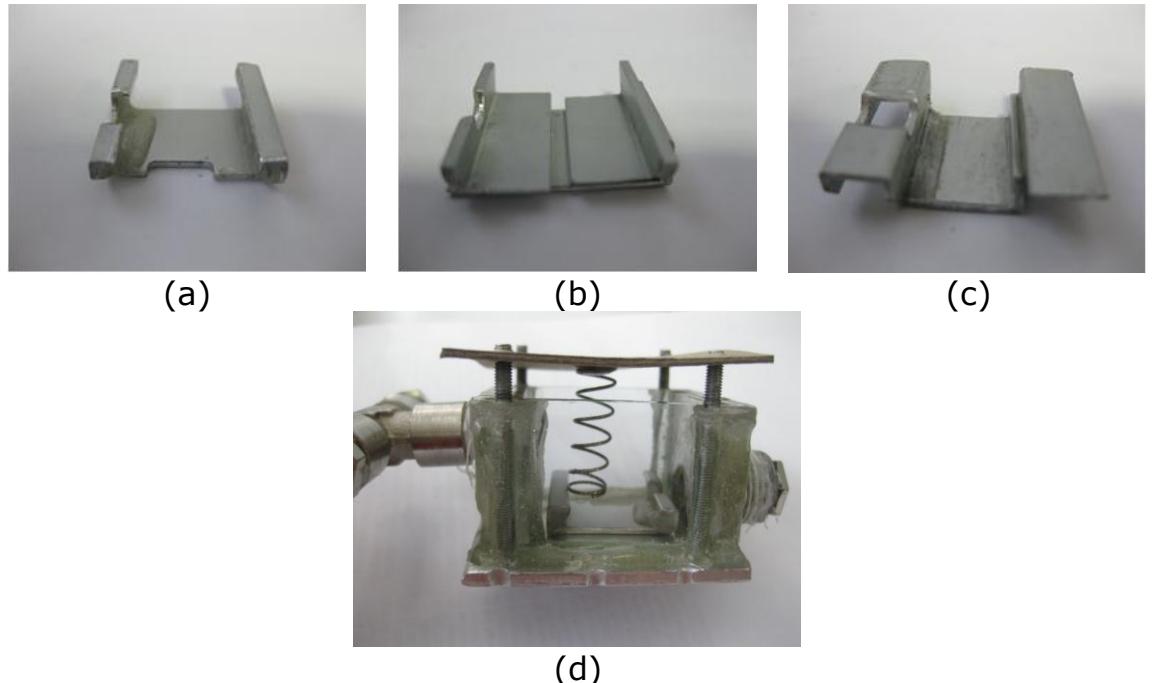


Figura II.31 (a)-(c) Supporti del campione, interni alla camera. **(d)** sistema di stabilità del campione

Anche alla base dell'applicazione della tecnica del Captive Bubble sussiste l'equazione di Young (equazione I.26), che descrive l'equilibrio delle tre tensioni nel punto trifasico di contatto. Mediante la misura dell'angolo di contatto e la conoscenza della tensione superficiale di un liquido, è possibile ricavare l'energia superficiale del solido che si sta analizzando. Come visto nel Capitolo I, considerando il sistema classico (Sessile Drop) l'equazione di Young può essere scritta come segue:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad \text{II.9}$$

dove θ è l'angolo di contatto, γ_l è la tensione superficiale liquido-aria, γ_s è l'energia superficiale solido-vapore e γ_{sl} è la tensione superficiale solido-liquido.

Nel caso del captive bubble il materiale da analizzare viene immerso in un liquido, mentre una piccola bolla di aria o di un altro liquido immiscibile viene rilasciato sulla superficie. In queste condizioni l'equazione di Young assume la seguente forma:

$$\gamma_{l_1 l_2} \cdot \cos \beta = \gamma_{sl_2} - \gamma_{sl_1} \quad \text{II.10}$$

dove β è l'angolo di contatto, mentre l_1 , l_2 ed s indicano rispettivamente il liquido di analisi, il liquido che riempie la camera e il solido. Risulta evidente che i due liquidi utilizzati debbano essere immiscibili. I solventi polari, come l'acqua, sciolgono soluti polari, mentre i solventi apolari sciolgono bene soluti apolari o scarsamente polari. Un solvente polare non scioglie un soluto apolare in quanto le interazioni tra le particelle sono tali da formare uno strato che espelle il soluto. Si forma in tal caso un sistema a due strati.

Se si analizzano in modo più dettagliato i due metodi, Sessile Drop e il Captive Bubble, si può dimostrare che nonostante l'equazione di Young sia formalmente la stessa, quello che cambia è la disposizione dei tensori delle tre tensioni superficiali. Si osserva, infatti, che le direzioni dei vettori tensione rimangono le stesse, mentre quello che cambia è la loro direzione, come conseguenza di questo fenomeno, l'angolo di contatto misurato nel Captive Bubble risulta complementare con quello misurato nel Sessile Drop (Figura II.26).

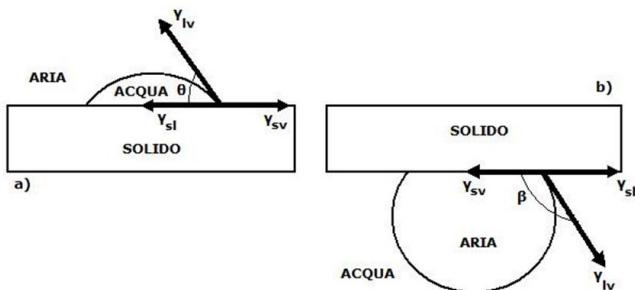


Figura II.32 Angolo di contatto e vettori tensione nel sessile drop (a) e nel captive bubble (b)

Questa complementarietà è stata verificata sperimentalmente misurando l'angolo di contatto di una goccia di acqua distillata ($3 \mu\text{l}$) su un campione di acciaio posto in aria (Sessile Drop), e successivamente l'angolo di contatto di una bolla di aria dello stesso volume sullo stesso campione immerso in acqua distillata (Captive Bubble).

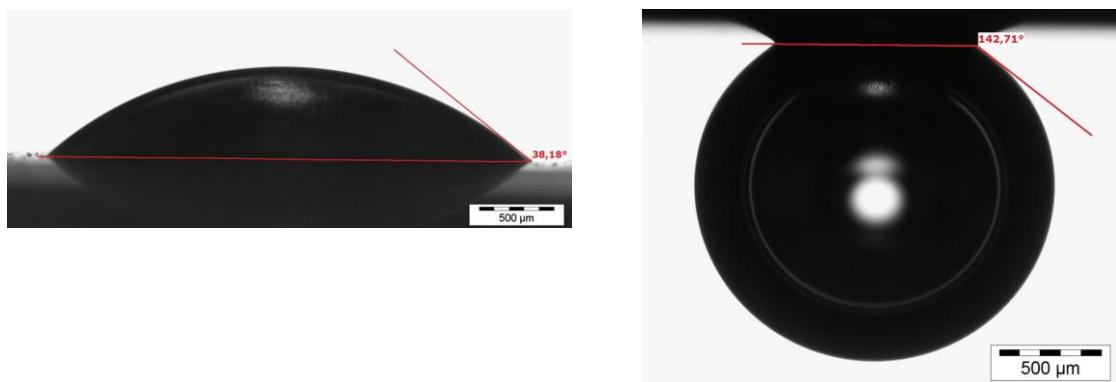


Figura II.33 (a) Angolo Di Contatto Acciaio–Acqua Distillata in Aria 3 μl (Sessile Drop). (b) Angolo Di Contatto Acciaio-Aria in Acqua Distillata 3 μl (Captive Bubble)

I valori ottenuti sono stati i seguenti:

$$\text{sessile drop} \quad \theta = 38,18^\circ$$

$$\text{captive bubble} \quad \beta = 142,71^\circ$$

La complementarietà viene confermata, pur considerando i modesti errori della misura.

$$180^\circ - \beta = 37,29^\circ$$

La tecnica del Captive Bubble, al pari di quella del sessile drop, permette di calcolare l'energia superficiale dei materiali. Nell'equazione II.10 come nella classica equazione di Young ci sono due incognite, pertanto, come nel caso del Sessile Drop, per rendere risolvibile il sistema è necessario utilizzare una ulteriore equazione. Anche per questo metodologia di analisi è possibile impiegare i modelli descritti nel paragrafo I.3. L'applicazione di tali modelli risulta notevolmente semplificata se vengono utilizzati come probe alternativamente una bolla d'aria e una bolla di ottano, questo perché l'ottano presenta una componente polare nulla ed una componente dispersa pari proprio alla componente dispersa dell'acqua.

$$\gamma_O^p = 0 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$$

II.11

$$\gamma_O = \gamma_O^d = \gamma_W^d = 21.8 \text{ mJ/cm}^2 \quad \text{II.12}$$

Nel caso in cui il liquido probe sia l'ottano l'equazione di Young viene scritta come:

$$\gamma_{OW} \cos \theta_O = \gamma_{SW} - \gamma_{SO} \quad \text{II.13}$$

Applicando ad esempio il modello di Owens-Wendt ai due sistemi, cioè solido-aria-acqua e solido-ottano-acqua si possono scrivere le seguenti relazioni:

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SA} + \gamma_{OA} - 2\sqrt{\gamma_{SA}^d \gamma_{OA}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SA}^p \gamma_{OA}^p} \quad \text{II.14}$$

$$\gamma_{SW} = \gamma_{SA} + \gamma_{WA} - 2\sqrt{\gamma_{SA}^d \gamma_{WA}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SA}^p \gamma_{WA}^p} \quad \text{II.15}$$

In queste condizioni, oltre ai valori già citati, sono note la tensione superficiale dell'acqua e le relative componenti di dispersione e polare a 20°C ($\gamma_W = 72,6 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ e $\gamma_W^d = 21,8 \text{ mJ/cm}^2$), pertanto se all'equazione II.14 si sottrae la II.15 e il risultato si sostituisce nella II.13 si ottiene:

$$\gamma_{OW} \cos \theta_O = 50,8 - 2\sqrt{(50,8 \gamma_{SA}^p)} \quad \text{II.16}$$

Quindi la componente polare γ_{SA}^p sarà:

$$\gamma_{SA}^p = \frac{50,8}{4} (1 - \cos \theta_O)^2 \quad \text{II.17}$$

per poter calcolare la componente dispersa γ_{SA}^d si mettono a sistema le equazioni II.13 e II.15 ottenendo così:

$$\gamma_{SA}^d = \left[\frac{72,6(1+\cos\theta_W) - 2\sqrt{(50,8\gamma_{SA}^p)}}{9,3} \right]^2 \quad \text{II.18}$$

Se si volesse calcolare l'energia superficiale attraverso il modello della media armonica ottenuta tramite Wu le equazioni II.12 e II.13 sono ancora valide, ma a queste si aggiungono le relazioni valide per i due sistemi:

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SO} + \gamma_{WO} - 4 \frac{\gamma_{SA}^d \gamma_{OA}^d}{\gamma_{SA}^d + \gamma_{OA}^d} - 4 \frac{\gamma_{SA}^p \gamma_{OA}^p}{\gamma_{SA}^p + \gamma_{OA}^p} \quad \text{II.19}$$

$$\gamma_{SW} = \gamma_{SA} + \gamma_{WA} - 4 \frac{\gamma_{SA}^d \gamma_{WA}^d}{\gamma_{SA}^d + \gamma_{WA}^d} - 4 \frac{\gamma_{SA}^p \gamma_{WA}^p}{\gamma_{SA}^p + \gamma_{WA}^p} \quad \text{II.20}$$

Ovviamente le quantità γ_{OW} , θ_O e θ_W sono note, mentre γ_{SW} è il parametro da calcolare così come γ_{SA}^d e γ_{SA}^p . Combinando le equazioni II.12, II.13, II.19 e II.20 si ottiene una equazione del tipo:

$$\begin{aligned} \gamma_{SA}^d \left(\frac{\gamma_{WA}^d}{\gamma_{SA}^d + \gamma_{WA}^d} - \frac{\gamma_{OA}^d}{\gamma_{OA}^d + \gamma_{WA}^d} \right) + \gamma_{SA}^p \left(\frac{\gamma_{WA}^p}{\gamma_{SA}^p + \gamma_{WA}^p} - \frac{\gamma_{OA}^p}{\gamma_{OA}^p + \gamma_{WA}^p} \right) = \\ \frac{(\gamma_{OW}\cos\theta_O + \gamma_{WA} - \gamma_{OA})}{4} = K \end{aligned} \quad \text{II.21}$$

Il valore della costante K dipende dal liquido usato, infatti per il sistema solido-ottano-acqua, l'equazione si riduce in:

$$\gamma_{SA}^p = \frac{K_1 \gamma_{WA}^p}{\gamma_{WA}^p - K_1} \quad \text{II.22}$$

Nel caso del sistema solido-aria-acqua l'equazione II.21 diventa:

$$\gamma_{SA}^d \left(\frac{\gamma_{WA}^d}{\gamma_{SA}^d + \gamma_{WA}^d} \right) + \gamma_{SA}^p \left(\frac{\gamma_{WA}^p}{\gamma_{SA}^p + \gamma_{WA}^p} \right) = K_2 \quad \text{II.23}$$

Questo è un sistema di due equazioni (II.22 e II.23) con due incognite γ_{SA}^d e γ_{SA}^p , che sono proprio le quantità da ricavare. I valori delle costanti K_1 e K_2 , espressi in termini di angoli di contatto valgono:

$$K_1 = \frac{(\gamma_{OW} \cos \theta_O + \gamma_{WA} - \gamma_{OA})}{4} \quad \text{II.24}$$

$$K_2 = \gamma_{WA} \frac{(1 + \cos \theta_A)}{4} \quad \text{II.25}$$

In questi due esempi appena mostrati si evince che sono validi i modelli descritti nel paragrafo I.3, tuttavia la scelta dei sistemi solido-aria-acqua e solido-ottano-acqua semplificano notevolmente i calcoli.

Per validare lo strumento realizzato al fine di effettuare prove di Captive Bubble, sono stati condotti alcuni esperimenti per valutare l'angolo di contatto formato da una bolla di aria con un campione di policarbonato immerso in acqua distillata al variare della pressione. Gli esperimenti sono stati eseguiti variando il volume della bolla d'aria e utilizzando due manometri analogici aventi differenti risoluzioni. I volumi delle bolle di aria presi in considerazione sono rispettivamente 3-6-9 μl . La misura degli angoli di contatto a diversi valori di pressione ha determinato l'andamento mostrato in Figura III.34.

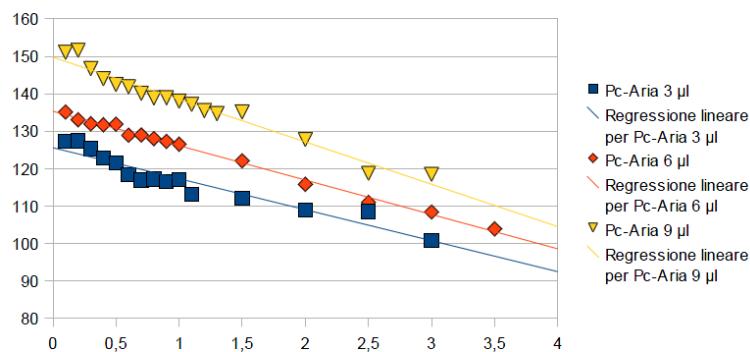


Figura II.34 andamento dell'angolo di contatto in funzione della pressione

Si nota che all'aumentare della pressione, l'angolo di contatto diminuisce. Il trend risulta essere lo stesso indipendentemente dal volume della bolla. Inoltre si riscontra anche una contrazione della bolla confermata dalla riduzione del raggio. A titolo d'esempio viene riportato in Figura III.35, il comportamento della bolla d'aria da 6 μl .

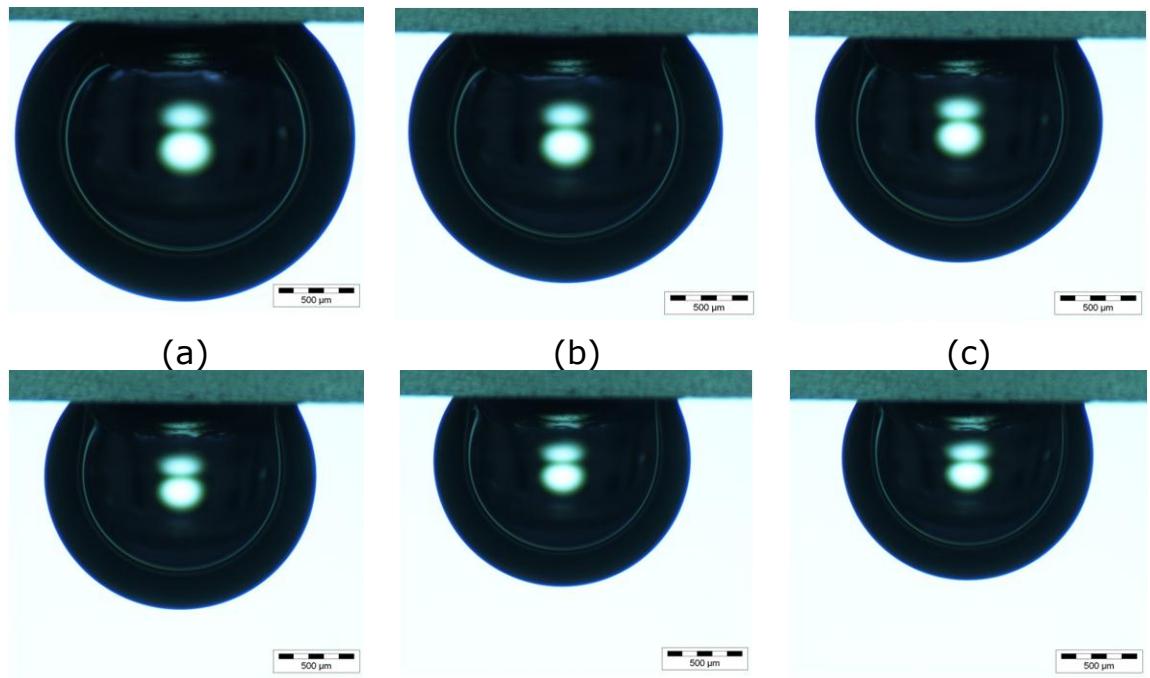


Figura II.35 (a) pressione di 0.1 bar. (b) pressione di 1 bar. (c) pressione di 1.5 bar. (d) pressione di 2 bar. (e) pressione di 2.5 bar. (f) pressione di 3 bar

Lo stesso esperimento è stato realizzato iniettando una bolla di diiodometano sul campione immerso nell'acqua. Come riportato precedentemente in tabella, poiché il diiodometano ha densità maggiore dell'acqua, tende ad affondare e quindi la posizione della bolla è invertita rispetto a quella dell'aria. Anche in questo caso il volume e l'angolo di contatto diminuiscono all'aumentare della pressione. I relativi andamenti sono riportate in Figura III.36.

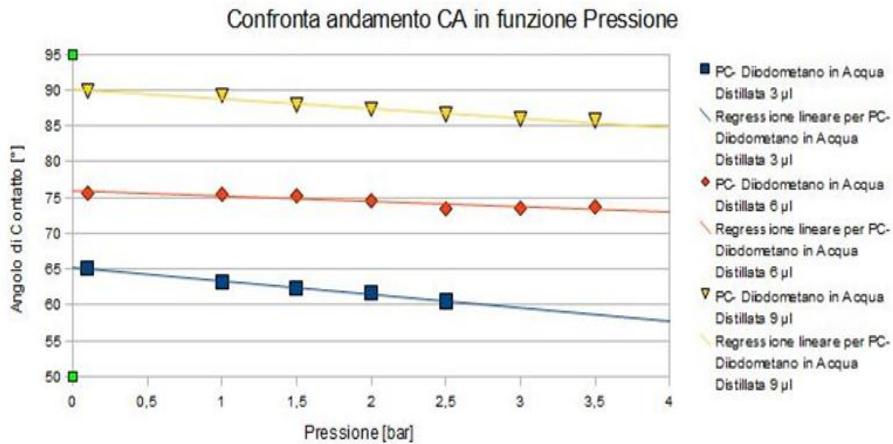


Figura II.36 andamento dell'angolo di contatto in funzione della pressione per una bolla di diiodometano

Tale diminuzione risulta meno apprezzabile a causa della natura liquida del diiodometano.

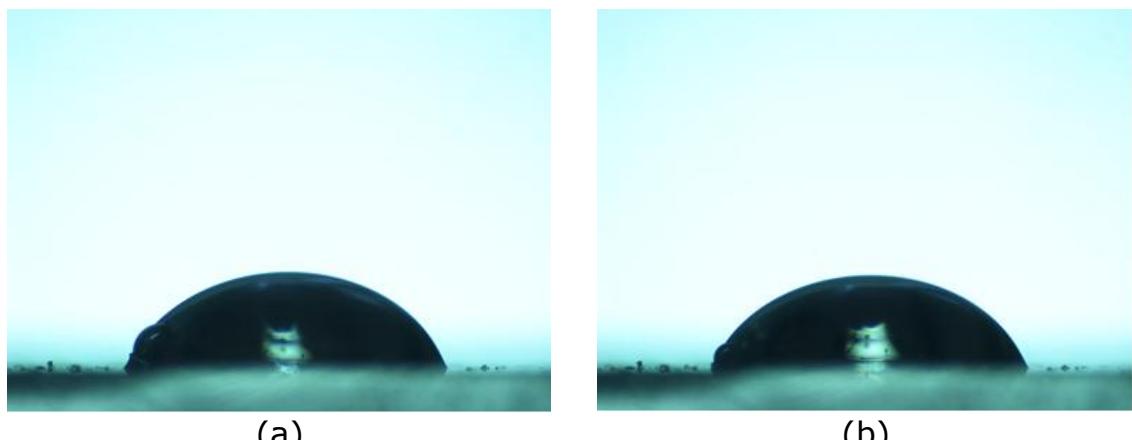


Figura II.37 (a) Pressione di 0.1 bar di una bolla di diiodometano in acqua su policarbonato. (b) Pressione di 2.5 bar di una bolla di diiodometano in acqua su policarbonato

La forma della bolla che un fluido assume quando è circondato da un altro è regolata, oltre che dalla equazione di Young, dalla equazione di Laplace. Ignorando la gravità, il liquido adotta una forma sferica per ridurre la sua energia superficiale per unità di area. Oltre alla tensione superficiale anche la pressione esterna tende a contrarre la bolla e in condizioni di equilibrio è necessaria una pressione interna che tende ad espandere la bolla.

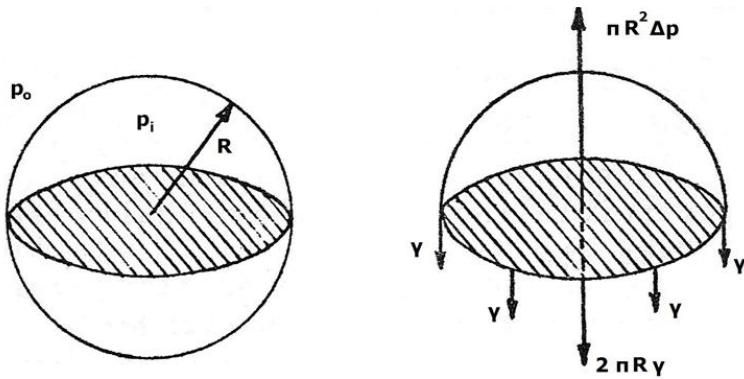


Figura II.38 Forze agenti su una bolla

Considerando una bolla sferica costituita da due emisferi le forze agenti sono tali da:

- separare le due emisfere $\pi R^2 \Delta p$
- unire le due emisfere $2\pi R \gamma_{LA}$

Nelle condizioni di equilibrio queste forze devono equivalersi, si ottiene così l'equazione di Laplace:

$$\Delta p = p_i - p_o = 2 \frac{\gamma_{LA}}{R} \quad \text{II.26}$$

dove R è il raggio della bolla, Δp la differenza di pressione tra quella interna alla bolla p_i e quella esterna p_o e γ_{LA} rappresenta la tensione superficiale del liquido. Da ciò si può ricavare che:

- la differenza di pressione all'interno della bolla risulta essere uguale alla pressione esterna addizionata di $2\gamma/r$ e dunque, è proporzionale alla tensione superficiale; questo significa che, per formare una bolla all'interno di un liquido con elevata tensione superficiale, è richiesta una pressione interna maggiore;
- è più facile formare una bolla di dimensioni maggiori.

Qualora la bolla non presenti una forma sferica è possibile individuare due raggi principali posti su direzioni ortogonali tra loro. L'equazione di Laplace, pertanto, diventa:

$$\Delta p = p_i - p_o = \gamma_{LA} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{II.27}$$

Nel caso in esame, per semplificare i calcoli, si suppone che la bolla sia di forma sferica. Con questa ipotesi combinando tra loro l'equazione di Laplace e quella di Young nel sistema solido-aria-acqua, si ottiene l'equazione di Young-Laplace II.28.

$$\Delta p = p_i - p_o = 2 \frac{\gamma_{LA}}{R} = \frac{2}{R} \left(\frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SW}}{\cos\theta} \right) \quad \text{II.28}$$

In questa relazione le grandezze γ_{SA} e γ_{SW} sono costanti tipiche del materiale, mentre gli altri valori sono variabili; γ_{SA} , con le sue componenti, è stata ricavata con la tecnica del sessile-drop.

A titolo di esempio si consideri l'analisi di una goccia d'acqua su policarbonato nel metodo sessile drop e una bolla d'aria su policarbonato immerso in acqua nel caso del captive bubble.

Tramite il metodo classico dell'angolo di contatto è possibile calcolare γ_{SA} con il metodo di Owens-Wendt. Sempre con il medesimo metodo è possibile calcolare (teoria del modello di Owens-Wendt Capitolo I, equazione I.66) l'energia interfacciale γ_{SW} .

$$\gamma_{SW} = \gamma_{SA} + \gamma_{WA} - 2\sqrt{(\gamma_{SA}^d \cdot \gamma_{WA}^d)} - 2\sqrt{(\gamma_{SA}^p \cdot \gamma_{WA}^p)} \quad \text{II.29}$$

Infatti conoscendo i valori sperimentali dell'energia superficiale del solido con tutte le sue componenti ($\gamma_{SA} = 43,712 \frac{mJ}{m^2}$, $\gamma_{SA}^p = 0,555 \frac{mJ}{m^2}$, $\gamma_{SA}^d = 40,209 \frac{mJ}{m^2}$), si ricava un valore di energia interfacciale pari a $\gamma_{SW} = 43,712 \frac{mJ}{m^2}$.

In questo modo solo p_i risulta incognita e quindi facilmente ricavabile, essendo note tutte le altre grandezze. Infatti Θ e R sono misurabili direttamente e p_o è ricavabile dalla seguente espressione:

$$p_o = p_{mis} + p_{atm} \quad \text{II.30}$$

Dove $p_{atm} = 1\text{bar} = 101325\text{Pa}$

p_o è la pressione esterna alla bolla e quindi la pressione presente nella camera, p_{mis} è la

pressione misurata dal manometro, mentre p_{atm} è la pressione atmosferica esterna alla camera.

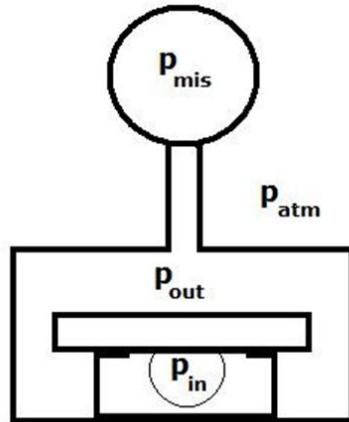


Figura II.39 schema delle pressioni nel sistema

Per quanto detto, poiché le dimensioni della bolla tendono a ridursi, ci si aspetta un incremento della pressione interna che contrasti sia quella esterna che la tensione superficiale. Se così non fosse si verificherebbe il collasso della bolla. I dati sperimentale acquisiti confermano questa ipotesi Tabella II-16.

P_o [bar]	Angolo di contatto [°]	$ \cos \Theta $	P_i [bar]
0,1	127,32	0,606266	1,1494
1	117,12	0,455856	2,0686
1,5	112,08	0,375901	2,5847
2	109,02	0,325898	3,0997
2,5	108,56	0,318298	3,6055
3	100,89	0,188924	4,1736

Tabella II-16

Durante la fase di variazione della pressione è possibile ipotizzare che la goccia di aria si comporti come un sistema fisico soggetto ad una trasformazione isoterma, cioè la temperatura rimane costante. Tale trasformazione è descritta dalla legge di Boyle, che, in un diagramma pressione-volume, è rappresentata da un ramo di iperbole. Tale legge è:

$$p \cdot V = \text{cost}$$

II.31

Si vuole, ora, dimostrare tale ipotesi. Il valore della pressione è noto e pari a p_{in} . Quello che deve essere calcolato è il volume della goccia. Questo viene fatto analizzando le immagini e applicando le note formule geometriche. La goccia attaccata sotto il campione può essere considerata come una sfera mancante di una calotta. Quindi misurando il raggio r e l'altezza della goccia, si può ricavarne il volume.

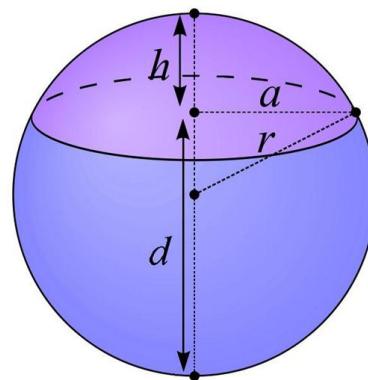


Figura II.40 schema di riferimento per il calcolo del volume della goccia

Le immagini acquisite forniscono una visione 2D della goccia, perché di profilo. Mediante il software di analisi di immagine, Analysis, è possibile ricavare l'area e il perimetro "C" di una circonferenza passante per tre punti che giacciono sul profilo della goccia. Inoltre è misurata la relativa altezza "d" come distanza tra la superficie del campione e l'apice della goccia. In tal modo è possibile ricavare il raggio della circonferenza, che si suppone coincidente con quello della sfera, mediante la relazione:

$$r = \frac{C}{2\pi}$$

II.32

Il volume della calotta si calcola come:

$$V_c = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3}\right) \quad \text{con} \quad h = 2r - d$$

II.33

Il volume reale della goccia è così pari a:

$$V_g = V_{tot} - V_c \quad \text{dove} \quad V_{tot} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{II.34}$$

I dati così ottenuti vengono sintetizzati nella seguente tabella:

p_{in} [bar]	r [m]	d [m]	h [m]	V_g [μL]
1,1492	0,91	0,00152	0,000298	2,9186
2,0686	0,79	0,00126	0,000322	1,8503
2,5847	0,74	0,00115	0,000337	1,4953
3,0998	0,71	0,00106	0,000356	1,2527
3,6056	0,68	0,00099	0,000369	1,0764
4,1737	0,66	0,00093	0,000388	0,9480

Tabella II-17

Realizzando il grafico (Figura II.41) che relazione il volume della goccia in funzione della pressione, si ottiene l'andamento iperbolico ipotizzato in precedenza.

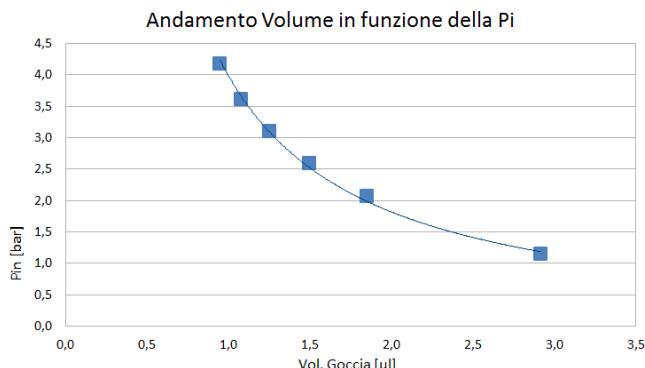


Figura II.41 andamento del volume in funzione della pressione

L'ultima attività ha riguardato la validazione di questo metodo per calcolare l'energia superficiale. A tal fine è stato analizzato un campione di policarbonato precedentemente analizzato con il metodo classico (sessile drop) ricavando un valore di energia superficiale pari a 40,3 mJ/m². Su questo campione, pulito in etanolo, sono state applicate 6 gocce di acqua e 6 di ottano, ciascuna di 3 μ L. Il modello utilizzato è stato

quello di Owens-Wendt secondo le equazioni II.17 e II.18. Nella tabella II-18 sono riportati i valori degli angoli di contatto dei due liquidi con il metodo captive Bubble.

Angolo di contatto Aria [°]	Angolo di contatto Ottano [°]
98,14	122,67
98,54	113,46
99,68	106,73
98,13	119,36
99,86	118,55
99,85	106,64

Tabella II-18

Il valore di energia superficiale calcolato è stato pari a $37,8 \text{ mJ/m}^2$.

Tale valore si discosta di appena il 6% sul valore di energia superficiale misurato con il metodo sessile drop, pertanto si può certamente affermare che questa metodologia di analisi può essere considerata attendibile ed affidabile per le misure di energia superficiale.

III CONDIZIONAMENTO DI SUPERFICI POLIMERICHE TRAMITE PROCESSI FISICI

Sulla base di quanto dimostrato nel capitolo precedente, i materiali polimerici presentano un basso valore di energia superficiale dovuto alla presenza di distaccanti, che inevitabilmente rimangono sulla superficie dei polimeri dopo il processo di stampaggio, di grasso, sporcizia o altri contaminanti presenti in atmosfera.

I trattamenti superficiali di materiali polimerici hanno come scopo quello di pulire la superficie ed in alcuni casi di cambiare la sua morfologia e/o modificare il suo stato chimico attraverso la formazione di gruppi funzionali reattivi. L'obbiettivo di questi trattamenti è quello di incrementare l'energia superficiale e la bagnabilità di materiali polimerici, aumentando in tal modo i fenomeni adesivi.

I trattamenti superficiali si distinguono in tre classi principali:

- chimici
- meccanici
- fisici

I *trattamenti chimici* vengono effettuati attraverso processi di lavaggio, mediante bagni con acido cromico, acido solforico o idrossido di sodio in tal modo gli elementi desiderati possano essere assorbiti per diffusione. La durata del trattamento dipende dallo spessore di penetrazione desiderato.

I *trattamenti meccanici* si basano su un processo di deformazione plastica delle superfici da trattare. Uno di questi trattamenti è la lappatura che modifica la rugosità superficiale del pezzo.

I *trattamenti fisici* comprendono trattamenti al plasma, all'ozono, all'UV, alla fiamma. Dato il carattere non reattivo delle superfici polimeriche, i trattamenti fisici comportano la generazione di specie reattive, come radicali, ioni e molecole in stati elettronici eccitati.

L'attività di dottorato è stata focalizzata in particolare sui processi di tipo fisico poiché rappresentano i trattamenti più efficaci per il condizionamento delle superfici polimeriche. Di seguito vengono descritti i principali processi fisici di attivazione.

Trattamento corona

Il trattamento corona consiste in una scarica di elettroni ad alta frequenza sulla superficie del materiale. I trattamenti corona si basano sull'effetto corona, cioè nella formazione di campi elettromagnetici di elevata energia in prossimità di fili sottili o punte, per mezzo di una elevata tensione, alto voltaggio e isolamento elettrico tra elettrodo e controelettrodo, con conseguente ionizzazione dell'aria circostante, anche in condizioni di pressione ambiente e temperature relativamente basse. In questo modo si ottiene una scarica senza arco elettrico che genera un flusso di aria fortemente ionizzata, in grado di polarizzare le molecole della superficie da trattare. I trattamenti corona sono, quindi, processi elettrici che utilizzano l'aria ionizzata per aumentare la tensione superficiale dei materiali.

Durante il trattamento corona, gli elettroni vengono accelerati contro la superficie del campione rompendo i legami delle catene e creando dei radicali liberi più reattivi. Questi radicali liberi in presenza di ossigeno possono reagire velocemente e formare gruppi funzionali sulla superficie come gruppi carbonili ($-C=O-$), carbossili ($HOOC-$), idroperossidi ($HOO-$) e idrossili ($HO-$). I gruppi funzionali risultanti da questa reazione di ossidazione sono più efficaci a potenziare i legami chimici e migliorare l'energia superficiale.

Si stabilisce così un'affinità con i gruppi polari presenti negli inchiostri, vernici e collanti, che aderiscono alla superficie. Si può effettuare un trattamento Corona su un film sottile (Corona 2D) oppure su un oggetto tridimensionale (Corona 3D).

Questo tipo di trattamento ha il vantaggio di non scaldare, non deformare e non opacizzare il prodotto.

Un sistema di trattamento corona consiste di due componenti principali: l'alimentatore e la stazione di trattamento.

L'alimentatore accetta tensione di rete standard a 50/60 Hz e la converte in alimentazione monofase, a frequenza più elevata (10 ~ 30 kHz), la quale viene fornita alla stazione di trattamento. La stazione di trattamento applica questa energia alla superficie del materiale tramite una coppia di elettrodi. Il film di materiale polimerico si muove tra l'elettrodo messo a terra, che funge anche da supporto, e l'elettrodo caricato ad un potenziale di migliaia di Volt. Soltanto il lato del materiale posto davanti all'elettrodo ad alto potenziale mostra un aumento della tensione superficiale. Il trattamento non modifica

l'aspetto e la resistenza del materiale in quanto viene interessato solo lo strato più esterno della superficie.

In Figura III.1 viene mostrata una configurazione roll to roll per film polimerici.

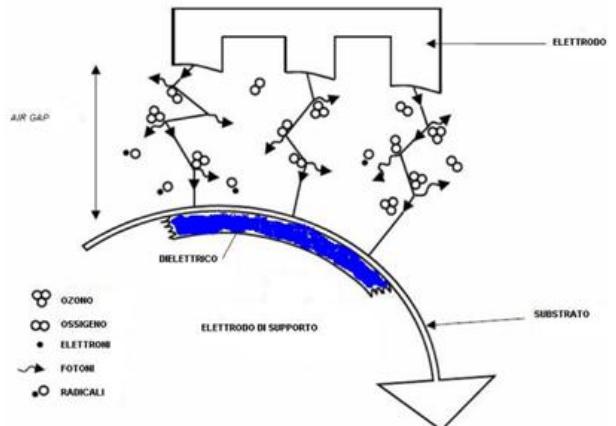
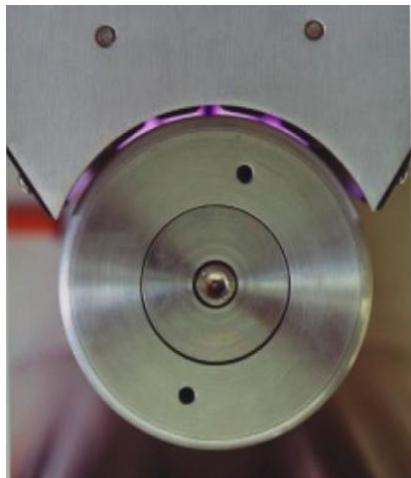


Figura III.1 trattamento corona

Il film di materiale polimerico si muove fra l'elettrodo messo a terra, che funge anche da supporto, e l'elettrodo caricato ad un potenziale di migliaia di Volt.

La scarica produce la formazione di specie eccitate che vanno a modificare la superficie del substrato.

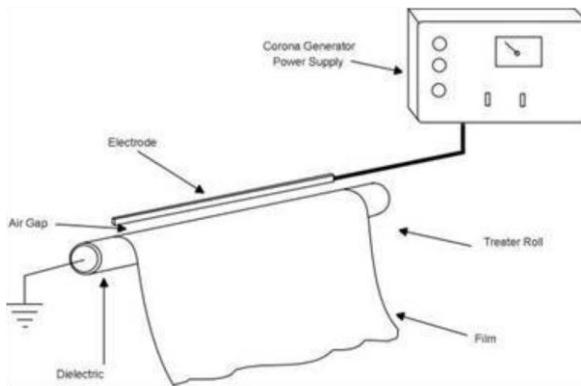


Figura III.2 L'apparato comprende un generatore del campo elettromagnetico (d.c., a.c. o r.f.), elettrodi di geometria opportuna (linee o punti) ed eventualmente la possibilità di una movimentazione che permetta la scansione dell'intero pezzo a distanze prefissate.

Il trattamento corona presenta dei vantaggi rispetto ai trattamenti alla fiamma; il calore della fiamma può deformare le superfici se la temperatura di fiamma e la distanza dal substrato non sono ben calibrate inizialmente e comunque devono essere continuamente monitorate durante il processo.

Lo svantaggio del trattamento corona risiede nella formazione di ozono durante il processo di lavorazione. Questo gas gioca un ruolo significativo nei cambiamenti chimici e molecolari della superficie, inoltre è dannoso per la salute. Oltre a ciò gli oggetti 3D di forma complessa richiedono diverse manipolazioni con conseguente spreco di tempo e durante il processo possono essere emessi dalle superfici gas nocivi.

Trattamento al plasma caldo

L'utilizzo del plasma ha rappresentato una tecnologia industriale molto importante in svariati settori quali quello elettronico, biomedico, aerospaziale e automotive, questo perché il plasma ha la capacità di produrre specie reattive a basse temperature, pur mantenendo un uniforme ed elevato grado di reazioni su aree relativamente estese.

Plasma generati a pressione atmosferica raggiungono temperature molto elevate (5000-10000 °K) e sono usati prevalentemente nel trattamento di superfici metalliche. Sono noti rari esempi di applicazione di tale tecnica a materiali polimerici, a causa delle eccessive temperature di processo che causerebbero deformazioni e delaminazioni.

Il plasma è un gas parzialmente o totalmente ionizzato che presenta un ugual numero di cariche positive e negative. Per le sue caratteristiche non può essere definito né gas né liquido, anche se le sue proprietà sono simili a quelle di entrambi.

Il plasma caldo, il cui esempio in natura è il fulmine, viene generato mediante scariche elettriche ad alto voltaggio ed è utilizzato per vaporizzare e ridepositare metalli. Il plasma è prodotto all'interno di camere nelle quali prima viene fatto il vuoto e poi viene introdotto il pezzo da trattare con il gas a bassa pressione. Il gas viene energizzato da una dei seguenti tipi di energia: radio frequenza, microonde o corrente continua o alternata. Le specie energetiche presenti nel plasma quali ioni, elettroni, radicali e atomi eccitati bombardano la superficie del campione modificandone le proprietà superficiali senza intaccare il substrato.

Un'ampia varietà di parametri possono influenzare le caratteristiche del

plasma e, quindi, le modificazioni superficiali. I parametri di processo, quali tipologia del gas, pressione operativa, potenza e durata del trattamento, possono essere regolati dall'operatore, mentre parametri quali posizione degli elettrodi, geometria del reattore, dipendono dal tipo di strumentazione. Questo vasto range di parametri offre un elevato controllo del processo. Inoltre il trattamento al plasma è una tecnologia ecologicamente pulita in quanto richiede bassi quantità di materiale di consumo, non impiega solventi e non necessita di alcun smaltimento dei sottoprodoti.

Trattamento al plasma freddo

Nel caso del plasma freddo la temperatura elettronica è elevata, mentre quella ionica è vicina alla temperatura ambiente.

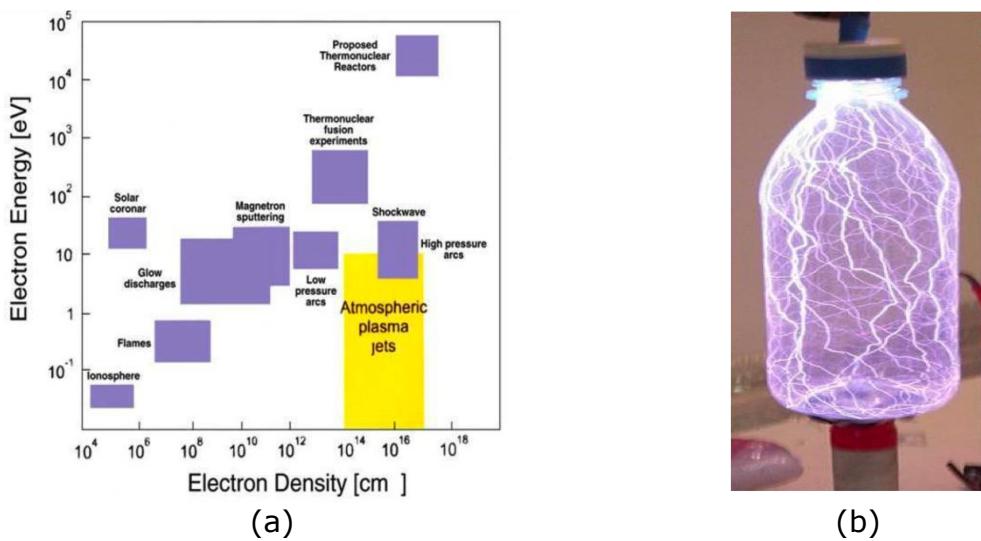


Figura III.3 (a) trattamento al plasma freddo. (b) esempio di deposizione di SiO_x con effetto barriera in bottiglia di PET.

Plasma “freddi” richiedono basse pressioni per mantenersi, essi possono essere utilizzati 1) per indurre attivazione superficiale attraverso l’introduzione di gruppi funzionali contenenti ossigeno, 2) per etching in CF₄/O₂, 3) per deposizione di film organici (plasma polymerization) o inorganici (SiO₂, Si₃N₄).

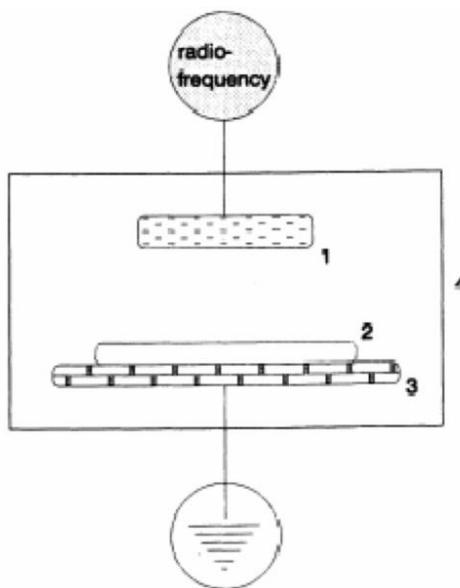


Figura III.4 Schema di sistema a piatti paralleli per trattamenti a plasma freddo. (4) camera da vuoto dotata di sistema introduzione gas e sistema di pompaggio; (1) anodo polarizzato mediante r.f.; (3) catodo a terra; il plasma formatesi fra i due elettrodi determina la formazione di specie eccitate che agiscono sulla superficie del substrato (2).

Il campo elettrico che origina il plasma può essere modificato dalla frequenza di lavoro (d.c, a.c, r.f., m.w.) dalla configurazione degli elettrodi, dall' accoppiamento induttivo o capacitivo, a seconda delle applicazioni cercate.

Variabili di processo: geometria della camera in funzione della geometria del campione (3D, films...), pressione di base, portata di flusso dei gas e tipologia dei gas, parametri elettromagnetici (frequenza, potenza, ddp).

Aree di utilizzo: vastamente utilizzato nell'industria microelettronica (depositone e/o etching di Si, SiO₂ Si₃N₄, etching anisotropo di resist per litografia); oppure nel campo dei biomateriali grazie alle diverse possibilità di polimerizzazione offerti dall'applicazione del plasma ai monomeri di partenza, nel mercato del packaging sono note alcune interessanti applicazioni, ad esempio l' impermeabilizzazione di bottiglie di PET (permeabili a O₂ e CO₂).

Trattamenti UV

I fotoni, in particolare quelli caratterizzati da basse lunghezze d'onda, possono essere considerate specie reattive in grado di modificare la superficie sulla quale incidono mediante l'attivazione di reazioni chimiche.

Molti materiali polimerici di largo consumo sono stati sottoposti a trattamenti UV, in presenza o assenza di ossigeno, al fine di definire il loro comportamento foto-ossidativo. Inoltre esposizione alla radiazione UV in presenza di atmosfere ricche di ossigeno o ozono è stata utilizzata per incrementare la bagnabilità.

Trattamenti laser

I Laser sono sorgenti di fotoni caratterizzati da coerenza energetica e spaziale con intensità che possono essere molto alte (MW). Anche essi possono essere utilizzati per promuovere i fenomeni adesivi. L'apparato è analogo a quello descritto per i trattamenti UV, con l'eccezione di una più rigorosa direzionalità. I fenomeni di scissione indotti da Laser (Laser ablation), sono utilizzati per processi di microlitografia in cui entrano in gioco piccolissimi volumi di materia asportata.

Trattamenti ai raggi X e ai raggi γ

Pur non potendo propriamente essere considerati trattamenti superficiali a causa della elevata energia di questi fotoni, che si traduce in un elevato valore del libero cammino medio (da 100 μm a qualche mm), essi sono comunque usati per provocare effetti di cross-linking in coatings polimerici.

Trattamenti da fasci elettronici (e-beam treatments)

Elettroni ad elevata energia (da 50 keV a qualche MeV) possiedono cammini liberi medi elevati in materiali polimerici e sono utilizzati per indurre consolidamento dell'adesione dei coatings. L'apparato richiede la presenza di un cannone elettronico sotto il quale viene posizionato e man mano mosso, il substrato da trattare. Per elettroni a minore energia è necessario lavorare in una camera da vuoto, a causa del minor cammino libero medio in aria.

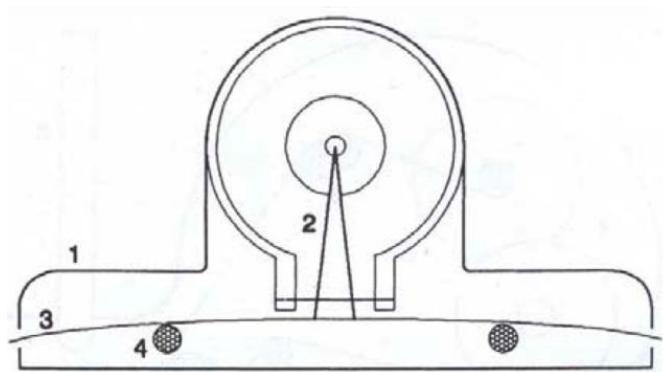


Figura III.5 Schema di sistema per il trattamento di film plastici o cartacei con fasci elettronici di moderata intensità (100-300 keV). Il film o il foglio (3), controllati da opportuni tensionatori (4), vengono fatti passare sotto al fascio elettronico (2), che induce nella maggior parte dei casi un effetto di reticolazione. Il fascio elettronico viene generato all'interno di una camera da vuoto dalla quale esce attraverso un sottile schermo metallico; tutto il sistema è opportunamente schermato (1) al fine di evitare esposizione ai raggi X generati nell'impatto degli e- con la materia.

Trattamenti da fasci ionici (ion beam treatments)

Fasci ionici possono essere usati o per alterare direttamente la composizione di un materiale (impiantazione ionica), oppure per depositare su di un substrato specie prelevate mediante sputtering da un opportuno bersaglio (categoria 2).

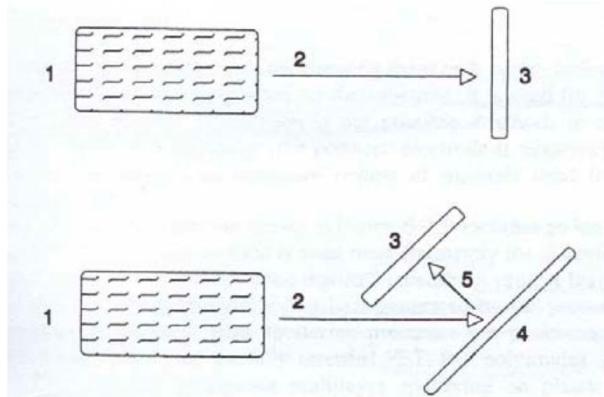


Figura III.6 Schema di sistemi per trattamenti mediante ion-beams.
Sopra: impiantazione ionica; un cannone ionico (1) emette un fascio ionico (2) che va ad impiantarsi sul substrato (3). **Sotto:** deposizione da sputtering; il cannone ionico (1) emette un fascio ionico (2) che colpisce un bersaglio (4) di opportuna composizione, inducendo l'emissione di particelle neutre (5) che vanno a formare un coating sul substrato (3).

Gli ioni sono specie dotate di un elevato momento e di un basso libero cammino medio, a causa della loro massa; per questo sono in grado di apportare importanti modifiche chimiche superficiali.

L'apparato è formato da un cannone ionico che emette il fascio ionico che, accelerato elettrostaticamente, va ad incidere sul substrato; cannone e substrato devono entrambi essere posti in vuoto. Applicazioni di impiantazione ionica su superfici polimeriche sono state usate per aumentarne la resistenza all'usura e la biocompatibilità.

Flame treatment

Il trattamento di fiamma è una ulteriore tecnica per la modifica delle proprietà superficiali di metalli e materie plastiche. L'obiettivo è quello di ossidare la superficie dei materiali tramite una fiamma in eccesso di ossigeno (sovra stechiometrica). L'apparato consiste di una o più fiamme mantenute ad una certa distanza dall'oggetto da trattare e movimentate in modo da coprirne tutta la superficie a velocità controllata. La fiamma è realizzata impiegando un combustibile (propano, metano, acetilene) e un comburente (aria o ossigeno) combinati tra loro in un determinato rapporto e combusti per formare una intensa fiamma blu. La fiamma contiene gruppi funzionali come carbonili, carbossili e idrossili che vengono assorbiti dalla superficie.

Le variabili di processo sono la composizione della fiamma, la temperatura, la distanza del campione e la velocità di scansione. In particolare queste ultime due risultano essere di importanza critica nel controllo del danneggiamento superficiale che potrebbe condurre a perdite di adesione. Ovviamente per migliorare il trattamento si deve usare una fiamma ossidante, cioè quella nella quale è presente una maggiore concentrazione di ossigeno di quella necessaria per la combustione stechiometrica. Oltre alla possibilità di trattare le superfici per ottenere migliori proprietà adesive, il trattamento di fiamma è utilizzato anche come metodo di pulizia da oli, cere, distaccanti o altre sostanze.

Grazie all'alta temperatura e all'alta pressione dei gas si ha un effetto pulente della superficie. Gli oli, le vernici e altre impurità organiche vengono bruciate e la pressione del gas è sufficiente ad asportare. In passato questo metodo era considerato pericoloso a causa della presenza di fiamme libere. Negli ultimi anni i miglioramenti nella progettazione e controllo dell'impiantistica hanno ridotto i rischi notevolmente.

È noto da letteratura che l'incremento sostanziale di energia libera avviene attraverso trattamenti di tipo fisico, mentre trattamenti chimici e meccanici comportano un incremento limitato. Per tale ragione l'attività è stata incentrata sui trattamenti fisici ed in particolare sul Flame treatment.

Il processo di fiamma viene largamente impiegato nella modifica di superfici polimeriche, infatti come descritto in precedenza, la fiamma comporta una iniziale pulizia della superficie da qualsiasi tipologia di contaminante, successivamente, l'elevata temperatura genera la rottura delle lunghe catene macromolecolari ramificate del polimero nei primi nanometri della superficie. Quanto detto è valido per polimeri termoplastici le cui catene polimeriche sono legate tra loro da legami secondari (poco energetici). Infatti a causa dell'incremento del moto vibzionale di natura termica degli atomi, le catene polimeriche termoplastiche si rompono più facilmente, rispetto alle catene dei termoindurenti.

Sulle catene spezzate, si innestano preferenzialmente i gruppi reattivi contenti ossigeno, ottenuti dal processo di combustione: carbonilici (CO), carbossilici (COOH), idrossilici (OH) la cui presenza è favorita dalla caratteristica altamente ossidante della fiamma.

Seppur efficace, il limite attuale di questa tecnologia è relativo al controllo ottimale dei differenti parametri di processo che consenta di avere la massima attivazione superficiale, quindi il massimo incremento di bagnabilità ed energia superficiale. Inoltre non sono stati effettuate, ad oggi, opportune caratterizzazioni volte a studiare la reale modifica della superficie attivata su scala micro e nanometrica.

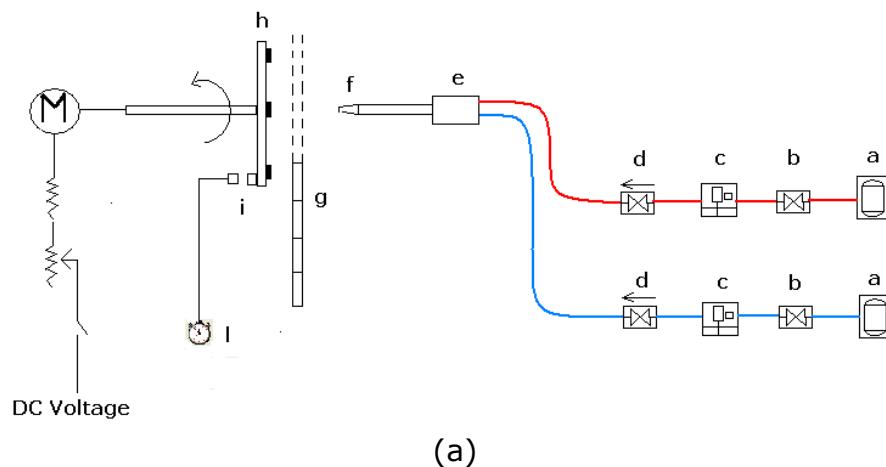
III.1 Progettazione e realizzazione di un impianto di Flame treatment su scala di laboratorio

Questo trattamento fisico consente una modifica morfologica e chimica delle superfici polimeriche attraverso un processo termo-chimico.

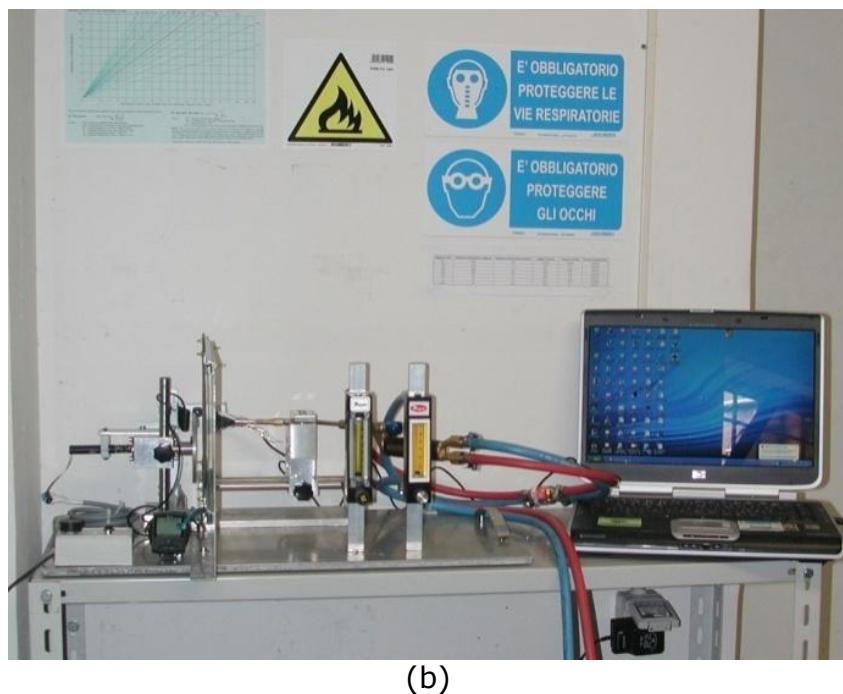
Dalla letteratura sono stati identificati i principali parametri di processo del flame treatment che sono:

- rapporto di miscela (ossigeno-combustibile);
- portata totale dei gas;
- velocità di passaggio del campione sulla fiamma;
- tempo totale del trattamento;
- distanza del campione.

Lo schema di funzionamento ed una immagine dello strumento di Flame Treatment, realizzato nel corso di questa attività, è mostrato in Figura III.7 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura III.7 (a) Schema del Flame treatment: a bombole di propano ed ossigeno, b valvole a spillo, c flussimetri di precisione, d valvole di sicurezza antiritorno di fiamma, e camera di premiscelazione, f ugello, g parete di allumina che scorre ortogonalmente l'asse fiamma-campione, h disco portacampioni, i sensore magnetico, l tachimetro, M motore. (b) immagine dello strumento di attivazione.

Tenendo conto che i materiali polimerici hanno una bassa temperatura di fusione (circa 100 °C), si è ritenuto opportuno focalizzare l’attività su una fiamma ossigeno-propano invece che ossigeno-acetilene poiché la temperatura a cui arriva la fiamma è più bassa (2.700 °C invece di 3.200 °C). I due gas vengono miscelati in una camera di premiscelazione a monte dell’ugello, come mostrato in figura III.7.

Per quanto riguarda il rapporto di miscela, all’aumentare della quantità di ossigeno nella miscela ossigeno–propano, la fiamma si modifica come riportato nella Figura II.8 e assume un comportamento ossidante.

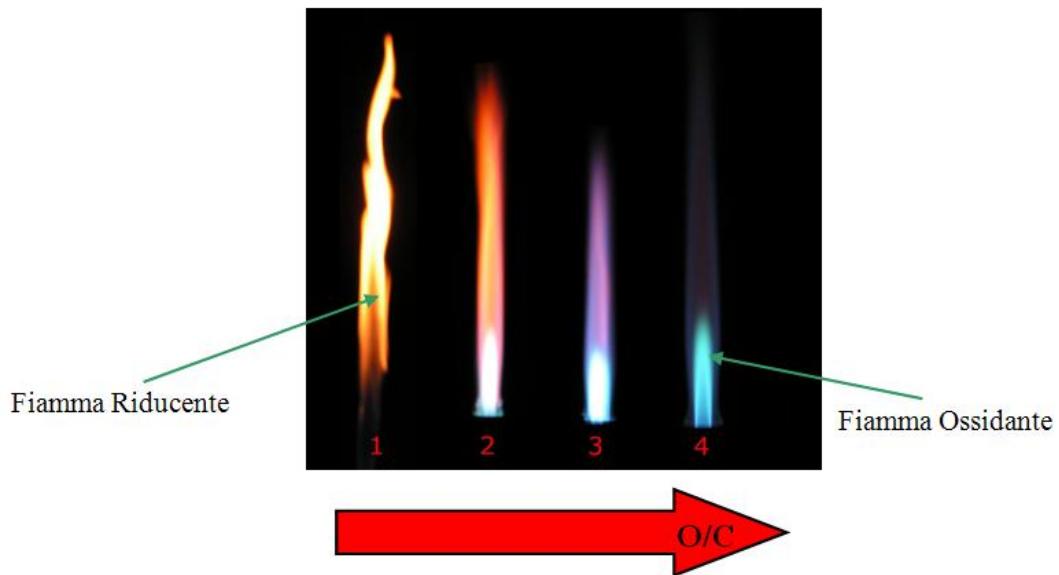


Figura III.8 cambiamento dell'aspetto della fiamma all'aumentare del rapporto di miscela O/C. Nei processi di attivazione tramite flame è necessario avere fiamme ossidanti (tipo 4).

La regolazione del rapporto di miscela è stata risolta applicando dei flussimetri di precisione sulle due linee dei gas, prima della camera di premiscelazione. In particolare sulla linea dell'ossigeno è stato applicato un flussimetro Dwyer in vetro borosilicato con cassa in acciaio inossidabile (flow rate 24 lpm), accuratezza di $\pm 5\%$ @ 70°F e 14,7 psi ed errore di ripetibilità di 0,25%. Per la linea di propano è stato impiegato un flussimetro Dwyer in vetro borosilicato con cassa in acciaio inossidabile (flow rate 6,3 lpm), accuratezza di $\pm 2\%$ @ 70°F e 14,7 psia ed errore di ripetibilità di 0,25% (Figura III.9).



Figura III.9 controllo del rapporto di miscela tramite flussimetri di precisione.

Poiché i flussimetri erano calibrati in aria, è stato necessario effettuare una calibrazione tenendo conto dei gas di processo utilizzati.

La calibrazione è stata effettuata secondo la metodologia che prevede la valutazione del tempo impiegato a far sostituire l'acqua contenuta in un matraccio graduato da 1,5 lt rovesciato ed immerso parzialmente in un contenitore di acqua con il gas utilizzato. Noto il tempo di svuotamento dell'acqua dal matraccio e la sua capacità, è stato possibile identificare la portata per un definito valore di pressione a monte.

Questo processo è stato effettuato per differenti livelli dei flussimetri e per differenti pressioni.

Di seguito sono riportate le curve di calibrazione dei due flussimetri di propano ed ossigeno a differenti pressioni (Figura III.10).

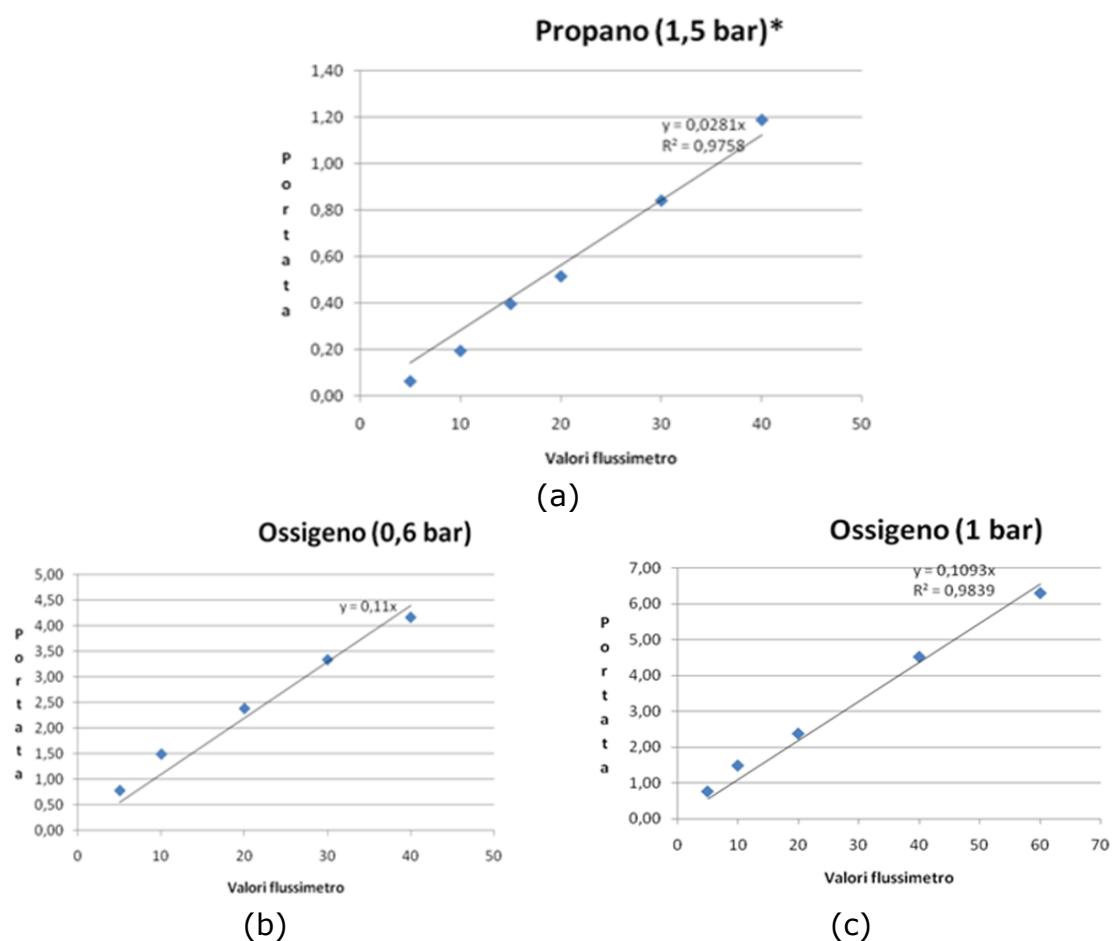


Figura III.10 calibrazione dei flussimetri a differenti valori di pressione di ossigeno.

Un altro parametro fondamentale in tale processo è il tempo di passaggio del campione sulla fiamma. Tale parametro è particolarmente critico poiché se il campione polimerico dovesse essere esposto per un tempo particolarmente lungo alla fiamma, si potrebbe fondere. Il tempo di passaggio del campione sulla fiamma è stato ingegnerizzato tramite un disco di alluminio alla cui periferia vengono alloggiati i campioni polimerici; tale disco ruota con una velocità che viene monitorata tramite un tachimetro digitale e può essere controllata tramite un circuito elettronico autoassemblato collegato ad un motorino elettrico DC Maxtor che aziona un asse a cui è calettato il disco portacampioni. Di seguito si riporta un disegno esplicativo di quanto descritto.

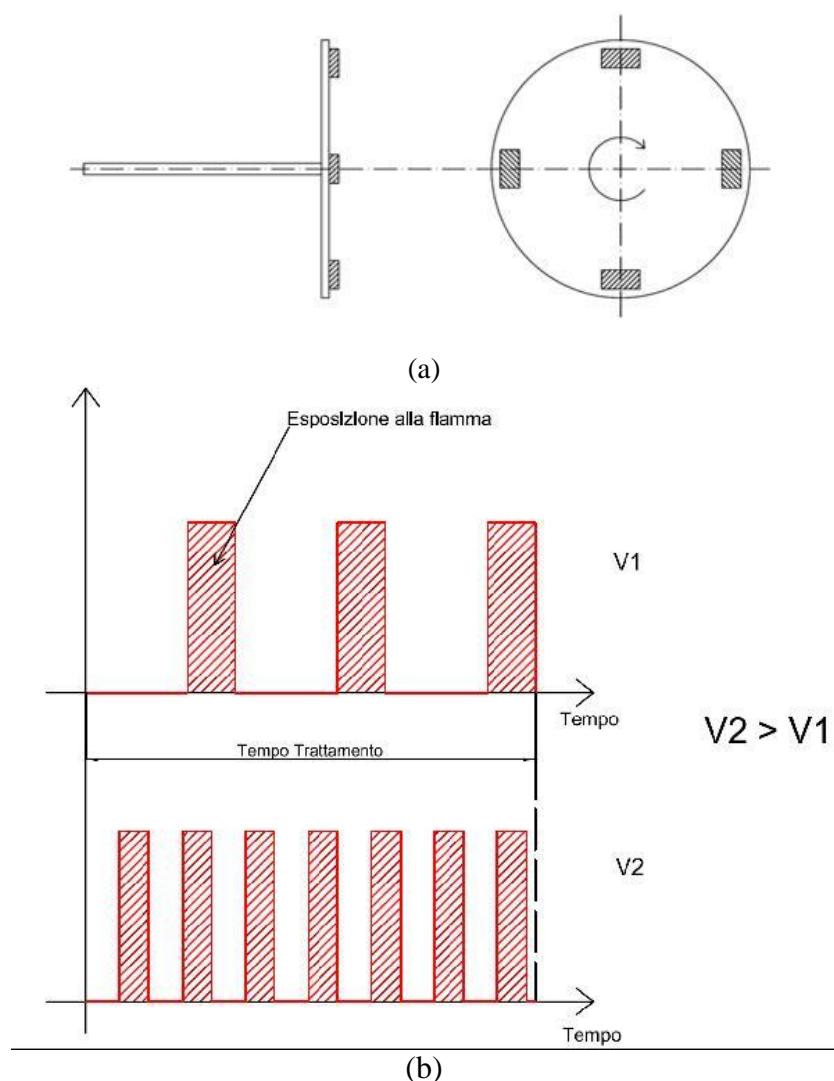


Figura III.11 controllo della frequenza di esposizione alla fiamma. (a) disco rotante su cui sono montati i campioni polimerici. (b) rappresentazione di due differenti frequenze (cicli caldo-freddo) a cui sono soggetti i campioni al variare della velocità di rotazione del disco.

Dalla figura III.11 è evidente che facendo variare la velocità di rotazione del disco, è possibile variare la frequenza del ciclo riscaldamento-raffreddamento a cui è soggetto il campione. È da sottolineare che la frequenza del ciclo varia da polimero a polimero a seconda della temperatura di fusione del materiale.

Per quanto concerne il tempo di trattamento, è stato necessario trovare un metodo per controllare in modo preciso l'interazione fiamma campione e quindi l'istante iniziale e finale della prova. Il problema principale che è stato riscontrato, è stato quello relativo alla fase iniziale di accensione della fiamma durante la quale c'è un transitorio in cui la fiamma viene portata ad un ben preciso rapporto di miscela e nella fase finale di spegnimento della fiamma. Per ovviare a tale inconveniente è stata realizzata una parete che scorre su una guida ortogonalmente all'asse fiamma-campione (Figura III.7). Tale parete è realizzata da piastrelle di allumina che hanno un elevatissimo punto di fusione e un basso coefficiente di dilatazione termica. Tipicamente tale parete interrompe l'interazione fiamma-campione e viene rimossa nell'istante in cui inizia la prova e, al termine del trattamento, ritorna nella condizione iniziale. In tal modo è possibile definire gli istanti iniziali e finali del test. In figura III.12 sono riportati due tempi di trattamento alla stessa frequenza di rotazione del disco portacampione.

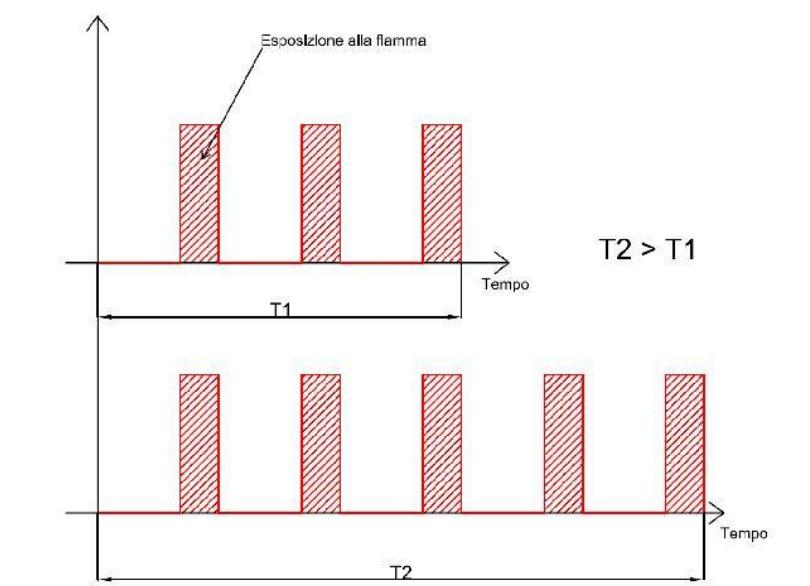


Figura III.12 controllo accurato del tempo totale del trattamento tramite schermo di allumina.

Per quanto concerne la distanza tra la fiamma e il campione, essa è stata definita come la distanza tra i campioni posizionati sul disco portacampioni e il punto di emissione della miscela combusta di ossigeno e propano. Al fine di variare la distanza, l'ugello e la camera di premiscelazione sono stati alloggiati su un guida scorrevole su due binari. Una microcamera posta a 45° rispetto alla verticale consente di acquisire una immagine della posizione tra ugello e superficie, mediante analisi di immagine è possibile stabilire con precisione la distanza dell'ugello.

Attraverso questo impianto è possibile riprodurre, su scala di laboratorio, tutti i parametri di processo comunemente usati negli impianti di fiammatura industriali. Tuttavia secondo quanto riportato in letteratura, il controllo dei parametri di processo e soprattutto l'influenza del loro valore sull'attivazione dei materiali, è tutt' altro che risolta. Infatti su scala industriale si procede per trial&error fino ad identificare una impostazione dei parametri di processo ritenuta ottimale, mentre dal punto di vista di ricerca scientifica, sono presenti numerose attività nelle quali questa problematica viene risolta tipicamente con una analisi monovariata sui singoli parametri di processo. Si può affermare pertanto, che a tutt'oggi la tecnica di attivazione non è stata ancora investigata adeguatamente ed ottimizzata.

III.2 Studio sperimentale per l'identificazione e la valutazione dei parametri che influenzano l'incremento di energia superficiale dei polimeri

III.2.1 Utilizzo di tecniche di Design of Experiment (DoE) per la caratterizzazione del processo di attivazione

Tecniche di Design of Experiment possono essere definite come metodologie di caratterizzazione di processi, simili ad altre tecniche di caratterizzazioni descritte in questo lavoro di tesi.

La metodologia di programmazione degli esperimenti rappresenta un valido strumento che può essere usato per incrementare l'affidabilità e la qualità di processi e/o prodotti già esistenti o progettare nuovi prodotti [36].

Al fine di effettuare una corretta e completa caratterizzazione dei processi che siano essi produttivi o di modifica, è opportuno identificare i fattori che influenzano le prestazioni di tali processi, attraverso la scelta di opportuni piani fattoriali (factor screening).

Il metodo che viene abitualmente usato nella pratica è quello di far variare i valori (livelli) delle variabili di ingresso (fattori) di un processo uno alla volta (analisi monovariata), anziché contemporaneamente. In questo modo non si tiene conto dell'interazione tra i diversi fattori pertanto la metodologia risulta essere inefficiente e incompleta oltre ad essere dispendiosa in termini di risorse temporali ed economiche (elevato numero di prove).

L'utilizzo invece, di una metodologia multivariata, cioè che prevede l'analisi del fenomeno al variare contemporaneamente dei vari fattori, tramite la pianificazione fattoriale degli esperimenti, è l'unico metodo per determinare le interazioni tra le variabili e le proprietà investigate.

La Design of Experiment o esperimento programmato è un metodo statistico “attivo” nel quale vengono fatte variare deliberatamente le variabili di ingresso di un processo (fattori) in modo da poter osservare ed identificare le corrispondenti variazioni in uscita della risposta (risultato finale del processo). Dall'analisi di queste informazioni è possibile condurre un miglioramento del processo ed una vera e propria ottimizzazione.

In qualsiasi processo, alcune delle variabili sono controllabili mentre altre sono incontrollabili. A volte questi fattori incontrollabili sono detti fattori di rumore (noise).

Riassumendo, il processo può essere schematizzato come in Figura III.13.

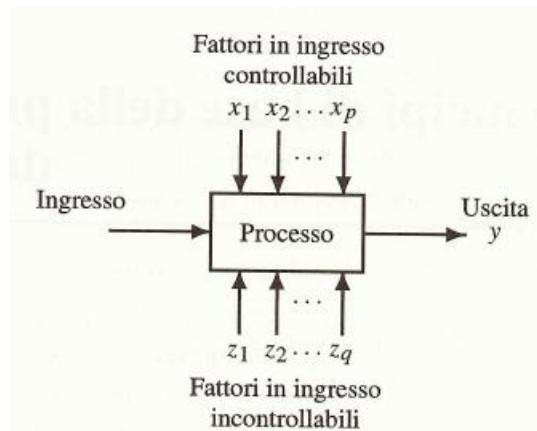


Figura III.13 schema di un analisi di processo

Gli obiettivi degli esperimenti fattoriali possono comprendere:

1. la determinazione di quali variabili X hanno più influenza sulla risposta Y;
2. la determinazione di come modificare le variabili X più influenti, identificate al punto uno, in modo che la risposta Y sia più vicina alla richiesta della specifica;
3. la determinazione di come modificare le X influenti in modo che l'effetto delle variabili non controllabili Z sia minimizzato.

L'impiego di questa tecnica appena introdotta nello sviluppo di processi può condurre a:

- a. aumentare il volume prodotto;
- b. ridurre la variabilità e migliorare la precisione rispetto alle specifiche;
- c. ridurre i tempi di sviluppo;
- d. ridurre i costi complessivi.

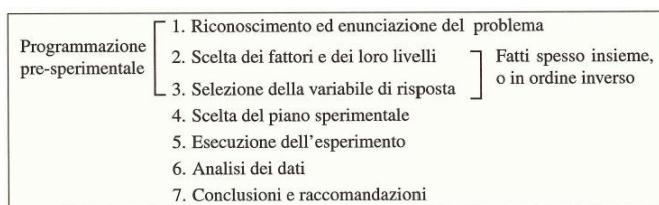


Figura III.14 procedura per la programmazione di un esperimento.

Per esperimento fattoriale si intende che in ogni insieme completo di prove o in ogni sua replicazione, vengono studiate tutte le possibili combinazioni dei livelli dei fattori. Per esempio se ci sono due fattori A e B, con “a” livelli del fattore A e “b” livelli del fattore B, allora ogni replicazione contiene tutte le “a*b” combinazioni.

L’effetto di un fattore è la variazione nella risposta prodotta dal cambiamento del livello del fattore; ciò viene chiamato effetto principale perché si riferisce ai fattori principali di studio.

Di seguito si considera un piano fattoriale 2^2 in cui entrambi i fattori A e B hanno due livelli, indicati rispettivamente con “-” e “+” e chiamati rispettivamente “basso” e “alto”. L’effetto principale del fattore A è la differenza fra la risposta media al livello alto A e la risposta media al livello basso di A. Stesse considerazioni valgono per l’effetto principale del fattore B.

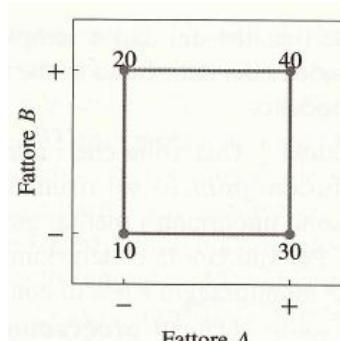


Figura III.15 piano fattoriale A-B

Effetto principale del fattore A	$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} = \frac{30 + 40}{2} - \frac{10 + 20}{2} = 20$
Effetto principale del fattore B	$B = \bar{y}_{B+} - \bar{y}_{B-} = \frac{20 + 40}{2} - \frac{10 + 30}{2} = 10$

Tabella III-1

In alcuni esperimenti la differenza di risposta fra i livelli di un fattore non è la stessa a tutti i livelli degli altri fattori. Quando ciò avviene c’è un’interazione fra i fattori.

Ad esempio se consideriamo il piano fattoriale di figura precedente, al livello basso del fattore B l’effetto di A è:

$$A = 30 - 10 = 20$$

III.1

Mentre al livello alto del fattore B, l'effetto è:

$$A = 0 - 20 = -20 \quad \text{III.2}$$

Dato che l'effetto di A dipende dal livello scelto per il fattore B, c'è interazione fra A e B.

Il concetto di interazione può essere illustrato graficamente in Figura III.16, nel caso del piano fattoriale appena analizzato.

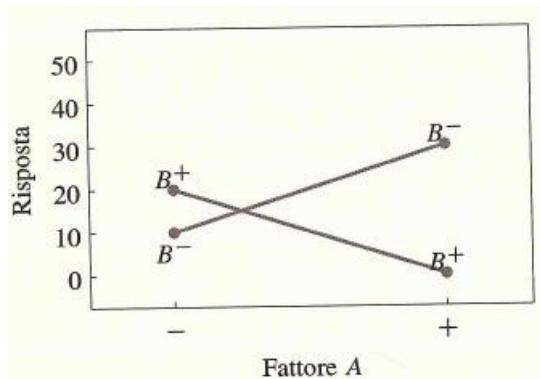


Figura III.16 esperimento fattoriale con interazioni.

Molto spesso quando l'interazione (l'effetto tra i fattori) è grande, i corrispondenti effetti principali sono poco significativi. Infatti l'effetto del fattore di A dipende dal livello del fattore di B, pertanto la conoscenza dell'interazione AB è più utile della conoscenza dell'effetto principale che diventa poco significativo.

Analisi statistica

Si considerano sempre i due fattori A e B con "a" livelli di A e "b" livelli di B. Se l'esperimento è replicato n volte, l'aspetto dei dati sarà come quello in Figura III.17.

		Fattore B			
		1	2	...	b
Fattore A	1	$y_{111}, y_{112}, \dots, y_{11n}$	$y_{121}, y_{122}, \dots, y_{12n}$...	$y_{1b1}, y_{1b2}, \dots, y_{1bn}$
	2	$y_{211}, y_{212}, \dots, y_{21n}$	$y_{221}, y_{222}, \dots, y_{22n}$...	$y_{2b1}, y_{2b2}, \dots, y_{2bn}$
	:	:	:	:	:
	a	$y_{a11}, y_{a12}, \dots, y_{a1n}$	$y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$...	$y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$

Figura III.17 dati per un piano fattoriale con due fattori

Dove le y_{ijk} sono le osservazioni effettuate (i e j indicano il valore del fattore A e B e k indica il numero della ripetizione della prova identificata dai parametri i e j).

Durante la raccolta dei dati, le prove dovrebbero essere eseguite in ordine casuale. La numerosità delle prove è data dal prodotto dei valori a,b e n. Le osservazioni ottenute da un esperimento fattoriale a due fattori (come quello mostrato in precedenza) possono essere descritte dal modello seguente:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad \text{III.3}$$

Dove il primo termine dopo l'uguaglianza è l'effetto medio complessivo, il secondo è l'effetto dell'i-esimo livello del fattore A, il terzo è l'effetto del j-esimo livello del fattore B, il quarto è l'effetto di interazione tra A e B mentre l'ultimo termine è relativo alla componente di errore casuale normale indipendente N. Va ricordato che in tale modello sono anche considerate le interazioni dei singoli fattori di ordine maggiore del primo, quindi le non linearità dei singoli fattori.

Piani fattoriali 2k

Si considera a titolo di esempio il piano 2^2 , ma le seguenti considerazioni sono estendibili a piani di dimensioni maggiori.

Il piano 2^2 è a due fattori A e B ciascuno con due livelli. Il piano 2^2 è costituito da 4 prove, come si vede dalla “test matrix” riportata in Figura III.18, che rappresentano i vertici del quadrato.

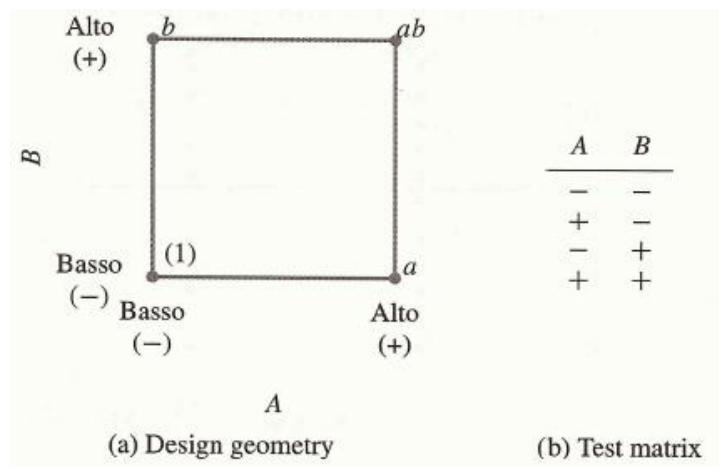


Figura III.18 piano fattoriale 2^2 .

Gli effetti che interessano un piano 2^2 sono i due effetti principali A e B e l’interazione tra i due fattori AB. I punti (1), a, b, ab rappresentano la totalità delle n osservazioni effettuate.

Per stimare l’effetto principale di A, è necessario prendere la media delle osservazioni sul lato destro del quadrato, dove A assume il livello alto e sottrarre da questo, la media delle osservazioni sul lato sinistro del quadrato dove A assume il livello più basso.

$$A = y_{A+} - y_{A-} = \frac{a+ab}{2n} - \frac{b+(1)}{2n} = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \quad \text{III.4}$$

Analogamente l’effetto principale di B si determina facendo la media delle osservazioni sulla parte superiore del quadrato, dove B assume il livello alto e sottraendo la media delle osservazioni sulla parte inferiore del quadrato dove B assume il basso.

$$B = y_{B+} - y_{B-} = \frac{b+ab}{2n} - \frac{a+(1)}{2n} = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \quad \text{III.5}$$

Infine l'interazione AB si stima prendendo la differenza delle medie sulle diagonali, come riportato qui di seguito:

$$B = y_{B+} - y_{B-} = \frac{ab+(1)}{2n} - \frac{a+b}{2n} = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \quad \text{III.6}$$

Per determinare i segni in ogni prova di un particolare contrasto si può usare una tabella dei segni tipo:

Prova	Effetti fattoriali			
	I	A	B	AB
1 (1)	+	-	-	+
2 a	+	+	-	-
3 b	+	-	+	-
4 ab	+	+	+	+

Figura III.19 Segni per gli effetti nel piano 2^2 .

Le quantità in parentesi nelle tre equazioni precedenti sono dette contrasti. Ad esempio, il contrasto di A è:

$$\text{Contrasto}_A = a + ab - b - (1) \quad \text{III.7}$$

Per ottenere la somma dei quadrati per A, B, AB:

$$SS = \frac{(\text{contrasto})^2}{n \sum (\text{coefficienti dei contrasti})^2} \quad \text{III.8}$$



$$SS_A = \frac{[a+ab-b-(1)]^2}{4n} \quad \text{III.9}$$

$$SS_B = \frac{[b+ab-a-(1)]^2}{4n} \quad \text{III.10}$$

$$SS_B = \frac{[ab+(1)-a-b]^2}{4n}$$

III.11

L'analisi della varianza è completata calcolando la somma dei quadrati SS_{totale} (con $4(n-1)$ gradi di libertà) e ricavando la somma dei quadrati dell'errore SS_{errore} per sottrazione.

La usuale analisi della varianza effettuata per tale tipo di piano fattoriale a due fattori è ricapitolata in Figura III.20.

Sorgente di variazione	Somma dei quadrati	Gradi di libertà	Media dei quadrati	F_0
A	SS_A	$a - 1$	$MS_A = \frac{SS_A}{a - 1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_{\text{errore}}}$
B	SS_B	$b - 1$	$MS_B = \frac{SS_B}{b - 1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_{\text{errore}}}$
Interazione	SS_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a - 1)(b - 1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_{\text{errore}}}$
Errore	SS_{errore}	$ab(n - 1)$	$MS_{\text{errore}} = \frac{SS_{\text{errore}}}{ab(n - 1)}$	
Totale	SS_{Totale}	$abn - 1$		

Figura III.20 Tavola dell'analisi della varianza per un piano fattoriale a due fattori con effetti fissi

Per eseguire il test di nessun effetto del fattore riga o nessun effetto del fattore colonna o nessun effetto dell'interazione, dobbiamo dividere la corrispondente somma dei quadrati per l'errore quadratico medio. Quando l'ipotesi nulla di nessun effetto è vera, ciascuno di questi rapporti è distribuito secondo una legge F, con il numero dei gradi di libertà della somma dei quadrati al numeratore eguale al numero di gradi di libertà e con un numero di gradi di libertà del denominatore pari a $ab(n-1)$. Dovremo respingere la corrispondente ipotesi se il valore calcolato di F è maggiore del valore che si ricava dalle tavole per un assegnato livello di significatività o alternativamente se il corrispondente valore P è minore del valore specificato per il livello di significatività.

Realizzata questa prima fase di analisi si procede a sviluppare il modello di regressione che nel caso di una piano 2^2 sarà:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1 x_2 + \varepsilon$$

III.12

Dove i primi 4 termini dopo l'uguaglianza sono detti coefficienti di regressione mentre l'ultimo termine è definito come errore casuale. Inoltre y è la risposta e x_i sono i vari fattori o meglio i livelli assunti dai due fattori.

In genere l'analisi degli esperimenti fattoriali prevede una procedura come quella riportata di seguito:

- stimare gli effetti dei fattori;
- costruire il modello iniziale;
- testare la significatività degli effetti dei fattori;
- analizzare i residui;
- migliorare il modello se necessario;
- interpretare i risultati.

Molto spesso per raffinare il modello bisogna eliminare alcuni termini non significativi dal modello finale o intraprendere azioni che possono essere suggerite dall'analisi dei residui.

In generale i coefficienti di regressione in questi modelli sono stimati con il metodo dei minimi quadrati cioè i β_i sono scelti in modo da minimizzare la somma dei quadrati degli errori. Nei piani 2^k è semplice effettuare la regressione ai minimi quadrati per determinare i coefficienti β_i : la stima ai minimi quadrati è semplicemente la metà della corrispondente stima dell'effetto del fattore.

Analisi dei residui

I residui di un esperimento fattoriale giocano un ruolo importante nella valutazione dell'adeguatezza del modello. I residui sono le differenze tra le osservazioni e le corrispondenti medie della cella, dove la cella è l'insieme delle n ripetizioni effettuate per la coppia di livelli a e b che assumono i fattori A e B. Di seguito a titolo di esempio, è mostrato il grafico in scala normale dei residui:

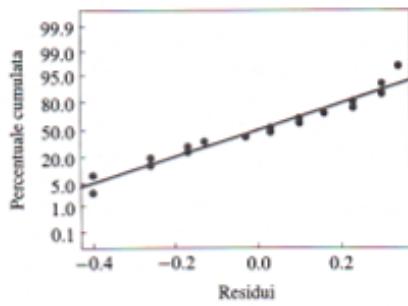


Figura III.21 grafico in scala normale dell’analisi dei residui.

Aggiunta dei punti centrali in un piano 2^k

Un potenziale problema nell’uso di piani fattoriali a due livelli è l’ipotesi di non linearità negli effetti dei fattori. I piani 2^k funzionano piuttosto bene quando l’ipotesi di linearità è verificata anche solo approssimativamente. Tuttavia è stato osservato che quando un termine di interazione viene aggiunto ad un modello di soli effetti principali, viene introdotta una curvatura nella superficie di risposta.

Si nota che in alcuni sistemi o processi è necessario e indispensabile, includere effetti del secondo ordine. Questo modello non può essere adottato usando un piano sperimentale 2^k perché per adottare un modello quadratico è necessario che tutti i fattori compaiano nelle prove con almeno 3 livelli. È importante d’altra parte, determinare se i termini quadratici puri sono necessari.

Esiste un metodo basato sull’aggiunta di un punto al piano fattoriale 2^k che può fornire qualche protezione contro effetti quadratici (interazioni) puri, nel senso che è possibile eseguire un test per determinare se gli effetti quadratici sono necessari. In questo modo si può utilizzare il piano 2^k anche per processi che prevedono interazioni tra i vari fattori.

Inoltre se questo punto viene replicato, si può ottenere una stima robusta e pressoché indipendente dall’errore sperimentale. Il metodo consiste nell’aggiungere osservazioni caratterizzate da valori dei livelli dei fattori, centrali, cioè valori medi tra quelli estremi, definiti precedentemente – e + (metodo del punto centrale).

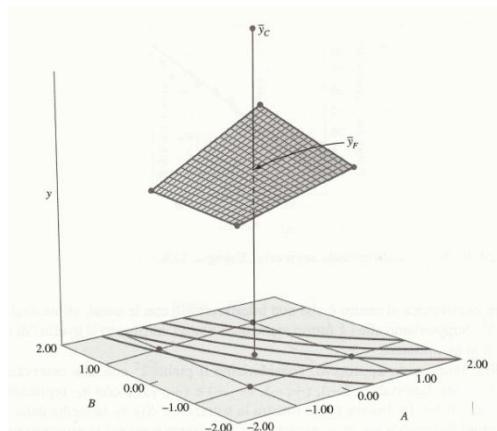


Figura III.22 Piano 2^2 con punti centrali.

Replicazioni frazionarie di piani 2^k

Quando il numero dei livelli dei fattori di un piano 2^k aumenta, il numero delle prove necessarie cresce rapidamente. Ad esempio, un piano 2^5 richiede 32 prove. In tale piano, solo 5 gradi di libertà corrispondono agli effetti principali e 10 gradi di libertà corrispondono alle interazioni fra due fattori. Si può ammettere che certe interazioni di ordine elevato siano trascurabili; in questo caso è possibile usare un piano fattoriale frazionato, che comporta un minor numero di prove rispetto alle 2^k prove del piano completo, per ottenere informazioni sugli effetti principali e sulle interazioni tra due fattori. Ovviamente in questo modo però, l'affidabilità e la rispondenza del modello con il fenomeno è minore, rispetto ad un analisi completa di tutte le prove.

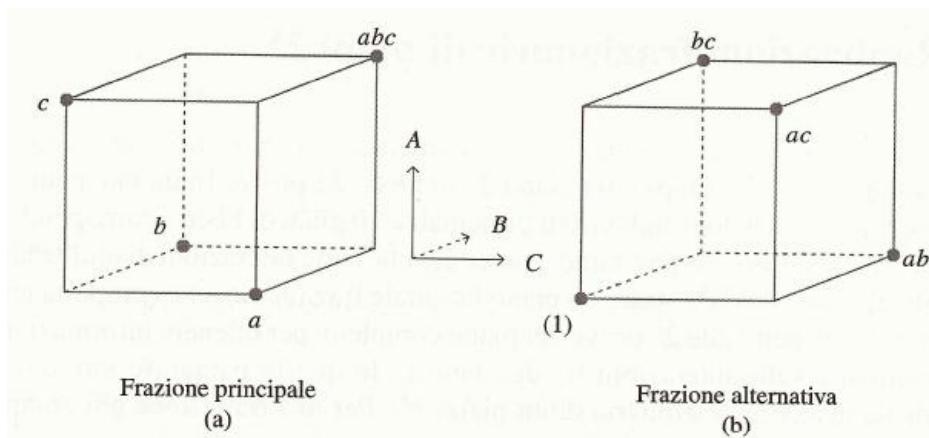


Figura III.23 Due frazioni $\frac{1}{2}$ del piano 2^3 (a) Frazione principale, $I=ABC$. (b) Frazione alternativa, $I=-ABC$

Ottimizzazione del processo

Una volta che è stato individuato un appropriato sottoinsieme delle variabili di processo, il passo successivo è l'ottimizzazione dello stesso, ovvero la determinazione di un insieme di condizioni operative delle variabili di processo (livelli dei fattori ottimizzati), che fornisca la migliore prestazione del processo stesso.

La metodologia della superficie di risposta è un approccio relativo all'ottimizzazione del processo sviluppato all'inizio degli anni cinquanta. Questa è la tecnica di ottimizzazione basata sulla programmazione degli esperimenti più diffusa e di maggior successo. In quanto l'utilizzo della tecnica della superficie di risposta RSM (Response Surface Method), permette una veloce e quanto mai immediata analisi delle interazioni tra i vari fattori e la risposta stessa oltre che una rapida individuazione dei valori che i fattori devono assumere per avere un processo quanto mai ottimizzato, o comunque migliorato.

Per illustrare le idee di base dell'RSM, si supponga di avere una risposta (ad esempio la resa di una reazione) funzione di due variabili (tempo e temperatura). La resa del processo è una funzione dei livelli di temperatura e tempo, per esempio nella forma generale:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad \text{III.13}$$

Dove ε rappresenta il rumore o l'errore osservato nella risposta y . Se si indica il valore atteso della risposta con $E = f(x_1, x_2)$, allora la superficie rappresentata da:

$$E = f(x_1, x_2) \quad \text{III.14}$$

si chiama superficie di risposta. Si può rappresentare graficamente la superficie di risposta come mostrato nella figura seguente, dove è riportato il grafico di $E(y)$ in funzione dei livelli di x_1 e x_2 .

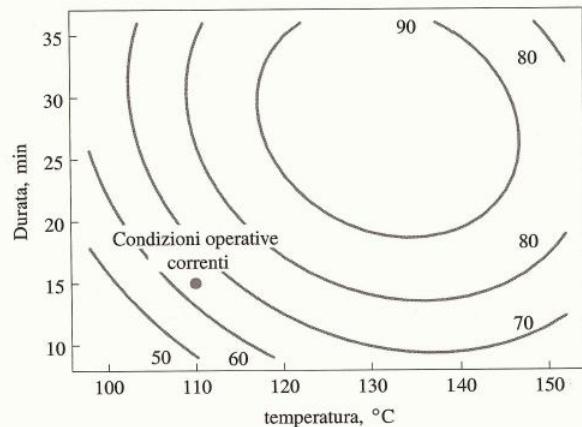


Figura III.24 Grafico delle superfici di livello

Si noti che la risposta è rappresentata come il grafico di una superficie nello spazio tridimensionale. Come aiuto alla visualizzazione della forma della superficie di risposta, spesso si usa un grafico delle curve di livello della superficie di risposta (come mostrate in figura III.24).

Nel grafico delle curve di livello, le linee di risposta costante vengono disegnate nel piano x_1 e x_2 ed ogni curva di livello corrisponde ad una particolare quota della superficie di risposta. Il grafico delle curve di livello è utile per valutare quali sono i livelli di x_1 e x_2 che producono cambiamenti nella forma o nella quota della superficie di risposta.

Nella maggior parte dei problemi di RSM, la forma della relazione che lega la risposta alle variabili indipendenti è ignota. Dunque il primo passo dell'RSM consiste nella determinazione di una opportuna approssimazione della vera relazione tra y e le variabili indipendenti. Normalmente si usa un polinomio di grado basso in una qualche regione delle variabili indipendenti. Se la risposta è ben modellata come funzione lineare delle variabili indipendenti, allora la funzione approssimante è il modello del primo ordine:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{III.15}$$

Se c' è curvatura nel sistema, allora si deve usare un polinomio di grado più alto, come il modello del secondo ordine:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{III.16}$$

Naturalmente è improbabile che un modello polinomiale sia una approssimazione ragionevole della vera relazione funzionale su tutto il dominio delle variabili indipendenti, ma per regioni relativamente piccole esso funzione piuttosto bene.

Per stimare i parametri nei polinomi approssimanti si usa il metodo dei minimi quadrati, ossia le stime delle β nelle due equazioni precedenti sono quei valori dei parametri che minimizzano la somma dei quadrati delle deviazioni dal modello.

L'RSM è una procedura sequenziale, infatti quando si è in un punto della superficie di risposta, che è lontano dall'ottimo, come nel caso delle condizioni operative nella figura precedente (curva isolivello), spesso c'è poca curvatura nel sistema e un sistema del primo ordine sarà appropriato. Una volta che la regione che contiene l'ottimo è stata trovata, allora si potrà usare un modello più elaborato, quale un modello del secondo ordine e si potrà effettuare una analisi per localizzare l'ottimo.

Tuttavia di norma la stima iniziale delle condizioni operative ottime è lontana dalle vere condizioni ottime. In tal caso sarà necessario muoversi rapidamente verso le vicinanze dell'ottimo.

Il metodo della salita lungo la massima pendenza è una procedura per muoversi sequenzialmente lungo il cammino di salita più ripida, cioè nella direzione di massimo incremento della risposta.

Se il modello del primo ordine adattato è:

$$y' = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i$$

III.17

La superficie di risposta del primo ordine, ovvero le linee di livello y' consistono di una serie di rette parallele come mostrato nella figura III.25.

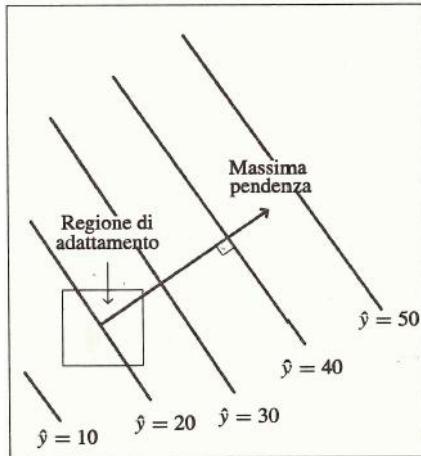


Figura III.25 Superficie di risposta del primo ordine e cammino di massima pendenza.

La direzione di massima salita è la direzione in cui y' sale più rapidamente. Questa direzione è ortogonale alle curve di livello della superficie di risposta adattata. Di solito si prende come cammino di salita ripida la retta passante per il centro della regione in esame e ortogonale alle curve di livelli adattate.

Quando si è relativamente vicino all'ottimo, di solito è necessario un modello del secondo ordine per approssimare la risposta a causa della curvatura nella vera superficie di risposta. Il modello del secondo ordine adattato è:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j < i} \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{III.18}$$

Dove β denota la stima ai minimi quadrati di β .

Lo studio più vicino dell'ottimo, consiste nell'investigare la regione che contiene l'ottimo usando un piano fattoriale con punti centrali e prove localizzate lungo gli assi coordinati dette prive assiali (punti stella). Il piano sperimentale che ne risulta si chiama piano composto centrale CCD (central composite design) ed è largamente impiegato per l'adattamento di superfici di risposta del secondo ordine.

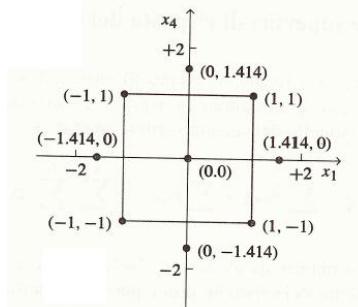


Figura III.26 Piano composto centrale CCD

Attraverso tale metodo è possibile determinare le eventuali curvature del modello, ottenendo in tal modo curve di livello o grafici tridimensionali come in Figura III.27.

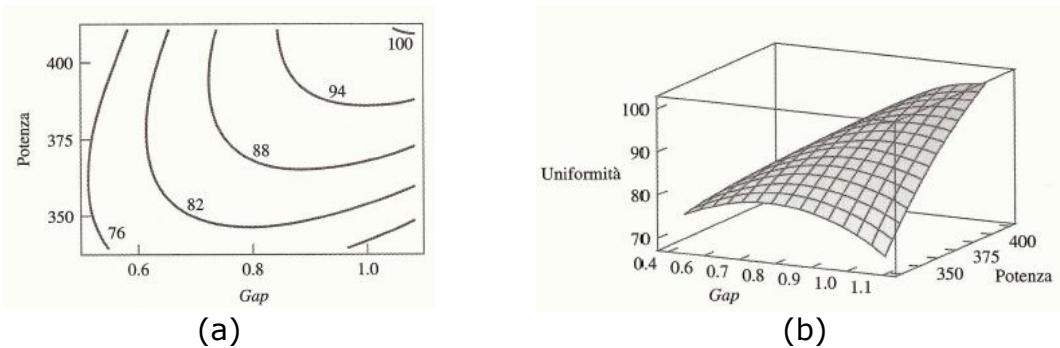


Figura III.27 Grafico della superficie di risposta (a) curve di livello. (b) grafico tridimensionale.

I piani CCD sono largamente usati nella pratica perché sono efficienti, relativamente al numero di prove richiesto. In genere un CCD per k fattori richiede 2^k prove fattoriali, 2^k prove assiali e almeno un punto centrale (normalmente si usano da 3 a 5 punti centrali). Due esempi nel caso di piani per $k=2$ e $k=3$ sono illustrati in Figura III.28.

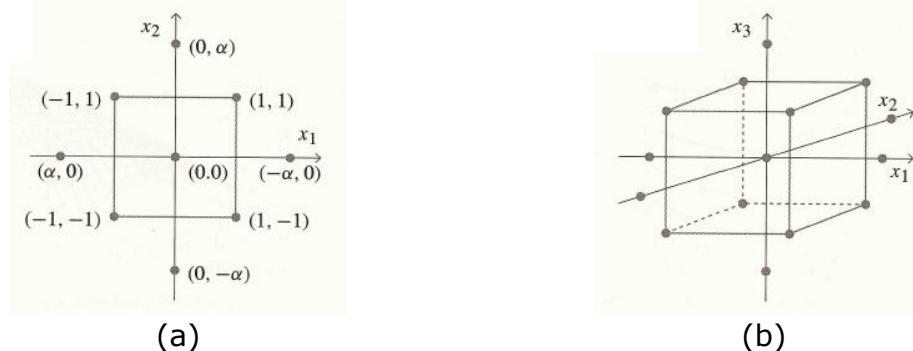


Figura III.28 Piani composti centrali per $k=2$ e $k=3$.

III.2.2 Attività sperimentale volta a correlare variazioni di bagnabilità ed energia superficiale con i parametri del processo di attivazione

Quanto detto nel paragrafo precedente, circa l'utilizzo di tecniche di sperimentazione fattoriale, può essere brevemente schematizzato attraverso il seguente approccio sequenziale:

1. Identificare i parametri (fattori) che influenzano la risposta tramite l'analisi multivariata a due livelli per ciascun fattore ed eventuale identificazione di non linearità;
2. Analisi della superficie di risposta lì dove siano presenti curvature;
3. Analisi dei risultati con determinazione delle relazioni che legano fattori a risposte (modello matematico di previsione);
4. Ottimizzazione dei parametri di processo (livelli dei fattori) al fine di identificare le risposte ottimali;
5. Variabilità della risposta ottima (robustezza del modello).

La sperimentazione che ha previsto l'utilizzo di questa metodologia, è stata svolta tramite il software DoE++ della Reliasoft.

2^4 full factorial design modificato

Inizialmente è stato realizzato un piano di attività sperimentale fattoriale a due livelli impiegando 4 fattori e 3 risposte. Da letteratura è noto che i risultati sperimentali relativi alla variazione dell'energia superficiale ottenuti con diversi valori dei singoli fattori, presentano un andamento non lineare. Al fine di prevenire una previsione errata della risposta, come accennato nel paragrafo precedente, si è ritenuto indispensabile utilizzare un punto centrale all'interno dell'intervallo di analisi di ciascun fattore.

Si riportano di seguito i livelli dei fattori presi in esame e le risposte da determinare. Si ricorda inoltre che tali valori estremi dei livelli sono stati presi in accordo con dati presenti in letteratura e in accordo con limiti tecnologici dello strumento realizzato (ad esempio la stabilità della fiamma al variare del rapporto di miscela).

Fattori	Livello basso “-”	Livello alto “+”	Punto centrale
distanza	115	205	160
Tempo	7	17	12
Velocità	130	310	220
Rapporto O/C	4	6	5

Tabella III-2

In questa sperimentazione tra i fattori non è stato incluso il fattore “portata totale dei gas” (ossigeno+propano) poiché come dimostrato ampiamente in letteratura, tale parametro non influenza l’effetto del trattamento.

Le risposte prese in esame sono state:

1. Energia superficiale totale (W_{tot}) espresso in mJ/m^2
2. Componente polare dell’energia superficiale totale (W_p) espressa in mJ/m^2
3. Bagnabilità della superficie, espressa in funzione dell’angolo di contatto (θ).

Per determinare le tre risposte, al termine di ogni trattamento (o osservazione), sono state effettuate delle analisi tramite lo strumento per la misura dell’ angolo di contatto descritto nel capitolo 2, utilizzando quattro liquidi (acqua, glicerina, formammide e diiodometano), applicando sei gocce per ciascun liquido. Per calcolare l’energia superficiale e la sua componente polare è stato impiegato il modello di Van Oss-Chaudury-Good.

Prima di iniziare la sperimentazione fattoriale sono state misurate le risposte su campioni non trattati, in modo tale da avere dei valori di riferimento per determinare in un secondo momento l’incremento di energia superficiale, componente polare e bagnabilità. Per il polipropilene si sono ottenuti valori di energia superficiale totale e sua componente polare rispettivamente di $39,75\text{ mJ/m}^2$ (i valori di letteratura variano tra $35-40\text{ mJ/m}^2$) e 0.76mJ/m^2 mentre la bagnabilità è pari a 89.9° .

L’obiettivo proposto è stato quello di massimizzare l’energia superficiale totale e la sua componente polare; altro obiettivo è stato quello di ridurre l’angolo di contatto dell’acqua massimizzando in tal modo la bagnabilità.

Al fine di avere un risultato affidabile, è stato realizzato un piano di attività sperimentale completo, considerando una singola prova sui punti estremi e sul punto centrale il quale è stato replicato 4 volte per effettuare uno studio relativo anche alla variabilità dei risultati.

Di seguito si riporta il piano sperimentale fattoriale effettuato:

	Standard Order	Run Order	Center Points	Block Number	A:distanza (mm)	B:tempo (sec)	C:velocità (rpm)	D:rapporto O/C
1	1	1	1	1	115	7	130	4
2	10	2	1	1	205	7	130	6
3	16	3	1	1	205	17	310	6
4	18	4	0	1	160	12	220	5
5	8	5	1	1	205	17	310	4
6	5	6	1	1	115	7	310	4
7	13	7	1	1	115	7	310	6
8	20	8	0	1	160	12	220	5
9	6	9	1	1	205	7	310	4
10	11	10	1	1	115	17	130	6
11	9	11	1	1	115	7	130	6
12	17	12	0	1	160	12	220	5
13	14	13	1	1	205	7	310	6
14	12	14	1	1	205	17	130	6
15	3	15	1	1	115	17	130	4
16	7	16	1	1	115	17	310	4
17	15	17	1	1	115	17	310	6
18	2	18	1	1	205	7	130	4
19	19	19	0	1	160	12	220	5
20	4	20	1	1	205	17	130	4

Tabella III-3

Si riportano a titolo di esempio in Figura III.29, due dei possibili cubi che rappresentano gli spazi di esistenza dei livelli dei fattori in funzione dell'energia superficiale totale.

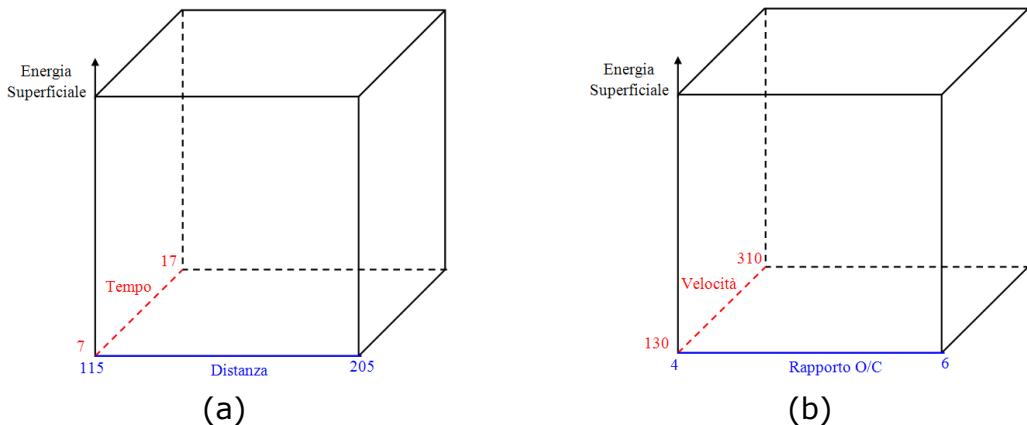


Figura III.29 due possibili paini factoriali (a) correlazione tra tempo e distanza (b) correlazione tra velocità e rapporto di miscela.

Le risposte relative a questo piano di attività sono riportate qui di seguito:

	Wtot	Wd	Wp	W+	W-	bagnabilità
2	43,84	38,75	5,08	1,14	5,69	91,11
3	40,98	40,29	0,69	1,31	0,09	89,21
4	39,39	39,09	0,87	0,05	3,6	88,13
5	39,54	37,18	2,36	0,76	1,82	84,84
6	38,89	38,02	0,86	0,08	2,38	92
7	39,6	34,76	4,85	0,52	11,35	82,94
8	47,39	37,51	9,88	1,71	14,39	82,63
9	40,08	37,71	2,38	2,11	0,67	84,15
10	42,49	37,26	5,23	1,05	6,51	90,35
11	55,66	41,99	13,67	3,73	12,51	86,96
12	45,4	40,29	5,14	0,69	9,6	82,67
13	40,56	40,14	0,42	0,05	1,05	94,29
14	38,76	37,63	1,13	0,09	3,35	90,17
15	39,45	38,81	0,65	0,08	1,27	90,35
16	43,61	37,97	5,64	0,7	11,35	81,89
17	41,93	39,32	2,61	0,17	10,21	79,05
18	40,13	36,44	3,69	0,47	7,21	87,1
19	48,86	42,48	6,4	1,45	7,08	87,86
20	37,96	37,06	0,89	0,11	1,09	94,2
	43,1	37,39	5,72	0,91	8,99	80,13

Tabella III-4 risposte della pianificazione fattoriale 2⁴

ANOVA Table						Regression Information							
Source of Variation	Degrees of Freedom	Sum of Squares [Partial]	Mean Squares [Partial]	F Ratio	P Value	Term	Effect	Coefficient	Standard Error	Low CI	High CI	T Value	P Value
Model	16	346,8833	21,6802			Intercept		43,0925	0,2824	41,8102	44,3748	152,5876	6,21E-07
Main Effects	4	109,5027	27,3757	21,4526	0,0152	A:distanza	-3,205	-1,6025	0,2824	-2,8848	-0,3202	-5,6743	0,0108
Effects Order 2	6	103,8363	17,306	13,5617	0,0281	B:tempo	-0,645	-0,3225	0,2824	-1,6048	0,9598	-1,142	0,3364
Effects Order 3	4	67,8453	16,9613	13,2915	0,0299	C:velocità	-4,04	-2,02	0,2824	-3,3023	-0,7377	-7,1527	0,0056
Effects Order 4	1	25,2004	25,2004	19,748	0,0212	D:rapporto O/C	0,605	0,3025	0,2824	-0,9798	1,5848	1,0711	0,3626
Curvature	1	40,4986	40,4986	31,7362	0,0111	AB	-1,92	-0,96	0,2824	-2,2423	0,3223	-3,3993	0,0425
Residual	3	3,8283	1,2761			AC	0,825	0,4125	0,2824	-0,8699	1,6948	1,4606	0,2402
Pure Error	3	3,8283	1,2761			AD	-4,295	-2,1475	0,2824	-3,4298	-0,8652	-7,6042	0,0047
Total	19	350,7116				BC	-1,33	-0,665	0,2824	-1,9473	0,6173	-2,3547	0,0999

(a)

(b)

Figura III.30 (a) analisi della varianza. (b) analisi di regressione.

Per quanto concerne l'**energia superficiale**, analizzando il valore R-Sq che rappresenta il rapporto tra la somma dei quadrati dei residui riferiti al valore calcolato dal modello di regressione e la somma dei quadrati dei residui riferiti al valore osservato, si ottiene un valore pari al 98,91 %. Ciò significa che il modello sviluppato tramite l'analisi della varianza presenta un fitting dei dati sperimentali sopra il 98%.

Dall'analisi della varianza (Figura III.30) emerge nella variazione della risposta che risultano significativi gli effetti principali e, come atteso, sono presenti effetti di curvature. Si sottolinea che con tale modello è possibile avere solo una stima qualitativa della presenza di curvature; per una analisi più dettagliata occorre effettuare un' analisi della superficie di risposta. Questi risultati sono stati ottenuti dall'analisi del P-Value che rappresenta la sensibilità della risposta alla variazione di un fattore. Questo parametro è collegato al livello di rischio “alfa” che nel caso in esame è stato fissato a 0,02 (molto stringente). Il livello di rischio definisce la significatività dei vari effetti (del primo ordine e di ordine superiore).

Dalla tabella relativa alle informazioni di regressione, si evince che i fattori significativi che influenzano l'energia superficiale totale sono la distanza, la velocità, il prodotto distanza-rapporto O/C e la presenza di curvature. Per visualizzare le correlazioni tra fattori e risposte, si riportano in Figura III.31, il grafico di Pareto, il grafico degli effetti principali, la matrice di interazione tra i fattori e il fitting tra i valori del modello e i valori reali.

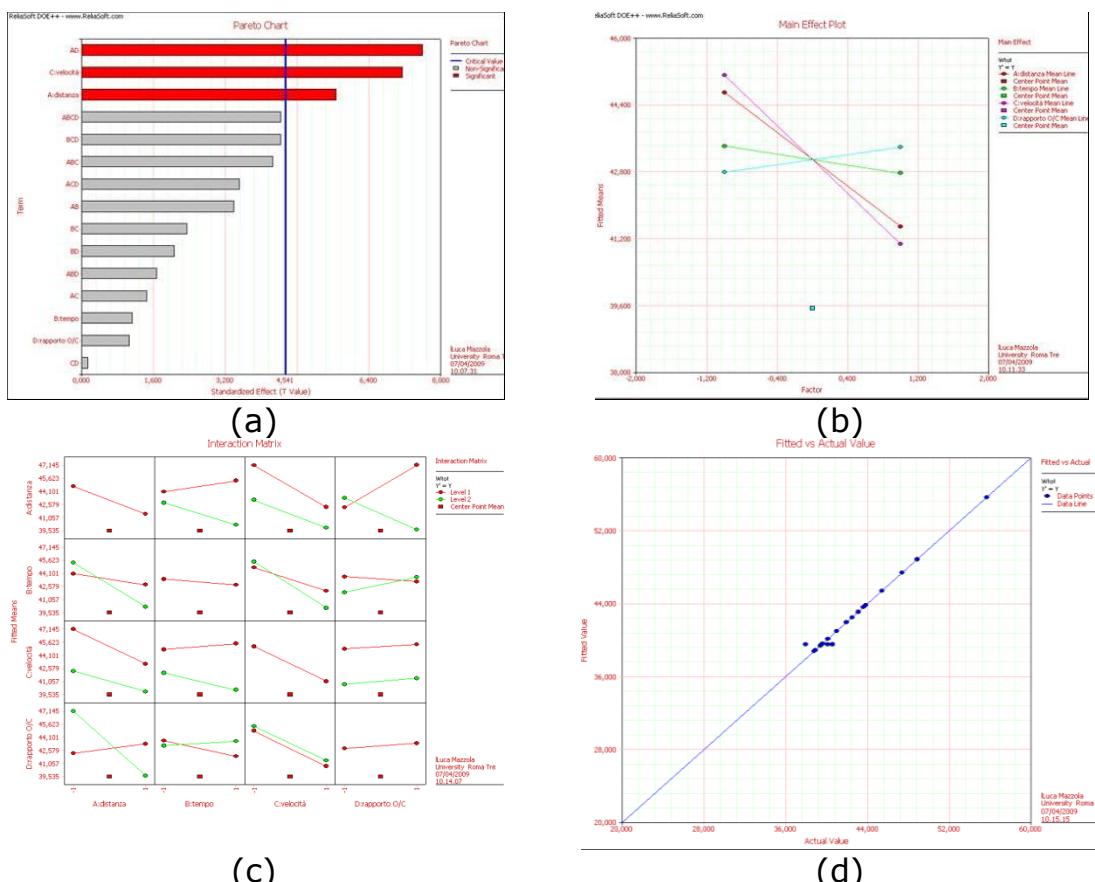


Figura III.31 (a) grafico di Pareto. (b) Effetti principali. (c) Matrice di interazione. (d) Confronto tra risposta osservata e risposta calcolata.

Per quanto concerne l'energia superficiale totale, si nota dal grafico di Pareto che gli effetti principali che influenzano questa proprietà del polimero sono effetti primari come la distanza e la velocità e, per quanto concerne quelli secondari, il prodotto distanza-rapporto O/C. Si nota inoltre che la demarcazione con gli altri fattori è delineata al di sotto del livello di rischio fissato di 0.02. Questo significa che è possibile esprimere con buona approssimazione il valore dell'energia superficiale totale dopo il trattamento di

flame solo in funzione di questi tre parametri. Dalla Figura III.31 (b) nella quale sono mostrati gli effetti principali, si nota una evidente dipendenza diretta dell'energia superficiale totale dalla distanza e dalla velocità; per quanto concerne tempo e rapporto O/C la dipendenza è meno marcata. Dalla matrice di interazione, in cui sono riportati gli effetti secondari (interazione tra due fattori), si nota che sussiste una marcata interazione tra tutti e quattro i parametri; questo mette in evidenza la complessità effettiva del fenomeno la cui analisi non può prescindere dall'analisi multivariata dei vari fattori. Infine, analizzando la Figura III.31 (d), si nota che i valori osservati fittano molto bene il modello sviluppato con il software di analisi. Si ricorda che tale modello presenta un accuratezza funzione del livello di rischio fissato dall'operatore.

Risultati analoghi sono stati ottenuti nel caso della **componente polare dell'energia superficiale**, per cui si è ritenuto non necessario riportarli in questo documento.

L'analisi della varianza e le relative informazioni sulla regressione, nel caso della **bagnabilità** sono mostrate di seguito, in modo analogo a quanto fatto in precedenza. Tuttavia in questo caso, considerando un livello di rischio pari a 0,1, non è stato possibile identificare alcun fattore significativo pertanto è stata effettuata l'analisi innalzando il livello di rischio a 0,3 (aumento della sensibilità). In merito a quanto detto in precedenza nei confronti del livello di rischio, è possibile intuire che ad un livello di rischio superiore corrisponde una accuratezza e affidabilità minore del modello.

ANOVA Table					
Source of Variation	Degrees of Freedom	Sum of Squares [Partial]	Mean Squares [Partial]	F Ratio	P Value
Model	16	294,6067	18,4129		
Main Effects	4	88,7725	22,1931	0,6986	0,642
Effects Order 2	6	92,6554	15,4426	0,4861	0,7925
Effects Order 3	4	81,6981	20,4245	0,6429	0,6686
Effects Order 4	1	3,4318	3,4318	0,108	0,764
Curvature	1	28,049	28,049	0,8829	0,4167
Residual	3	95,3046	31,7682		
Pure Error	3	95,3046	31,7682		
Total	19	389,9113			

(a)

Regression Information							
Term	Effect	Coefficient	Standard Error	Low CI	High CI	T Value	P Value
Intercept		86,4094	1,4091	84,6483	88,1704	61,3232	9,55E-06
A:distanza	4,2313	2,1156	1,4091	0,3546	3,8767	1,5014	0,2302
B:tempo	-1,4163	-0,7081	1,4091	-2,4692	1,0529	-0,5025	0,6499
C:velocità	0,2737	0,1369	1,4091	-1,6242	1,8979	0,0971	0,9287
D:rapporto O/C	1,4862	0,7451	1,4091	-1,0179	2,5042	0,5274	0,6344
AB	-0,3287	-0,1644	1,4091	-1,9254	1,5967	-0,1167	0,9145
AC	3,0012	1,5006	1,4091	-0,2604	3,2617	1,065	0,365
AD	0,3938	0,1969	1,4091	-1,5642	1,9579	0,1397	0,8977
BC	1,4638	0,7319	1,4091	-1,0292	2,4929	0,5194	0,6394
BD	3,3812	1,6906	1,4091	-0,0704	3,4517	1,1998	0,3163
CD	-0,5637	-0,2819	1,4091	-2,0429	1,4792	-0,2	0,8542
ABC	0,0862	0,0431	1,4091	-1,7179	1,8042	0,0306	0,9775
ABD	-2,0863	-1,0431	1,4091	-2,8042	0,7179	-0,7403	0,5128
ACD	-3,3413	-1,6706	1,4091	-3,4317	0,0904	-1,1856	0,3211
BCD	-2,2138	-1,1069	1,4091	-2,8679	0,6542	-0,7855	0,4895
ABCD	-0,9263	-0,4631	1,4091	-2,2242	1,2979	-0,3287	0,764
Curvature		2,9606	3,1508	-0,9772	6,8984	0,9396	0,4167

(b)

Figura III.32 (a) analisi della varianza. (b) analisi di regressione.

In questo caso il valore R-Sq è pari al 75.56%. Dall' analisi del P-Value e dalle tabelle sull'analisi della varianza e dalla tabella di regressione emerge l'effetto dovuto sia al fattore relativo alla distanza, sia a possibili curvature. In Figura III.33 si riportano a titolo di esempio il grafico di Pareto, il grafico degli effetti principali, la matrice di interazione e il fitting tra i valori del modello e i valori reali.

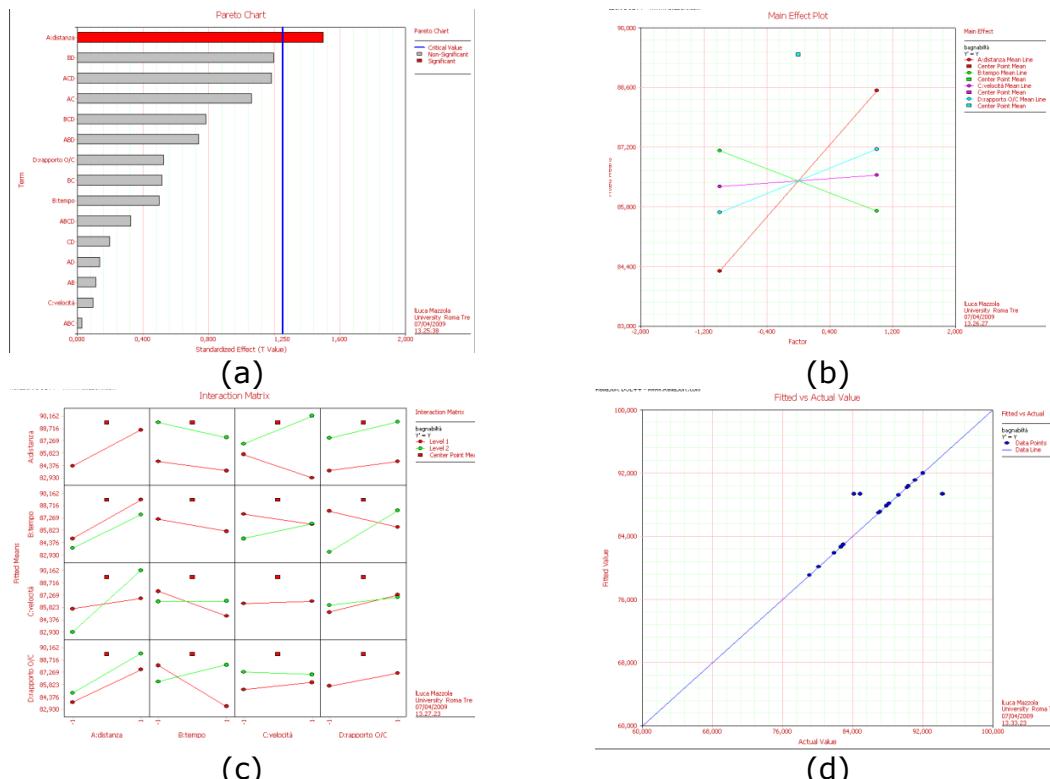


Figura III.33 (a) grafico di Pareto. (b) Effetti principali. (c) Matrice di interazione. (d) Confronto tra risposta osservata e risposta calcolata.

Per quanto concerne la bagnabilità dalla Figura III.33(a) (grafico di Pareto) si nota che l'effetto primario che influenza la proprietà superficiale del PC è principalmente la distanza. Questo significa che è possibile esprimere con buona approssimazione il valore della bagnabilità, dopo il trattamento di flame, solo in funzione di questo fattore (distanza). Dalla Figura III.33 (b), in cui sono mostrati gli effetti principali, si nota una netta dipendenza dalla distanza e meno forte dagli altri tre fattori. Dall'analisi della Figura III.33(c), relativa alla matrice di interazione, si nota che sussiste una marcata interazione tempo-rapporto O/C e una minore interazione tra velocità-rapporto O/C e velocità-distanza. Infine, analizzando la Figura III.33(d) si nota che i valori osservati fittano abbastanza bene con il modello sviluppato utilizzando il software di analisi ad

eccezione di un paio di valori che si discostano probabilmente a seguito di errori presenti nell'osservazione; tuttavia tali errori non influenzano l'attendibilità del modello grazie alla sua robustezza legata alla ripetizione delle osservazioni. In questo modo si svincola il modello da deviazioni non volute dovute a errori introdotti dall'operatore o dalle condizioni al contorno.

Dall'analisi della sperimentazione fattoriale a due livelli con punto centrale, è emerso che il fattore che più influenza le risposte prese in esame (W_{tot} , W_p e bagnabilità) è la *distanza*. Inoltre sono molto significativi per l'energia superficiale e la sua componente polare, anche gli effetti di interazioni del secondo ordine, relativo al prodotto dei seguenti fattori:

- distanza * rapporto O/C
- tempo * rapporto O/C
- distanza * tempo
- velocità * distanza

Dal modello è emersa qualitativamente anche la presenza di curvature significative per quanto concerne tutti gli indici prestazionali presi in esame. Tale risultato conferma i dati presenti in letteratura circa la non linearità delle risposte con i differenti fattori.

Sulla base di tali considerazioni, è evidente la necessità di utilizzare il metodo della superficie di risposta (RSM) per approfondire la correlazione tra fattori e risposte e quindi ottimizzare il modello di previsione.

Analisi delle superfici di risposta

L'analisi della superficie di risposta ha come obiettivo quello di studiare le curvature evidenziate nella fase precedente e ottimizzare le risposte. Dall'analisi della sperimentazione fattoriale a due livelli con punto centrale, è stato visto che nella determinazione delle risposte sono coinvolti tutti i fattori ad eccezione del tempo. Tuttavia si è ritenuto opportuno investigare nella RSM anche il fattore tempo, che è considerato importante dall'analisi bibliografica effettuata in precedenza. Sebbene tale

fattore non è presente nel modello come effetto primario, ciò non assicura che questo sia estraneo al fenomeno (come riscontrato negli effetti secondari di interazione).

L'analisi delle superfici di risposta è stata effettuata ampliando lo spazio di ricerca di tutti e 4 i fattori, considerando i punti stella (punti estremali che ampliano il campo di investigazione). In Figura III.34 è rappresentato l'ampliamento del campo di misura tramite i punti stella.

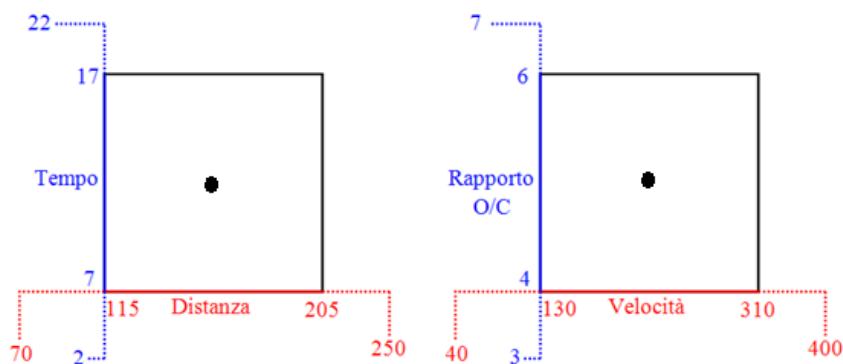


Figura III.34 due esempi di piano Central Composite Design per questa specifica sperimentazione.

Al fine di ottenere una accuratezza del modello, superiore a quella della fase di screening, si è ritenuto opportuno ripetere due volte le osservazioni relative ai punti laterali, mentre invece per indagare anche la ripetibilità delle stesse, l'osservazione relativa al punto centrale è stata ripetuta 7 volte. Di seguito è riportata la pianificazione degli esperimenti.

Nº prova	Distanza (mm)	Tempo (s)	Velocità (rpm)	Rapporto O/C	Wtot (mJ/m2)	Wp (mJ/m2)	Bagnabilità (°)
1	205	7	130	6	40,98	0,69	89,21
2	160	12	40	5	39,58	0,59	96,99
3	160	12	220	5	39,54	2,36	84,84
4	160	12	40	5	40,43	1,51	80,46
5	205	17	310	6	39,39	0,87	88,13
6	160	22	220	5	39,66	2,34	84,85
7	160	12	220	5	40,08	2,38	84,15
8	205	17	130	6	42,68	3,77	85,56
9	205	17	130	6	39,45	0,65	90,35
10	115	7	130	6	45,4	5,14	82,67
11	115	17	310	4	41,93	2,61	79,05
12	160	12	220	5	40,56	0,42	94,29
13	160	2	220	5	40,59	2,57	82,96

14	70	12	220	5	49,52	9,27	79,03
15	115	17	130	6	55,66	13,67	86,96
16	115	7	130	4	43,84	5,08	91,11
17	115	7	310	4	39,6	4,85	82,94
18	115	17	310	6	40,13	3,69	87,1
19	205	7	310	6	38,76	1,13	90,17
20	115	17	130	4	43,61	5,64	81,89
21	160	12	220	7	38,2	0,14	98,81
22	115	17	310	4	38,79	1,63	87,39
23	160	12	220	3	42,04	9,71	80,55
24	70	12	220	5	54,05	14,04	84,39
25	160	12	400	5	40,47	1,99	92,01
26	115	7	130	6	47,63	13,16	78,68
27	115	17	310	6	40,13	3,69	87,1
28	115	17	130	6	55,66	13,67	86,96
29	205	17	310	6	38,13	0,19	88,56
30	205	17	130	4	43,1	5,72	86,13
31	250	12	220	5	40,29	4,41	78,52
32	160	12	400	5	37,89	3,47	82,96
33	160	12	220	5	42,43	3,86	87,65
34	205	7	310	6	41,38	1,76	79,07
35	205	17	130	4	40,48	1,37	86,6
36	160	12	220	5	37,96	0,89	94,2
37	160	12	220	3	40,91	7,46	81,22
38	205	7	310	4	39	2,57	88,36
39	205	7	130	6	38,47	4,45	80,15
40	160	2	220	5	39,49	2,77	83,42
41	205	17	310	4	38,89	0,86	92
42	205	7	130	4	48,86	6,4	87,86
43	250	12	220	5	41,3	2,21	80,65
44	205	17	310	4	40,52	0,58	64,12
45	205	7	130	4	45,84	3,91	82,09
46	160	22	220	5	38,24	3,01	81,5
47	115	7	130	4	40,9	1,75	80,86
48	160	12	220	5	43,76	2,63	80,26
49	205	7	310	4	42,4	5,23	90,35
50	115	7	310	6	47,39	9,88	82,63
51	160	12	220	5	40,73	4,49	78,37
52	115	7	310	6	45,05	5,91	80,69
53	160	12	220	7	40,4	1,85	85,54
54	115	7	310	4	41,29	7,26	81,98
55	115	17	130	4	42,11	3,49	82,2

Tabella III-5

In Figura III.35 sono mostrate l'analisi della varianza e le informazioni relative alla regressione dell'**energia superficiale totale**.

ANOVA Table					
Source of Variation	Degrees of Freedom	Sum of Squares [Partial]	Mean Squares [Partial]	F Ratio	P Value
Model	14	618,7157	44,194		
Linear Effects	4	283,4851	70,8713	8,9254	3,00E-05
Interaction Effects	6	192,6847	32,1141	4,0444	0,0029
Quadratic Effects	4	142,5459	35,6365	4,488	0,0043
Residual	40	317,6159	7,9404		
Lack of Fit	10	232,1511	23,2151	8,149	3,41E-06
Pure Error	30	85,4648	2,8488		
Total	54	936,3316			

(a)

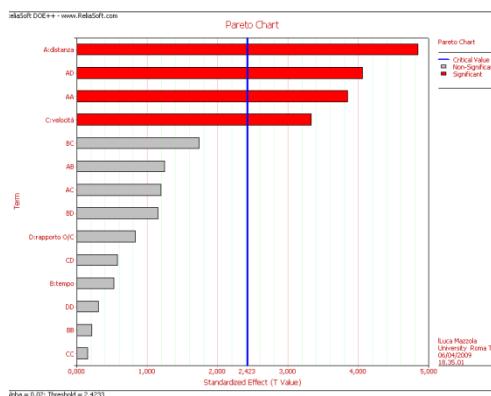
Regression Information							
Term	Coefficient	Standard Error	Low CI	High CI	T Value	P Value	
Intercept	40,7229	1,0651	38,142	43,3038	38,2354	0	
A:distanza	-1,974	0,4067	-2,9596	-0,9884	-4,8533	1,89E-05	
B:tempo	-0,2185	0,4067	-1,2041	0,7671	-0,5373	0,594	
C:velocità	-1,3581	0,4067	-2,3437	-0,3725	-3,3392	0,0018	
D:rapporto O/C	0,3423	0,4067	-0,6433	1,3279	0,8416	0,405	
AB	-0,6241	0,4981	-1,8312	0,583	-1,2528	0,2176	
AC	0,5972	0,4981	-0,6099	1,8043	1,1988	0,2376	
AD	-2,0259	0,4981	-3,233	-0,8188	-4,0671	0,0002	
BC	-0,8684	0,4981	-2,0755	0,3387	-1,7434	0,0889	
BD	0,5772	0,4981	-0,6299	1,7843	1,1587	0,2534	
CD	-0,2891	0,4981	-1,4962	0,918	-0,5803	0,565	
AA	1,607	0,4175	0,5954	2,6187	3,8494	0,0004	
BB	-0,0917	0,4175	-1,1034	0,92	-0,2197	0,8273	
CC	-0,0673	0,4175	-1,079	0,9443	-0,1613	0,8727	
DD	0,1314	0,4175	-0,8802	1,1431	0,3148	0,7546	

(b)

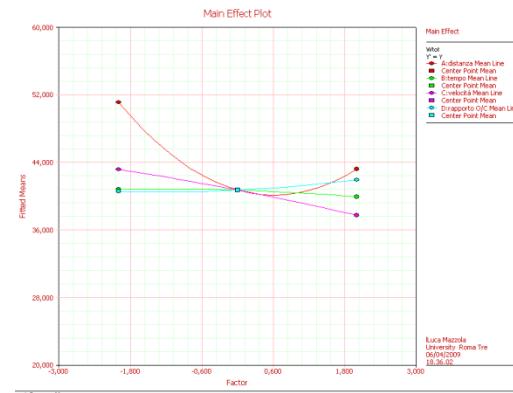
Figura III.35 (a) analisi della varianza. (b) analisi di regressione.

In questa seconda fase, l'affidabilità del modello è pari al 70%.

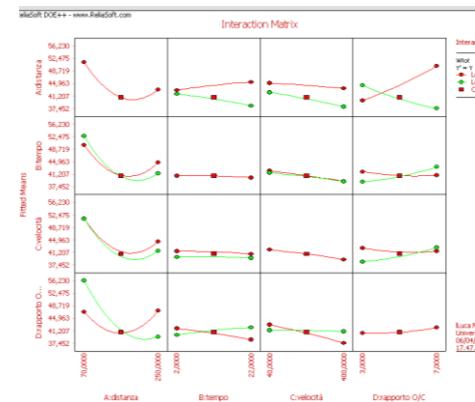
Dall'analisi della varianza, effettuata considerando un livello di rischio pari a 0.02, emerge che risultano significativi sia gli effetti lineari che quelli di interazione nonché quelli quadratici. In particolare dall'analisi di regressione è emerso che i fattori che influenzano l'energia superficiale totale sono la distanza sia lineare che quadratica, la velocità e il prodotto della distanza-rapporto O/C. Per interpretare meglio i risultati ottenuti si riportano in Figura III.36, il grafico di Pareto, il grafico degli effetti principali, la matrice di interazione e il fitting tra i valori del modello e i valori reali e alcune superfici di risposta più significative.



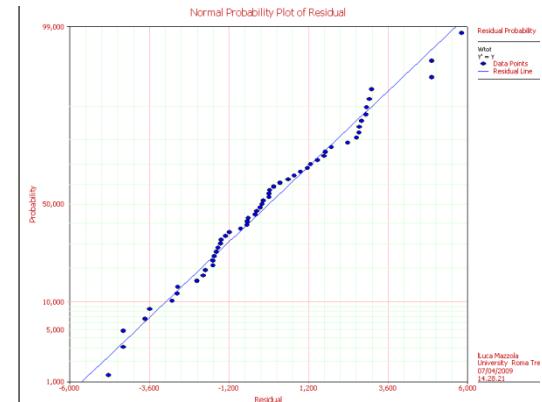
(a)



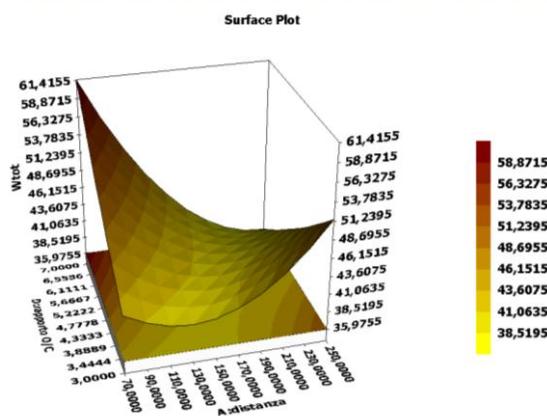
(b)



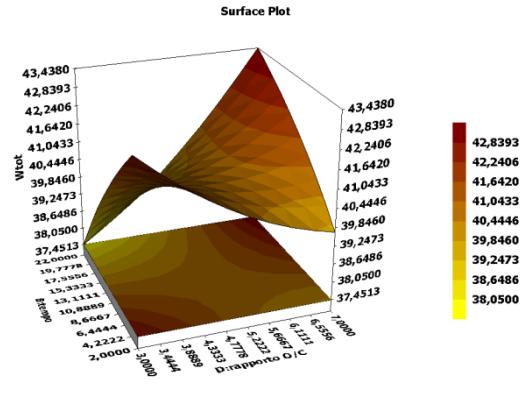
(c)



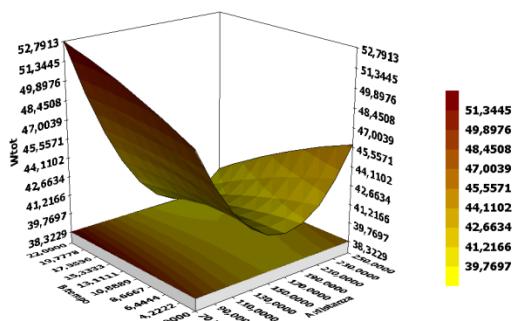
(d)



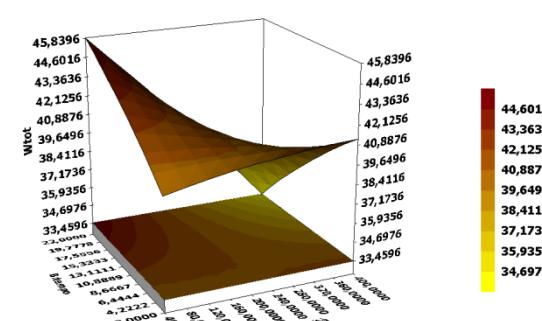
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura III.36 (a) grafico di Pareto. (b) Effetti principali. (c) Matrice di interazione. (d) Confronto tra risposta osservata e risposta calcolata. (e) RSM relativa a distanza e rapporto di miscela. (f) RSM relativa a rapporto di miscela e tempo. (g) RSM relativa a distanza e tempo. (h) RSM relativa a velocità e tempo.

Dal grafico di Pareto si evince che gli effetti principali che influenzano l'energia superficiale del polimero sono effetti primari quali la distanza e la velocità, ed effetti secondari quali il prodotto distanza-rapporto di miscela e distanza al quadrato.

Si nota inoltre che la distanza è il termine principale e rappresenta il fattore più rilevante tra i quattro che caratterizzano il trattamento. Dal grafico degli effetti principali si nota una particolare dipendenza dell'energia superficiale totale dalla distanza quadratica (effetto non lineare) e una dipendenza meno forte con le altre tre componenti presenti linearmente. Dalla tabella degli effetti secondari, si evidenzia che sussiste una marcata interazione tra tutti e quattro i parametri ed in particolare:

- Distanza-rapporto O/C;
- tempo-rapporto O/C;
- tempo-distanza;
- distanza-velocità;
- Velocità-rapporto O/C.

Dall'analisi dei residui (Figura III.36 (d)) si nota che i valori osservati fittano bene con il modello sviluppato anche se rispetto alla sperimentazione iniziale la differenza tra valore osservato e corrispettivo valore misurato con il modello era minore: il modello rimane sempre all'interno dell'intervallo di accettabilità.

Dai grafici delle superfici di risposta si evidenziano le curvature presenti nel comportamento dell'energia superficiale totale al variare dei quattro parametri di processo. In particolare in Figura III.36 (e) il valore massimo di energia superficiale è ottenuto con un rapporto di miscela massimo pari a 7 ed una distanza di 70 mm, tuttavia esiste un ulteriore massimo relativo ottenuto con un rapporto di miscela pari a 3 e ad una distanza di 250 mm. In aggiunta analizzando la superficie di risposta in Figura III.36 (f) si dimostra che il valore massimo di energia superficiale si ha per un rapporto di miscela pari a 7 ed un tempo pari a 22 secondi ed un altro massimo relativo si ottiene con un rapporto di miscela pari a 3 e un tempo di 2 secondi.

Nelle altre due superfici (Figura III.36 (g) e (h)) si ha il valore massimo per distanze e velocità piccole e tempi lunghi.

Si sottolinea che il modello statistico sviluppato è valido all'interno del range investigato. Si può concludere che per avere il massimo valore di energia superficiale è necessario avere un elevato rapporto di miscela (in eccesso di ossigeno), distanze e velocità piccole e tempi con valori intermedi o lunghi. I risultati ottenuti sono in accordo con l'impostazione dei parametri di processo presenti in letteratura.

L'analisi di regressione (Figura III.35 (b)) consente di realizzare un modello statistico della variazione di energia superficiale, tenendo conto solo i fattori significativi presi in considerazione dall'analisi appena svolta. L'equazione del modello è pertanto:

$$Y = 40.7229 - (1.974 * distance) - (1.3581 * speed) - (2.0259 * distance * \frac{o}{c} ratio) + (1.607 * distance^2) \quad \text{III.19}$$

Per quanto concerne i risultati riguardanti la **componente polare dell'energia superficiale**, l'analisi della varianza e le informazioni di regressione, sono mostrati di seguito.

ANOVA Table					
Source of Variation	Degrees of Freedom	Sum of Squares [Partial]	Mean Squares [Partial]	F Ratio	P Value
Model	14	438,5853	31,3275		
Linear Effects	4	210,2092	52,5523	8,2198	6,17E-05
Interaction Effects	6	130,8473	21,8079	3,411	0,0082
Quadratic Effects	4	97,5288	24,3822	3,8136	0,0102
Residual	40	255,7367	6,3934		
Lack of Fit	10	143,652	14,3652	3,8449	0,002
Pure Error	30	112,0847	3,7362		
Total	54	694,322			

(a)
(b)

Regression Information						
Term	Coefficient	Standard Error	Low CI	High CI	T Value	P Value
Intercept	2,4329	0,9557	0,117	4,7487	2,5457	0,0149
A:distanza	-1,0636	0,365	-2,85	-1,0812	-5,3859	3,44E-06
B:tempo	-0,3552	0,365	-1,2396	0,5292	-0,9733	0,3363
C:velocità	-0,6069	0,365	-1,4913	0,2775	-1,6629	0,1042
D:rapporto O/C	-0,1456	0,365	-1,03	0,7388	-0,399	0,692
AB	-0,2347	0,447	-1,3078	0,9585	-0,5027	0,6179
AC	-0,2597	0,447	-0,8235	1,3428	0,581	0,5645
AD	-1,4509	0,447	-3,6341	0,4678	-3,4698	0,0013
BC	-0,9959	0,447	-2,0791	0,0872	-2,2281	0,0316
BD	0,4134	0,447	-0,6667	1,4966	0,925	0,3605
CD	-0,6347	0,447	-1,7178	0,4485	-1,1199	0,1634
AA	1,2967	0,3746	0,389	2,2045	3,4616	0,0013
BB	-0,0942	0,3746	-0,8135	1,00	0,2516	0,8027
CC	-0,1014	0,3746	-1,0092	0,8064	-0,2707	0,788
DD	0,6236	0,3746	-0,2842	1,5314	1,6647	0,1038

Figura III.37 (a) analisi della varianza. (b) analisi di regressione.

Analizzando il valore di R-Sq, si dimostra che tale modello fitta con i dati sperimentali per un valore superiore al 63%.

Dall'analisi della varianza si evince che sono significativi gli effetti lineari, di interazione e quadratici, così come già visto nel caso dell'energia superficiale totale.

Dalla tabella relativa alle informazioni di regressione, si osserva che i fattori significativi che influenzano la componente polare sono la distanza, sia lineare che quadratica, e il prodotto distanza-rapporto O/C.

Si riportano in Figura III.38 i grafici di Pareto, la matrice di interazione, il fitting tra i valori ottenuti con il modello e i dati sperimentali e alcune superfici di risposta.

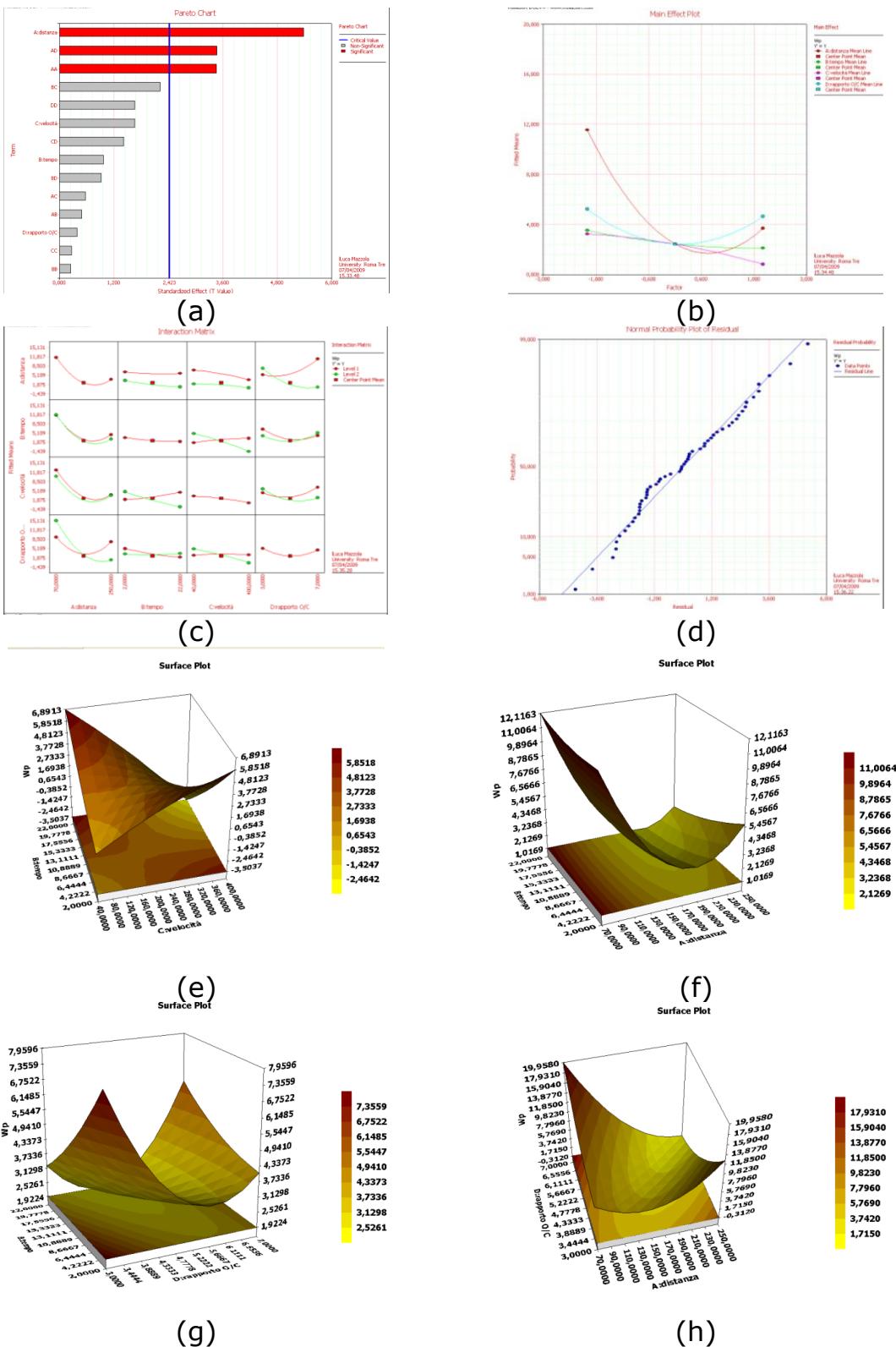


Figura III.38 (a) grafico di Pareto. (b) Effetti principali. (c) Matrice di interazione. (d) Confronto tra risposta osservata e risposta calcolata. (e) RSM relativa a velocità e tempo. (f) RSM relativa a tempo e distanza. (g) RSM relativa a tempo e rapporto di miscela. (h) RSM relativa a distanza e rapporto di miscela.

Il grafico di Pareto mostra che gli effetti principali che influenzano la risposta sono effetti primari, quali la distanza, ed effetti secondari, quali il prodotto distanza-rapporto O/C e la distanza al quadrato. Si nota inoltre che la distanza è il fattore predominante ed anche in questa seconda analisi risulta essere il più rilevante tra i quattro che caratterizzano il trattamento.

Dalla tabella in cui sono mostrati gli effetti principali si nota una netta dipendenza della risposta dalla distanza nella sua forma non lineare (quadratica) e meno forte dagli altri tre fattori presenti linearmente.

Dall'analisi della tabella degli effetti secondari, cioè di interazione tra due fattori, si nota che sussiste una marcata interazione tra:

- distanza-rapporto O/C
- tempo-rapporto O/C
- velocità-rapporto O/C
- tempo-velocità

Per quanto riguarda le superfici di risposta, esse mettono in evidenza quantitativamente le curvature investigate nella prima fase di sperimentazione fattoriale con il modello 2^4 full factorial modificato. Si nota come anche in questo caso il massimo valore della componente polare dell'energia superficiale totale si ha per un elevato rapporto di miscela e piccole distanze (Figura III.38 (e)). Per quanto concerne l'interazione tra velocità e tempo, dalla Figura III.38 (e) si notano due massimi relativi tali che, per avere elevati valori della componente polare dell'energia superficiale, è necessario effettuare il trattamento con tempi elevati e basse velocità (configurazione migliore) oppure tempi contenuti e velocità elevate. Valori minimi della risposta si hanno nel caso di tempi e velocità troppo bassi o troppo alti, per entrambe i fattori.

Anche in questo caso è possibile descrivere l'andamento della componente polare dell'energia superficiale mediante un'equazione con i fattori più significativi che influenzano tale parametro:

$$Y = 2.4329 - (1.9656 * distance) - \left(1.5509 * distance * \frac{O}{C} ratio \right) + (1.2967 * distance^2)$$

III.20

Infine per l'incremento della **bagnabilità**, l'analisi della varianza e le informazioni relative alla regressione sono riassunte di seguito.

ANOVA Table					
Source of Variation	Degrees of Freedom	Sum of Squares [Partial]	Mean Squares [Partial]	F Ratio	P Value
Model	14	413,7033	29,5502		
Linear Effects	4	101,3178	25,3295	0,7786	0,5457
Interaction Effects	6	161,9848	26,9975	0,8299	0,5539
Quadratic Effects	4	150,4006	37,6002	1,1559	0,3447
Residual	40	1301,211	32,5303		
Lack of Fit	10	159,5862	15,9586	0,4194	0,926
Pure Error	30	1141,6248	38,0542		
Total	54	1714,9143			

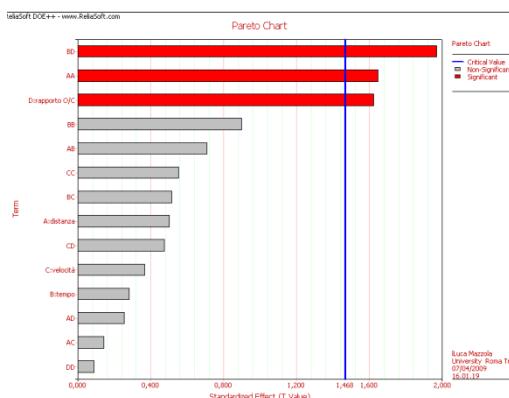
(a)

Regression Information						
Term	Coefficient	Standard Error	Low CI	High CI	T Value	P Value
Intercept	86,2514	2,1557	83,0874	89,4154	40,0103	0
A:distanza	0,4167	0,8232	-0,7916	1,6249	0,5061	0,6155
B:tempo	0,2337	0,8232	-0,9745	1,442	0,2839	0,7779
C:velocità	-0,3042	0,8232	-1,5124	0,9041	-0,3695	0,7137
D:rapporto O/C	1,3379	0,8232	0,1296	2,5462	1,6252	0,112
AB	-0,7156	1,0083	-2,1955	0,7642	-0,7098	0,482
AC	-0,1481	1,0083	-1,628	1,3317	-0,1469	0,8839
AD	0,26	1,0083	-1,2198	1,7396	0,2579	0,7978
BC	-0,5237	1,0083	-2,0036	0,9561	-0,5195	0,6063
BD	1,9681	1,0083	0,5083	3,468	1,9719	0,0556
CD	0,4831	1,0083	-0,9967	1,963	0,4792	0,6344
AA	-1,3947	0,845	-2,635	-0,1545	-1,6506	0,1067
BB	-0,761	0,845	-2,0012	0,4792	-0,9006	0,3732
CC	0,4696	0,845	-0,7706	1,7099	0,5558	0,5814
DD	0,0759	0,845	1,1643	1,3161	0,0898	0,9289

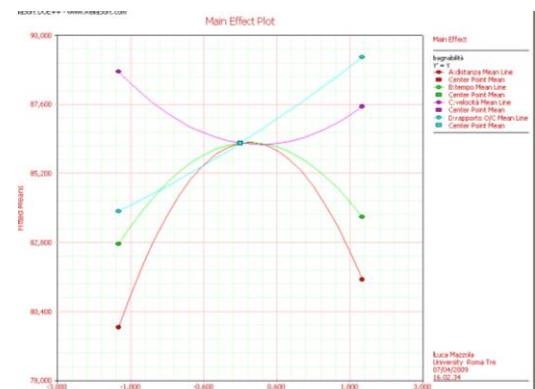
(b)

Figura III.39 (a) analisi della varianza. (b) analisi di regressione.

Dalla tabella relativa alle informazioni di regressione, si evince che i fattori significativi sono il rapporto O/C, il prodotto tempo-rapporto O/C e distanza quadratica. Anche per questa risposta si riportano il grafico di Pareto, il grafico degli effetti principali, la matrice di interazione e il fitting tra i valori del modello e i valori reali e l'analisi di alcune superfici di risposta più significative.



(a)



(b)

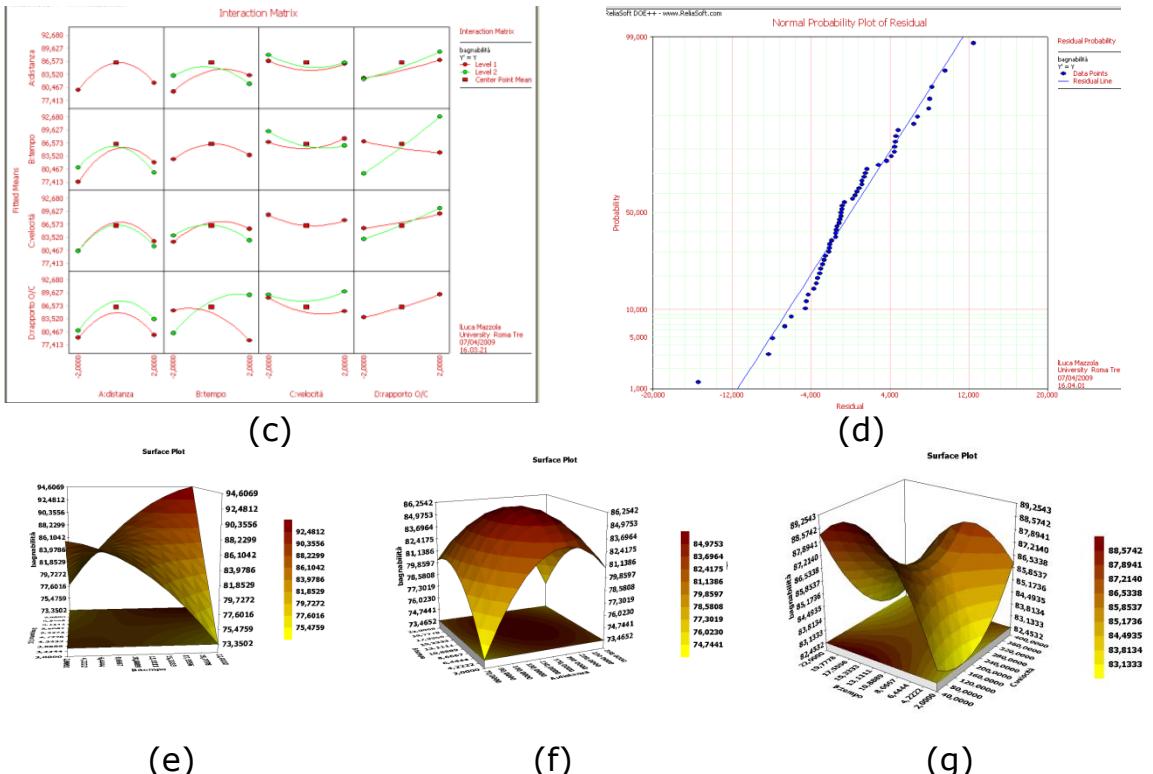


Figura III.40 (a) grafico di Pareto. (b) Effetti principali. (c) Matrice di interazione. (d) Confronto tra risposta osservata e risposta calcolata. (e) RSM relativa a tempo e rapporto di miscela. (f) RSM relativa a tempo e velocità. (g) RSM relativa a tempo e velocità.

In questo caso le superfici di risposta mostrano che la massimizzazione della risposta si ha per rapporto O/C elevati (Figura III.40 (e)). Per quanto concerne il tempo e la velocità devono avere valori bassi (Figura III.40 (f)).

In questo caso il modello previsionale statistico sarà descritto dalla seguente equazione:

$$Y = 8602514 + \left(1.3379 * \frac{O}{C} ratio \right) + \left(1.9881 * time * \frac{O}{C} ratio \right) - (1.3947 * distance^2) \quad III.21$$

Attraverso l'analisi delle superfici di risposta, è stato quindi possibile ottenere un modello statistico previsionale dell'effetto del trattamento di fiamma al variare dei parametri di processo. In tal modo è stata effettuata una vera e propria caratterizzazione del processo nel range di investigazione. Tuttavia prima della fase di ottimizzazione, è necessario fare alcune considerazioni relative ai risultati ottenuti. Infatti i modelli sviluppati sono modelli statistici e sono ottenuti sulla base di determinate analisi dei risultati di differenti test

opportunamente selezionati tramite una programmazione sperimentale. Di conseguenza, i modelli ottenuti non tengono conto dei limiti fisici e tecnologici del trattamento. In particolare per ottenere una fiamma ossidante e quindi una fiamma ricca di gruppi funzionali carbonili, carbossili e idrossili, il valore del rapporto O/C dovrebbe essere alto. Ciò è confermato dalla letteratura, infatti campioni attivati con fiamma ossidante hanno un elevato incremento di energia superficiale a seguito proprio dell’impiantazione di gruppi reattivi sulla superficie del campione.

In aggiunta la distanza mostra un limite fisico nel trattamento, infatti, se essa ha un valore di 250 mm, la fiamma è molto distante dal campione, di conseguenza la superficie del polimero non è influenzata da essa e dai prodotti di combustione. D’altro canto, se la distanza è troppo piccola (50mm) la superficie del polimero è soggetta ad elevato calore che comporta la degradazione delle catene polimeriche non solo in superficie ma anche all’interno del provino.

Anche gli altri due fattori, tempo e velocità, sono vincolati a limiti fisici, in particolare rispetto alla loro correlazione con altri fattori (rapporto di miscela e distanza).

Prendendo in considerazione questi limiti fisici, si ottiene di conseguenza una riduzione dell’area investigata in precedenza; pertanto le equazioni che modellano il fenomeno (III.19, III.20 e III.21) unite alle considerazioni appena affrontate consentono di ottenere un modello empirico-statistico previsionale.

Ottimizzazione

Realizzato il modello statistico previsionale, l’ultima fase è stata quella di identificare il valore massimo di tutte e tre le risposte (energia superficiale totale, sua componente polare e bagnabilità) identificando i valori ottimali (livelli dei fattori) dei parametri di processo.

Prima di procedere all’ottimizzazione, sono state analizzate le superfici di risposta dell’energia superficiale. Da tale analisi si è evidenziato che per tutte le possibili combinazioni, il valore massimo di energia superficiale si ottiene con il massimo valore del rapporto di miscela. Pertanto, come riportato in Figura III.41, si possono estrapolare dalle superfici di risposta, le curve con il massimo valore del rapporto O/C.

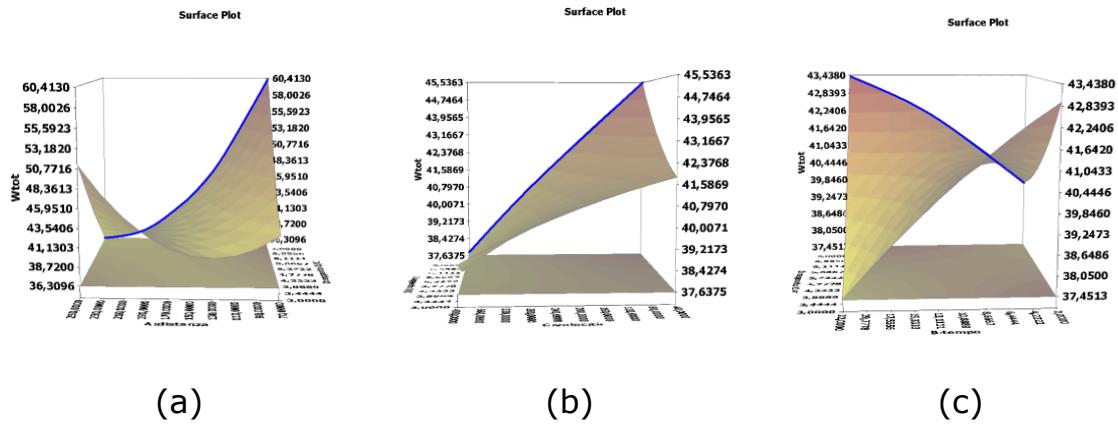


Figura III.41 (a) curve estrapolate per rapporto di miscela pari a 7. (a) energia superficiale totale in funzione della distanza. (b) energia superficiale totale in funzione della velocità. (c) energia superficiale totale in funzione del tempo.

Si osserva come l'energia superficiale in funzione della distanza ha un andamento parabolico, mentre in funzione della velocità e del tempo ha un andamento quasi lineare. In particolare si dimostra che l'incremento di energia superficiale è direttamente proporzionale alla distanza e alla velocità, e inversamente proporzionale al tempo.

Attraverso questa analisi è possibile identificare l'effetto dei singoli fattori, mentre una loro interazione è difficile da determinare. Per risolvere tale problema è possibile utilizzare il modello empirico-statistico restringendo la ricerca del risultato ottimo nell'intorno del massimo, valutando la robustezza del risultato tramite una perturbazione dalla soluzione ottimale.

In questa fase sono stati impostati i limiti inferiori di energia superficiale, componente polare e bagnabilità, ottenuti durante le prove sperimentali effettuate nella seconda fase dell'analisi di superfici di risposta. Tali valori sono stati imposti come valori da superare ed ottimizzare. Inoltre per ciascuno delle tre risposte, è stato fornito il peso o livello di importanza delle tre risposte. In particolare per ciascuna risposta si definisce a quale livello si vuol arrivare a convergenza con il risultato ottimale (Tabella III-6).

Risposta	Obiettivo	Limite inferiore	Target	Limite superiore	Peso
Wtot	Massimizzare	55.66	65	-	10
Wpol	Massimizzare	13.67	15	-	9
Bagnabilità	Minimizzare	-	75	89.96	4

Tabella III-6

Successivamente sono stati impostati i range di utilizzo dei quattro fattori. In particolare sono stati esaminati gli stessi range dei fattori utilizzati nell'analisi delle superfici di risposta eccetto nel caso della distanza, il cui range è stato ridotto. Infatti, sebbene siano state effettuate prove tra 50 e 250 mm, non tutta l'area di ricerca è attuabile; infatti per valori compresi tra 50 e 70 mm si verifica la rottura delle catene principali del polimero all'interno del campione e sulla superficie con conseguente degrado del polimero stesso. Al contrario per valori superiori ai 200 mm non si hanno apprezzabili differenze delle tre risposte poiché, essendo la fiamma troppo distante, non si verifica la pulizia superficiale del campione e l'attivazione tramite impiantazione di gruppi funzionali. Per questo motivo è stato preso in considerazione un range per la distanza tra 60mm e 150 mm.

Fattori	Limite inferiore	Limite superiore
Distanza	60	150
Tempo	2	22
Velocità	40	400
Rapporto O/C	3	7

Tabella III-7

Sulla base di queste impostazioni (restrizioni delle risposte e dei parametri di processo) sono state analizzate, mediante il modello statistico previsionale sviluppato in precedenza, le condizioni sperimentali che consentono di ottenere le risposte desiderate.

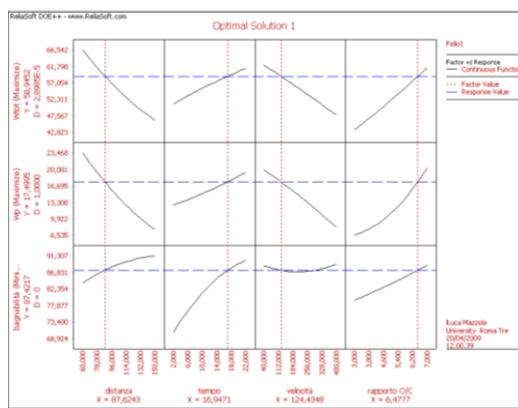


Figura III.42 Ottimizzazione dei parametri di processo per massimizzare l'energia superficiale totale e la bagnabilità.

Secondo questa analisi, i valori dei parametri per i quali il modello massimizza la funzione obiettivo e i conseguenti valori attesi delle risposte sono mostrati in Tabella III-8 e III-9.

Parametri di Processo			
Distanza (mm)	88	Velocità (rpm)	125
Tempo (s)	17	Rapporto O/C	6.5

Tabella III-8

Valori delle Risposte	
Attese	
W_{tot} (mJ/m ²)	58.9
W_p (mJ/m ²)	17.5
Bagnabilità (°)	87.4

Tabella III-9

Al fine di valutare l'attendibilità di questo modello e dell'ottimizzazione ottenuta, sono state effettuate quattro osservazioni sperimentali di energia superficiale, componente polare e bagnabilità, utilizzando i parametri ottimizzati. Tali test sono stati condotti in particolare per valutare la robustezza del modello e quindi la ripetibilità dei risultati.

Nella Tabella III.10 sono riportati i risultati ottenuti.

Valori delle risposte attese dal modello			
	W_{tot}	W_{pol}	Bagnabilità
	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]	[°]
	58,94	17,5	87,4
Valori ottenuti dalle osservazioni			
Osservazioni	W_{tot}	W_{pol}	Bagnabilità
	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]	[°]
1	58,11	16,88	79,56
2	57,56	16,26	81,23
3	59,56	19,08	79,91
4	57,4	17,98	80,67
Valor Medio	58,16	17,55	80,34

Tabella III-10

Dalla tabella si evidenzia la ottima correlazione tra i risultati sperimentali e quelli previsionali ottenuti con il modello ($W_{tot} = 58,16 \text{ mJ/m}^2$ e $W_p = 17,55 \text{ mJ/m}^2$), in particolare si ha un errore inferiore all' 1,3% sull'energia superficiale totale, pari a 0.3% sulla sua componente polare e dell' 8% sulla bagnabilità.

In conclusione attraverso una completa caratterizzazione del processo di Flame treatment, è stato possibile sviluppare un modello empirico-statistico per predire, in base ai valori dei parametri di processo, l'energia superficiale, la sua componente polare e la bagnabilità.

Dall'analisi delle superfici di risposta è stato riscontrato che il legame tra risposte ottenute e valori assunti dei parametri di processo è estremamente concorde con i trend mostrati in letteratura. Inoltre l'ottimizzazione svolta, ha permesso di massimizzare l'efficacia del trattamento di fiamma, consentendo di ottenere incrementi delle risposte ben superiori a quelli riscontrati in letteratura.

In riferimento ai campioni di Polipropilene (tabella III.11), l'incremento percentuale ottenuto per l'energia superficiale totale del campione non trattato e lo stesso materiale trattato con i parametri ottimizzati è circa il 32%.

Per quanto concerne la componente polare dell'energia superficiale, essa aumenta di due ordini di grandezza rispetto al campione non trattato. Questo incremento significativo nella componente polare ha come conseguenza il raggiungimento di eccellenti proprietà adesive dei materiali plastici trattati, tali da poterli impiegare in modo competitivo da un punto di vista industriale, mediante l'applicazione di coatings o vernici. Infine la bagnabilità è incrementata del 13% del campione trattato rispetto a quello non attivato.

	W_{tot} [mJ/m²]	W_{pol} [mJ/m²]	Wattability [°]
Non trattato	39.75	0.76	89.9
Valore previsto	58,9	17,5	87,4
Valore osservato	58,16	17,55	80,34

Tabella III-11

III.3 Caratterizzazione chimica, morfologica, microstrutturale e compositiva dello superficie polimerica ossidata tramite flame treatment

La superficie attivata tramite processo di Flame treatment con i parametri ottimizzati è stata caratterizzata, insieme con la superficie di un campione non trattato, al fine di individuarne le differenze morfologiche microstrutturali e chimiche a seguito del trattamento di attivazione.

III.3.1 Analisi chimica tramite spettroscopia photoelettronica raggi X

Descrizione della tecnica

L' X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) è uno strumento di analisi basato sulla spettroscopia che consente di ottenere informazioni riguardo la composizione e la struttura degli strati superficiali di un corpo solido (tutti gli elementi possono essere analizzati, tranne l'Idrogeno, H, ed Elio, He).

Il campione da analizzare viene colpito da un fascio di raggi X, come mostrato in Figura III.43.

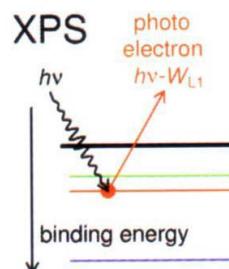


Figura III.43 Principio fisico dell'XPS.

I fotoni, che hanno una determinata energia $h\nu$, possono essere assorbiti dal materiale causando l'emissione di un elettrone con energia cinetica $h\nu - E_B$ legata alla *binding energy* degli atomi e all'energia della radiazione incidente. La *binding energy* è caratteristica di ogni elemento, ma effetti dovuti ai legami chimici possono alterare le energie dei livelli di *core* in maniera inversamente proporzionale alla loro vicinanza al

nucleo, inducendo dei *chemical shifts* in alcuni elettroni. La risoluzione e la determinazione dei *chemical shifts* rendono l' XPS una tecnica in grado di fornire informazioni sulla natura dei legami chimici e degli stati di valenza dei singoli elementi presenti all'interno del materiale.

L'energia dei fotoelettroni emessi è data dalla seguente relazione:

$$E_k = h\nu - E_B - \varphi$$

III.22

Dove:

- $h\nu$: energia dei fotoni X incidenti;
- E_k : energia cinetica dei fotoelettroni emessi (misurato sperimentalmente);
- E_B : energia di legame tipica del livello energetico da cui l'elettrone è emesso;
- φ : parametro che dipende dallo spettrometro e dal campione analizzato;

Pertanto l'energia dell'elettrone emesso, è pari a quella della radiazione incidente, sottratta dell'energia necessaria ad estrarre dal livello energetico e di un fattore legato sia al materiale sia al rendimento dello strumento di misura.

Considerando che l'emissione di fotoelettroni si verifica con una determinata probabilità a tutti i livelli di energia dell'elemento in esame, quello che si ottiene è uno spettro caratterizzato da una serie di picchi corrispondenti alla emissione di elettroni dai vari livelli. Ciò permette una identificazione univoca dell'elemento in esame, poiché la distribuzione in frequenza e l'intensità relativa dei picchi sono noti.

In aggiunta a ciò, la ionizzazione per i livelli p, d, o f, porta alla formazione di picchi gemelli (doppietto) conseguenti alla emissione di due differenti stati j (cioè elettroni dello stesso livello energetico, ma spin opposto). In molti casi la differenza di energia tra i due picchi gemelli (equivalente alla differenza di energia di spin dei due elettroni dello stesso livello) è caratteristica dell'elemento in un particolare stato di ossidazione.

La dipendenza del valore di E_B dallo stato di ossidazione e/o da configurazioni elettroniche locali del materiale risulta essere la caratteristica di maggiore importanza di questa tecnica.

Queste variazioni in E_B possono essere correlate a variazioni di tipo chimico nel materiale conseguenti a diversi fattori:

- composti e ioni contenenti atomi non-equivalenti dello stesso elemento, come N_2O , S_2O_{3-2} e $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$;
- materiali solidi contenenti atomi a differente stato di ossidazione presenti in posizioni non-equivalenti del reticolo cristallino. L'esempio più conosciuto è lo stato di ossidazione misto di ossidi metallici, come ad esempio la magnetite Fe_3O_4 (Fe^{2+} - Fe^{3+}), il KCr_3O_8 (Cr^{3+} - Cr^{6+}) ed il Pb_3O_4 (Pb^{2+} - Pb^{4+});
- variazioni nella energia di legame dei livelli in un elemento quando è presente in diversi composti (es. MoO_0 , MoS_2 e MoO_3).

In aggiunta alla possibilità di distinguere atomi dello stesso elemento non-equivalenti, l'intensità relativa dei picchi consente una misura diretta della stechiometria.

La radiazione X comunemente usata per misure XPS è la Mg K α (1253,6 eV) e la Al K α (1486,6 eV).

Le profondità di interazione tipiche vanno dai 0,5 ai 5 nm.

Sorgenti ad energia superiore sono utilizzate nel caso si richieda una maggiore profondità di penetrazione della sonda.

A causa della estrema sensibilità di tale strumento di indagine, la contaminazione superficiale del campione deve essere ridotta al minimo: per tale motivo è necessario effettuare la misura in ambiente di alto vuoto (10^{-9} torr) in modo da garantire la totale pulizia superficiale.

Un diagramma schematico di uno spettrometro XPS è mostrato nella seguente figura:

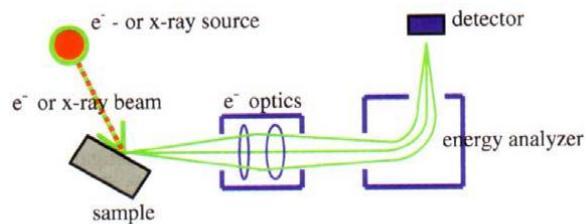


Figura III.44 Schema di funzionamento dell'XPS.

Risultati della tecnica XPS sulla superficie attivata tramite flame treatment

Sono stati analizzati gli spettri di fotoemissione degli stati di core C1s e O1s utilizzando come radiazione incidente (sorgente) la Mg $\kappa\alpha$, Pass Energy = 25 eV, step 0.1 eV. Per l'analisi qualitativa ci si riferisce ai valori di BE del C1s, O1s riportati nel NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 [<http://srdata.nist.gov/xps/>].

I due campioni (tal quale e attivato) hanno mostrato tutti segnali strutturati, indicativi di diversi stati chimici dell'elemento in esame.

I risultati sui due campioni hanno dimostrato, che si è avuto un aumento dei gruppi funzionali C-O e la presenza di nuovi gruppi funzionali sia carbossilici che carbonilici.

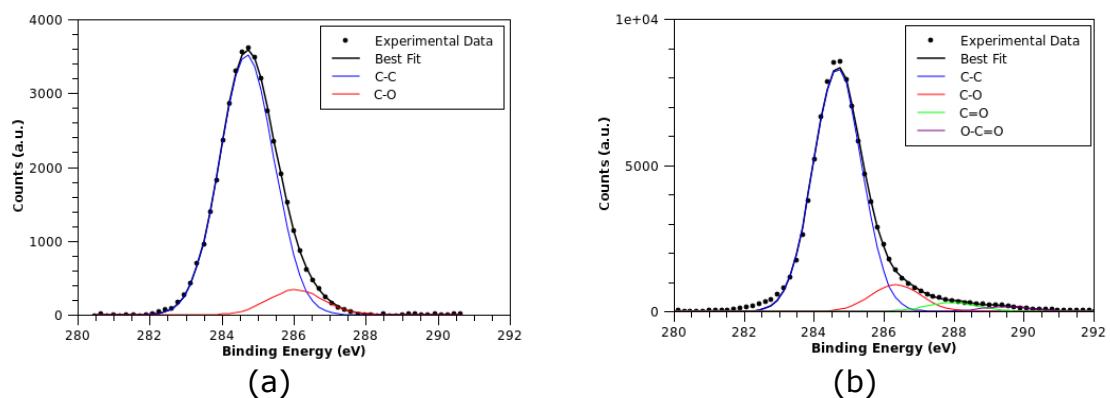


Figura III.45 Deconvoluzione degli spettri del C1S relativi al campione non trattato (a) e campione ottimizzato (b).

Nel campione attivato si sono evidenziati tre picchi ad alta energia di legame (BE); ciò denota un incremento dell'intensità della componente a 286.5 eV rispetto alla componente principale. Tale risultato ha mostrato un incremento di gruppi carbonio-ossigeno uniti tramite singolo legame (gruppi alcool o eteri). In aggiunta nel campione trattato erano presenti due nuove componenti ad alta energia di legame; in particolare a 287.97 BE sono stati riscontrati gruppi carbonio-ossigeno uniti tramite doppio legame (gruppi carbonili C=O) e a 289.52 BE gruppi carbossilici O-C=O. Nella tabella III.12 sono riportati i risultati semiquantitativi degli incrementi dei gruppi funzionali contenenti ossigeno.

SAMPLE	SIGNAL	BE(eV)	ASSIGNMENT	%
non trattato	C1s	284,7	C-C	91,2
		286,05	C-O	8,8
trattato	C1s	284,7	C-C	77,5
		286,34	C-O	14,9
		287,97	C=O	5
		289,52	O-C=O	2,6

Tabella III-12

L'analisi XPS ha confermato le misure di angolo di contatto nelle quali si evince un aumento di due ordini di grandezza della componente polare dell'energia superficiale. È stato dimostrato che ciò è dovuto all'incremento di gruppi funzionali polari sulla superficie. È stato dimostrato in letteratura [37-49] che i gruppi funzionali polari influenzano in modo significativo il cambiamento dell'energia superficiale. In particolare il legame C=O che ha il più grande momento di dipolo (2.3-2.7 D) è il responsabile dell'incremento maggiore della componente polare dell'energia superficiale.

Attraverso l'ottimizzazione dei parametri di processo è stato possibile ottenere un incremento superiore al 14% della concentrazione di gruppi funzionali sulla superficie, rispetto ai risultati XPS presenti in letteratura.

III.3.2 Analisi morfologica, microstrutturale e compositiva tramite Focused Ion Beam

Descrizione della tecnica

I microscopi a fascio ionico focalizzato (FIB) operano in numerose modalità e forniscono informazioni, sia direttamente che indirettamente, attraverso diversi approcci. Ovvero, possono essere utilizzati per la preparazione e la osservazione diretta di cross-section strutturali, la preparazione di provini per il microscopio a trasmissione di elettroni (TEM) e per sonde atomiche (AP), la generazione di informazioni microstrutturali in tre dimensioni e la nanofabbricazione di dispositivi e prototipi.

Nei sistemi DB-FIB sono presenti due colonne: la colonna elettronica per effettuare imaging, tramite l'acquisizione di segnali indotti dagli elettroni sia secondari che retrodiffusi e raggi X caratteristici e da una colonna ionica per effettuare prevalentemente micro e nanomachining.

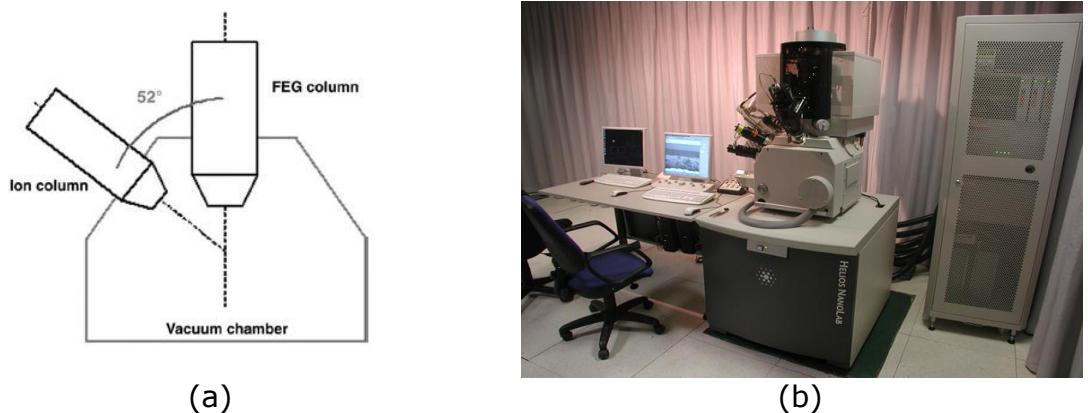


Figura III.46 (a) schema del layout del FIB Dual Beam. (b) immagine dello strumento.

Uno schema del layout delle colonne di un sistema dual beam è mostrato nella Figura III.46. La colonna elettronica è montata in posizione verticale sulla camera del vuoto, mentre la colonna ionica è posizionata con un angolo di 52° rispetto a quella elettronica. In questo modo, sia il fascio elettronico che quello ionico possono essere coincidenti sulla stessa regione del campione supponendo che la area di interesse sia su un piano

eucentrico. La colonna FIB nel sistema dual beam offre una risoluzione di immagine di circa 10 nanometri. Tuttavia gli ioni Ga^+ si impiantano sulla superficie e ne aumentano la condutività elettronica. L'impatto di ioni Ga^+ danneggia la superficie per sputtering, alterando pertanto la morfologia superficiale.

Dalla colonna elettronica è possibile ricavare una più alta risoluzione per le immagini, se è utilizzata una sorgente ad emissione di campo. In questa disposizione è abbastanza diretto osservare *in situ* le cross-section.

La focalizzazione di entrambi i fasci (ionico ed elettronico) avviene mediante lenti elettroniche e magnetiche.

L'utilizzo di due colonne insieme, permette la generazione di visualizzazioni 3D della microstruttura dei materiali in maniera relativamente semplice. Inoltre è comune dotare questi strumenti con sonde EDS (Energy dispersive X-ray spectrometers, EDS) e sistemi di diffrazione di elettroni retrodiffusi per realizzare studi chimici e cristallografici.

Tipicamente la colonna FIB contiene numerosi accessori, che aumentano la flessibilità dello strumento. Questi includono accessori per la deposizione (di metalli o isolanti), per etching gas-assisted e per neutralizzazione di carica.

Il FIB è pertanto impiegato per l'imaging, per rimuovere materiale, ma anche per effettuare deposizioni di metalli dalla decomposizione di gas metallo-organici iniettati sulla superficie del campione. Infatti le molecole di gas assorbite sulla superficie del campione si possono dissociare per la presenza del fascio ionico, (Figura III.47).

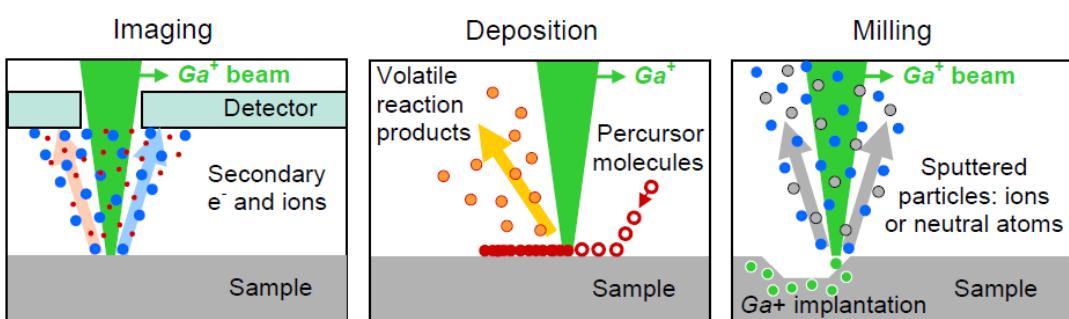


Figura III.47 Differenti applicazioni del fascio ionico.

Di norma per effettuare cross-section, viene depositato sulla superficie del campione uno strato di materiale il cui compito è quello di proteggere la superficie del campione durante la fase di rimozione di materiale.

Il layer depositato potrà essere metallico (conduttivo) o dielettrico (isolante). Film metallici sono più comunemente di platino o di tungsteno; i film isolanti sono generalmente di SiO_2 . Possono essere depositati anche altri materiali, come il carbonio. La Fig. 1 mostra una serie di strisce di platino depositate su un substrato di alluminio.

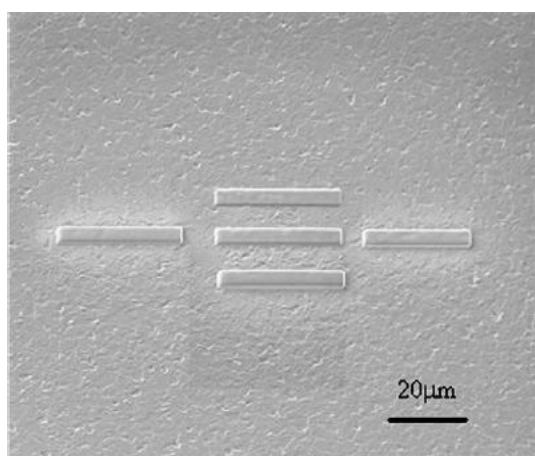


Figura III.48 Immagine agli elettronni secondari di strisce di platino depositate su un substrato di alluminio tramite la decomposizione di un gas organometallico con il fascio ionico

Strisce protettive utilizzate nella preparazione di provini TEM sono tipicamente lunghi 10-20 μm , larghi 1-2 μm e hanno uno spessore di circa 1 μm . Queste sono di solito depositate utilizzando delle correnti del fascio che vanno da 100 a 500 pA e necessitano tipicamente di circa 10 minuti per essere depositate.

Le strisce depositate di metallo hanno diverse applicazioni. Oltre alle applicazioni nella industria dei semiconduttori, la deposizione di metallo è ampliamente utilizzata come uno strato protettivo con due funzioni principali: in primo luogo queste strisce possono inibire la formazione di artefatti, come “l’effetto tendina”, ma rendendo più liscia la superficie del campione; in secondo luogo prevengono sputtering indesiderato o danni causati dal fascio ionico delle superfici esterne del campione. La deposizione del film protettivo è essenziale se le regioni più esterne del campione (superficiale o subsuperficiale) sono di particolare interesse. Queste deposizioni sono utilizzate non solo per l’esame di cross-section di materiali, ma anche, allo stesso scopo, nella preparazione di provini TEM e nella preparazioni di sezioni tomografiche 3D. Ci sono altre applicazioni della

depositone di metalli nel FIB, specialmente nella microelettronica; questi includono riparazioni di linee di metallo e la modifica di dispositivi nei circuiti integrati.

Quando è stata individuata un'area per il milling, è consigliabile depositare prima, sulla zona di interesse, uno strato metallico.

Una volta che la regione di interesse è stata individuata e protetta con deposizione metallica, il passo successivo è quella di preparare una cross-section per l'acquisizione di immagine.

Un “riquadro” di milling è quindi disegnato sull'area di interesse per l'ablazione di materiale. Il fascio ionico quindi, scansiona l'area selezionata ed il milling è realizzato (Figura III.49).

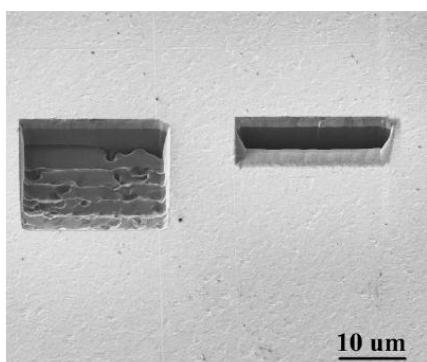


Figura III.49 Immagine agli elettroni secondari che mostra i mill tipici utilizzati per realizzare cross-sections.

La preparazione di lamelle TEM di provini non biologici normalmente è effettuata con il taglio di piccole sezioni dal pezzo massivo, seguiti da assottigliamento del profilo di tale sezione. L'assottigliamento tradizionalmente è effettuato con milling di ioni di argon.

La Figura III.50 mostra, a titolo di esempio, un'immagine ad elettroni secondari di una sezione TEM ad uno stadio intermedio di preparazione, dove è evidente che la sezione è situata all'interfaccia tra due fasi distinte, in questo caso ceramica e metallo.

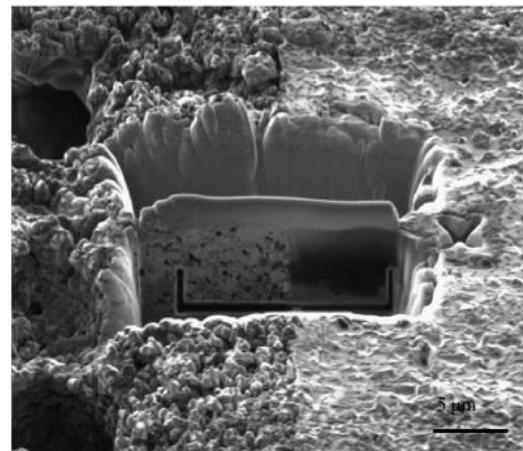


Figura III.50 Immagine agli elettronni secondari che mostra un provino TEM preparato attraverso il metodo “lift-out”. La sezione TEM è situata all’interfaccia tra una fase ceramica con grana fine sulla sinistra e una fase metallica sulla destra. La lamella ha una striscia di platino protettiva.

I metodi FIB hanno portato ad una significativa riduzione del tempo richiesto per preparare lamelle TEM, con grande incremento della precisione di localizzazione.

Il metodo “lift-out” è il metodo comunemente usato per questo tipo di applicazione in quanto non richiede pre-preparazione. La regione di interesse è individuata nel modo usuale ed, in seguito alla deposizione di uno strato di metallo protettivo, è effettuata una serie di mill per preparare una membrana trasparente agli elettronni.

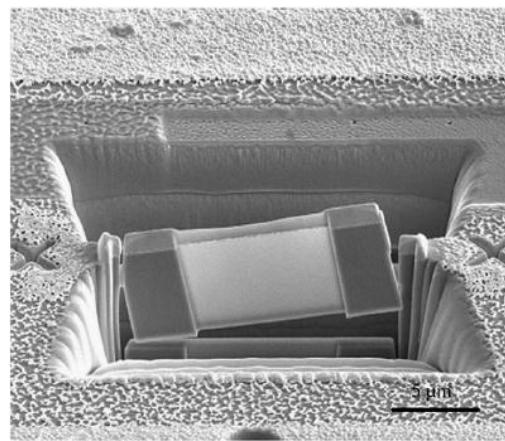


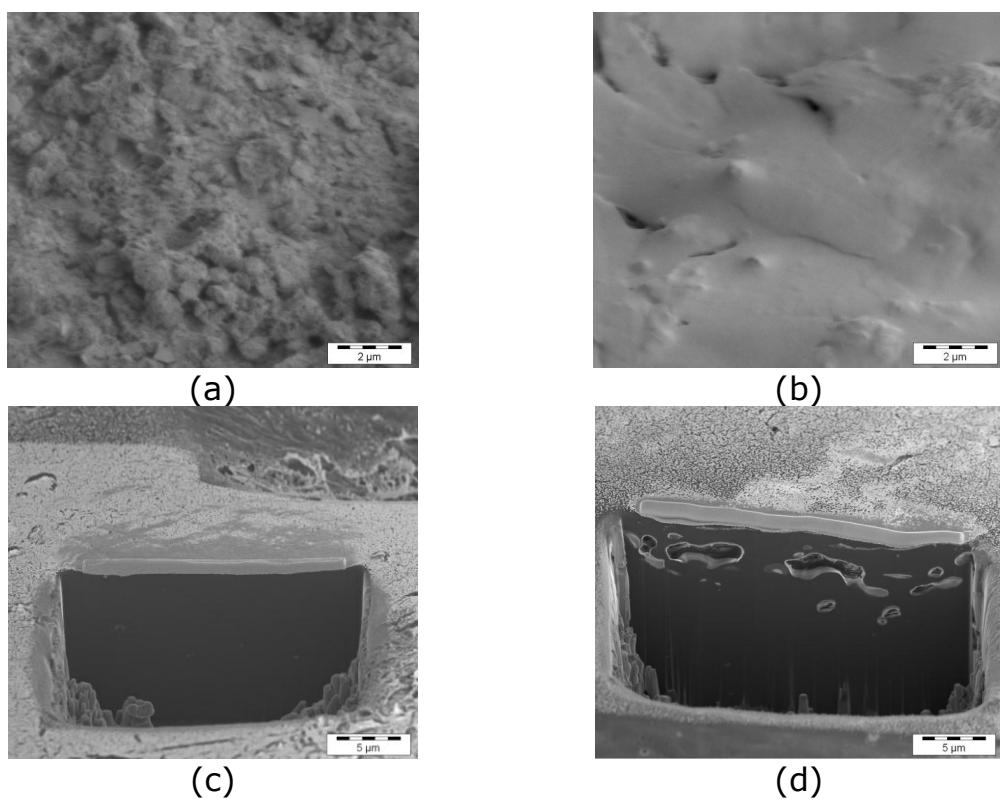
Figura III.51 Immagine agli elettronni secondari di una cross-section TEM. La lamella ha subito l’assottigliamento finale ed è stata liberata, pronta per il “lift-out”. Da notare i markers di riferimento da entrambe le parti dello scasso.

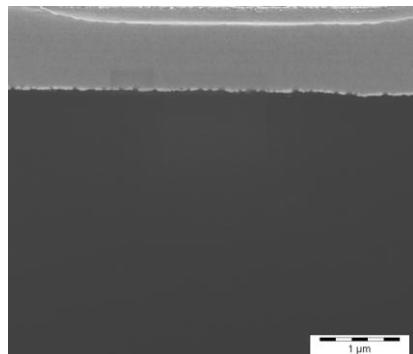
La Figura III.51 mostra un'immagine di una cross-section TEM appena prima dell'estrazione. Una volta che la lamella trasparente agli elettronni è stata millata, viene rimossa dallo scavo utilizzando un micromanipolatore e posta su una griglia di Cu rivestita di carbonio. Il manipolatore è all'interno della camera FIB (*in-situ* lift-out). Il vantaggio del *in-situ* lift-out è di poter effettuare manipolazioni più complesse del campione, utilizzando le funzioni di milling e deposizione per tagliare e saldare il provino per cambiare, ad esempio, la sua orientazione.

Il FIB impiegato in questa attività di dottorato è stato un FEI Helios Nanolab 600 con risoluzione SEM di 0.7 nm e risoluzione FIB 5 nm. Il Dual Beam ha uno stage con cinque assi motorizzati e quattro gas iniettabili (Pt, SCE, IEE, Enh), un micromanipolatore per l'estrazione delle lamelle TEM (omniprobe a tre assi) ed un detector per la microanalisi.

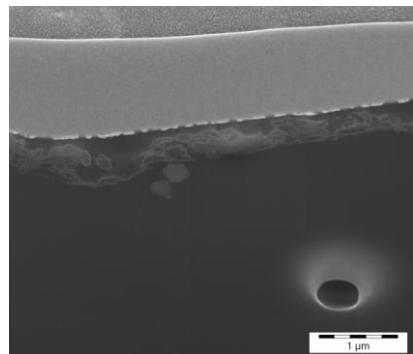
Risultati della tecnica FIB sulla superficie attivata tramite flame treatment

Utilizzando questa tecnica, è stata effettuata l'analisi sia sul campione attivato che su quello tal quale. In particolare è stata analizzata la morfologia superficiale, è stata studiata la cross-section ed infine è stata effettuata una analisi elementare qualitativa su una linea.





(e)



(f)

Figura III.52 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale del campione tal quale ed attivato tramite fiamma. (a) morfologia del campione tal quale - FIB – SE – 5kV – 20.000X. (b) morfologia del campione attivato - FIB – SE – 5kV – 20.000X. (c) cross-section del campione tal quale - FIB – SE – 5kV – 8.000X. (d) cross-section del campione attivato - FIB – SE – 5kV – 8.000X. (e) cross-section del campione tal quale - FIB – SE – 5kV – 50.000X. (f) cross-section del campione attivato - FIB – SE – 5kV – 50.000X.

Nella micrografia III.52 (b) si mostrano le variazioni morfologiche del campione attivato a seguito del trattamento di fiamma. È evidente che il campione non trattato (Figura III.52 (a)) ha una maggiore rugosità superficiale del campione attivato. La superficie del campione attivato appare fusa e in alcuni punti più liscia. È noto che una superficie più liscia incrementa la bagnabilità, ciò è confermato anche dalle misure di angolo di contatto svolte precedentemente.

La sezione dei due campioni è stata realizzata fino ad una profondità di 17 μm (a partire dalla superficie). Il campione trattato (Figura III.52 (d)) presenta una regione porosa di circa 6.5 μm in profondità, rispetto al campione non trattato (Figura III.52 (c)); questa regione è influenzata dall'effetto della fiamma, infatti le bolle di gas che rimangono intrappolate all'interno del polimero sono state prodotte dalla fiamma. In questa regione durante l'esposizione alla fiamma, le catene polimeriche del campione termoplastico sono libere dai legami deboli che le tengono unite e possono cambiare la loro posizione, includendo il gas prodotto dalla fiamma o separando il gas in soluzione o adsorbito al polimero.

Aumentando l'ingrandimento (Figura III.52 (f)) in prossimità della superficie è stata identificata una piccola regione di circa 300-450 nm, che rappresenta l'effettivo spessore ossidato del polimero (nel caso del polimero non trattato questa zona è del tutto assente (Figura III.52 (e)).

Infine è stata effettuata una analisi EDS qualitativa su una linea di circa 2.5 μm . Tale analisi ha confermato che in corrispondenza dei primi 400 nm a partire dalla superficie, si ha un'elevata concentrazione di ossigeno.

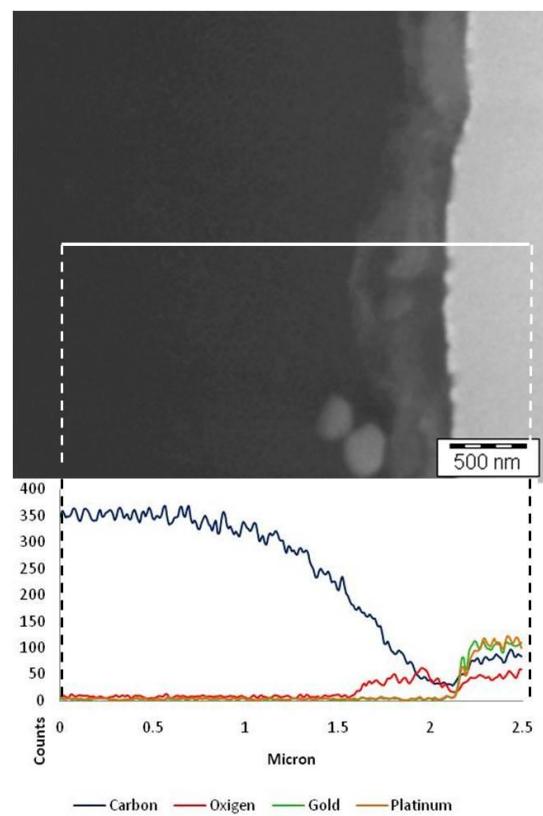


Figura III.53 Analisi compositiva EDS di linea sulla cross-section del campione trattato (5 kV, 25.000 cont, 65.000X). È mostrata la percentuale di ciascun elemento (C, Pt, Au, O).

III.3.3 Analisi dello strato ossidato tramite Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM)

Descrizione della tecnica

Il Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM) utilizza cinque lenti magnetiche raggiungendo la risoluzione di 1 nm ad ingrandimenti fino a 660.000X.

Il fascio elettronico è prodotto nel TEM, come nel SEM, da un filamento di riscaldato in tungsteno o da un cristallo di LaB₆ o per emissione di campo (FEG), ed è situato nella parte alta della colonna sotto vuoto; tale fascio viene accelerato verso il basso della colonna tramite alto voltaggio (in genere 75÷300 kV).

il fascio elettronico è condensato da lenti elettromagnetiche in modo da attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata (100 nm o anche meno). Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante l'attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente.

Dopo che il fascio ha attraversato il campione, viene focalizzato da una lente "obiettivo" e quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente.

La formazione dell'immagine dipende dalla diffrazione degli elettroni, che com'è noto hanno la doppia identità onda-particella. La lunghezza d'onda λ è legata alla E (e quindi al V) della radiazione dalla relazione di de Broglie.

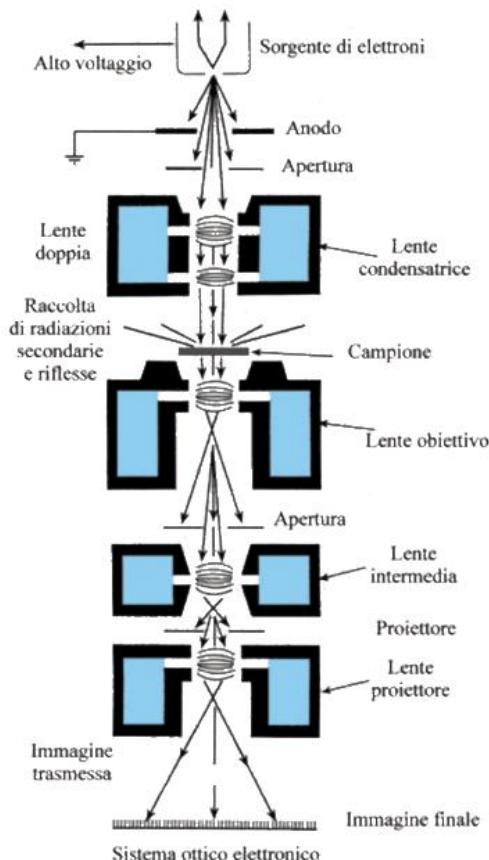


Figura III.54 (a) schema di funzionamento del TEM. (b) e (c) immagini dello strumento.

Utilizzando il microscopio, l’operatore può decidere di utilizzare il fascio diretto o quello diffratto, mediante un diaframma, per formare l’immagine sullo schermo; la riproduzione dell’immagine sullo schermo è dovuta a fenomeni di contrasto.

Il contrasto di diffrazione è dovuto all’uso del diaframma che permette il passaggio dei soli elettroni deviati secondo un certo angolo; questo significa che qualunque cosa crei delle alterazioni negli angoli del reticolo (presenza di dislocazioni, precipitati, inclusioni,

difetti di vario genere) altera la diffrazione degli elettroni e crea fenomeni di contrasto che permettono di individuare la causa che ha creato la diffrazione sullo schermo.

Dato che in assenza del provino l'immagine appare chiara, e poiché le imperfezioni reticolari (o i precipitati) che deformano il reticolo creano contrasti scuri, il modo di visualizzazione che usa il fascio diffratto viene denominato "campo chiaro" (BF = Bright Field).

Analogamente si può posizionare il diaframma selezionando il passaggio del solo fascio diretto; analogamente a quanto visto sopra, ogni cosa che crei nel reticolo distorsioni altera le condizioni di diffrazione del fascio, creando quei fenomeni di contrasto che permettono di vedere l'immagine sullo schermo. Questa volta in assenza del campione l'immagine appare scura e il contrasto provocato dal campione è chiaro; questa modalità di visualizzazione viene denominata "campo scuro" (DF = Dark Field).

Dal momento che saranno oggetto di diffrazione solo gli elementi che si trovano a dati angoli col fascio incidente, il portacampioni del TEM è realizzato in modo tale da poter ruotare in ogni senso il campione, in modo da trovare le diffrazioni (e quindi i contrasti) che più ci interessano, inclinando in modo opportuno il campione rispetto al fascio.

Un importante uso del TEM si ha in ambito cristallografico, nel senso che misurando le distanze e gli angoli tra gli spot degli spettri di diffrazione è possibile risalire al tipo di struttura cristallografica che si sta analizzando. Per fare ciò è necessario analizzare un particolare spettro di spots di diffrazione, quello ottenuto quando il fascio incidente risulta parallelo ad un asse di riferimento della cella del campione. Nello spettro di diffrazione appariranno gli spots relativi ai piani paralleli alla direzione del fascio; ad esempio, se il fascio incide sul campione con una direzione parallela alla orientazione $<1\ 0\ 0>$ (Figura III.55), lo spettro metterà in luce gli spots relativi ai piani paralleli alla direzione $<1\ 0\ 0>$, e cioè i piani $\{0\ 0\ 1\}$, $\{0\ 1\ 1\}$, $\{0\ 1\ 0\}$.

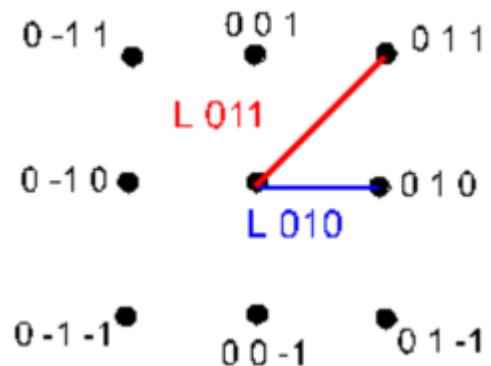
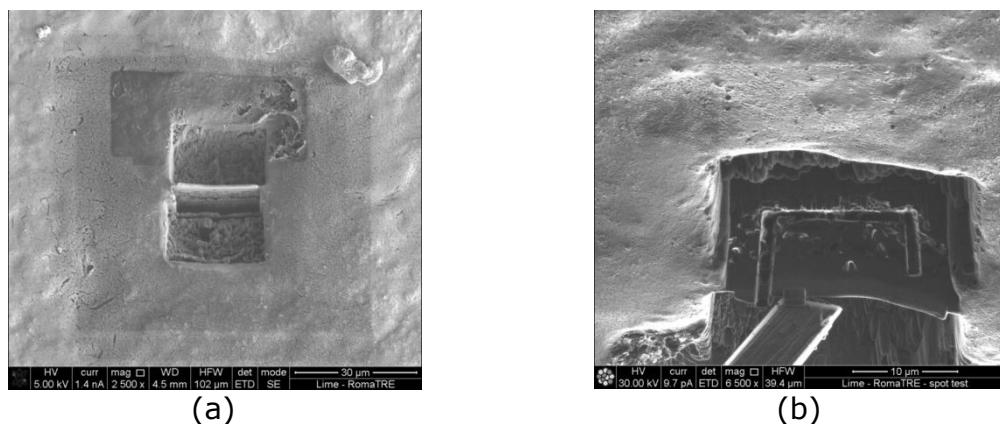


Figura III.55 Esempio di Spot di diffrazione relativo ad un fascio incidente parallelo a [1 0 0] in cristallo cubico

Risultati della tecnica TEM sulla superficie attivata tramite flame treatment

La caratterizzazione del campione attivato tramite Flame treatment è stata completata mediante l'analisi dello strato superficiale ossidato tramite Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM). Questa tecnica permette una miglior risoluzione poiché lavora ad una più alta tensione (circa 100 kV) rispetto al FIB-FEG che lavora con una tensione di 30 kV.



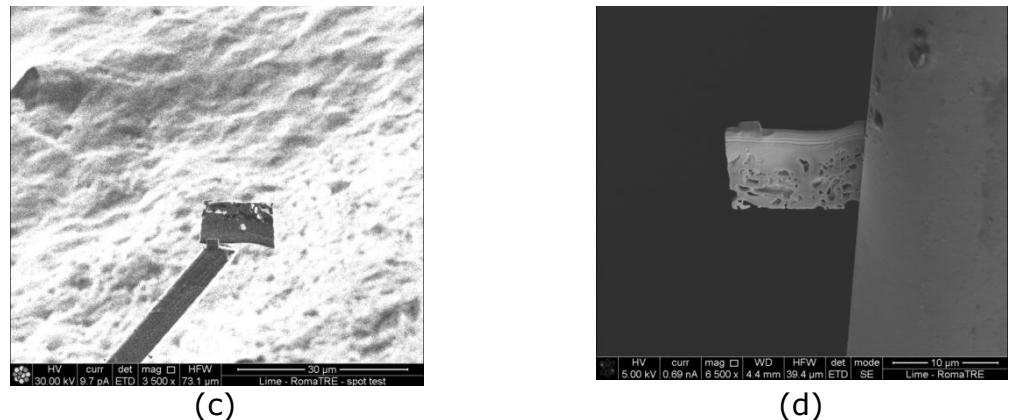


Figura III.56 fasi della preparazione della lamella (a) FIB – SE – 30kV – 2.500X. (b) FIB – SE – 5kV – 6.500X. (c) FIB – SE – 30kV – 3.500X. (d) FIB – SE – 5kV – 6.500X.

La lamella è stata realizzata mediante FIB-FEG; alcune fasi di realizzazione ed estrazione della lamella sono mostrate nelle immagini di Figura III.56.

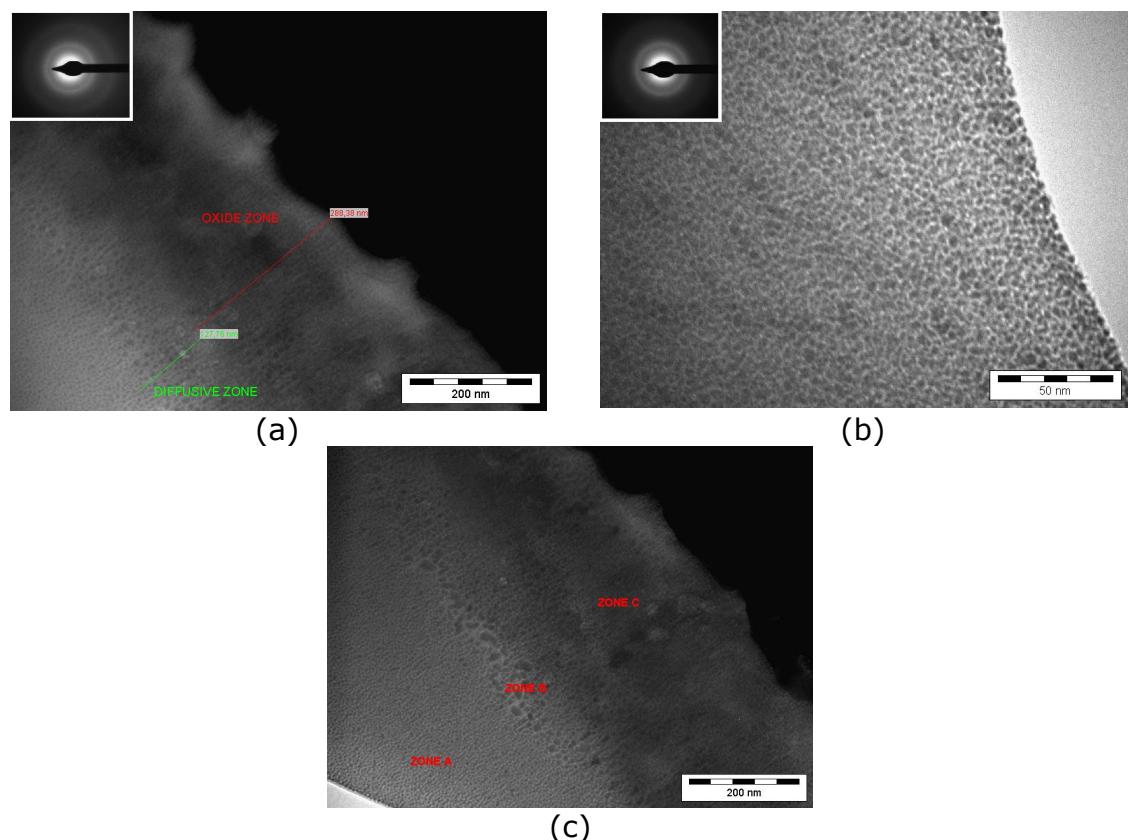


Figura III.57 Micrografie dello strato ossidato (a) strato ossidato - TEM – 100 kV . 110.000X e diffrazione elettronica. (b) polimero bulk lontano dalla zona ossidata - TEM – 100 kV . 110.000X e diffrazione elettronica. (c) posizione dei tre punti nei quali è stata fatta l'analisi elementare semi-quantitativa.

La micrografia in Figura III.57 (a) mostra due zone ben evidenti: una prima zona ossidata di 290 nm di spessore a partire dalla superficie (in rosso) e una seconda zona (in verde) nella quale sono presenti effetti diffusivi dell'ossigeno (zona diffusiva) di circa 130 nm. Al di sotto della zona diffusiva, il materiale risulta non ossidato; si evidenzia che il polimero non trattato (Figura III.56 (b)) è formato da domini amorfi (catene polimeriche disposte in modo disallineato e posizionate in modo del tutto casuale), infatti sono assenti strutture lamellari o sferulitiche (ordinate e con una direzione preferenziale delle catene). Questi domini amorfi sono poco evidenti nella zona diffusiva e sono del tutto assenti nella zona ossidata. La differente configurazione delle catene polimeriche nella zona ossidata ed in quella non ossidata potrebbe essere dovuta al ciclo termico a seguito della fiamma o alla presenza di un eccesso di ossigeno.

Successivamente è stata effettuata una analisi di diffrazione (SAED) sia sulla zona ossidata che su quella non ossidata; come riportato in alto a sinistra delle immagini in Figura III.57 (a) e (b), entrambe le zone risultano amorfe. Questo conferma l'assenza di strutture periodiche, ordinate e orientate.

L'analisi elementare semiquantitativa EDS è stata effettuata su tre punti (zona A, B e C) identificati in Figura III.57 (c). Come mostrato in Tabella III.13 si evidenzia un incremento della concentrazione di ossigeno dal cuore del polimero (zona A) fino alla superficie (zona C), in particolare si ha il 13%wt di ossigeno nella zona non ossidata, l'85% wt nella zona diffusiva e il 93%wt nella zona ossidata. Al contrario la percentuale di carbonio in peso decresce dal cuore del materiale fino alla superficie.

I risultati dell' analisi elementare semiquantitativa sono in accordo con l'analisi di linea qualitativa svolta in precedenza con il FIB-FEG (paragrafo III.3.2).

	Element	Weight %	Atomic %
Zona A	C K	93	94,6
	O K	7	5,4
	Total	100	100
Zona B	C K	85,4	88,6
	O K	14,6	11,4
	Total	100	100
Zona C	C K	13	16,6
	O K	87	83,4
	Total	100	100

Tabella III-13

In conclusione dalle analisi svolte, è emerso che il trattamento di fiamma sui campioni polimerici, ha portato ad una modifica morfologica e chimica della superficie. Entrambe i cambiamenti hanno avuto come conseguenza un incremento dell'energia superficiale e della bagnabilità del polimero. Infatti da un lato, come dimostrato da letteratura [50], superfici più lisce sono più bagnabili e quindi più idrofiliche, dall'altro, il cambiamento chimico della superficie tramite la pulizia superficiale da contaminanti e l'innesto di gruppi funzionali polari contenti ossigeno, ha comportato un incremento dell' energia superficiale. Quest'ultimo indice prestazionale è aumentato a seguito dell'incremento della componente polare, infatti i gruppi polari in superficie, presentano una maggiore affinità chimica con i liquidi polari come ad esempio l'acqua e la glicerina usati nella caratterizzazione chimico-fisica (attraverso il misuratore dell'angolo di contatto).

Tuttavia da queste analisi è complesso separare il contributo legato alla variazione della chimica da quello relativo alla modifica morfologica sull'incremento di energia superficiale e la bagnabilità. L'attività descritta nel paragrafo seguente è rivolta ad isolare e quantificare l'influenza di ciascuno dei due contributi.

III.4 Influenza della variazione della chimica e della morfologia sull'incremento di energia superficiale a seguito del trattamento di fiamma

Per comprendere l'influenza dei cambiamenti legati alla morfologia e allo stato chimico della superficie, sono stati presi in esame un campione di policarbonato commerciale (Lexan) ed un policarbonato blend (con aggiunta di carbon black). È stato dimostrato al paragrafo III.2 che il comportamento di questo polimero alla variazione dei parametri del trattamento di fiamma, è lo stesso di quello del polipropilene.

Per entrambe i campioni sono stati realizzati diversi provini a rugosità differente. Il cambiamento di rugosità è stato effettuato attraverso processo meccanico di carteggiatura, con cinque differenti carte abrasive (P1200, P800, P600, P400 e P280). In tal modo sono stati ottenuti provini con rugosità micrometrica crescente.

Prima di effettuare i trattamenti su tutti i campioni, sono state condotte delle analisi tramite il misuratore dell'angolo di contatto, utilizzando l'acqua distillata, la glicerina e il diidometano secondo il modello di Owens-Wendt (per maggiori dettagli si fa riferimento al capitolo I). I risultati per entrambi i polimeri sono mostrati in Figura III.58.

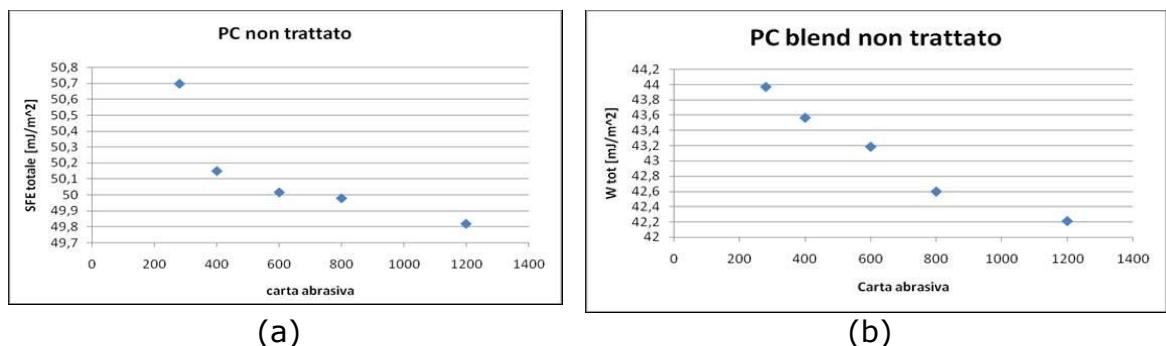


Figura III.58 influenza della rugosità sull'energia superficiale nel caso di Policarbonato commerciale (a) e Policarbonato blend (b).

Per entrambi i campioni si evince che l'energia superficiale è fortemente influenzata dalla rugosità, in particolare diminuisce al diminuire della rugosità poiché diminuisce la superficie attiva a disposizione. Tale andamento è in accordo con il regime di Wenzel, secondo cui si verifica un contatto completo tra goccia e campione (Figura III.59).



Figura III.59 Regime di Wenzel

Inoltre, all'aumentare della rugosità, sul campione di policarbonato si ha un incremento poco inferiore al 2% mentre nel policarbonato blend l'incremento percentuale è pari al 4%. Quindi a parità di rugosità, è evidente che la composizione chimica dei campioni gioca un ruolo chiave nel valore di energia superficiale.

Successivamente è stata effettuata l'attivazione superficiale tramite Flame treatment su tutti i campioni utilizzando i parametri di processo ottimizzati nel paragrafo III.2. I risultati dell'energia superficiale, al variare della rugosità iniziale dei campioni, sono mostrati per entrambi i polimeri in Figura III.60.

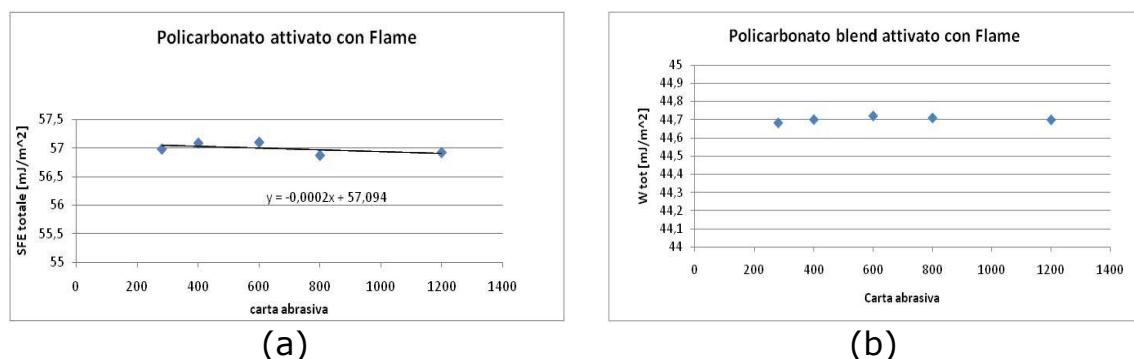


Figura III.60 cambiamento della rugosità a seguito del trattamento di fiamma e sua influenza sul valore di energia superficiale per il Polycarbonato commerciale (a) e Polycarbonato blend (b)

Dai grafici dei polimeri attivati con fiamma, è chiaro l'aumento complessivo dell'energia superficiale specialmente per il polycarbonato commerciale, mentre l'incremento del polycarbonato blend non è particolarmente rilevante. L'informazione più significativa per tale attività è la correlazione tra il valore di energia superficiale misurata dopo il trattamento di fiamma e il grado di rugosità iniziale dei provini. Infatti è evidente che per tutti i provini si ha il medesimo valore di energia superficiale (confermato dal coefficiente angolare di regressione lineare pari a zero); ciò denota un effetto livellante della fiamma che tende a rendere la superficie omogenea e comparabile per tutti i campioni. In realtà la

rugosità iniziale dei provini è stata completamente modificata a seguito del trattamento come dimostrato anche nelle caratterizzazioni svolte nel paragrafo precedente.

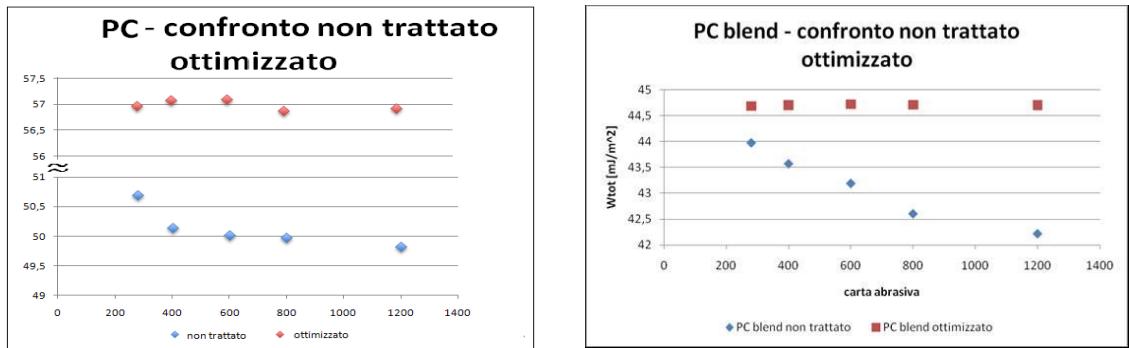


Figura III.61 Confronto delle variazioni di energia superficiale in funzione della rugosità a monte e a valle del trattamento sul campione di Policarbonato commerciale (a) e sul Policarbonato blend (b).

Dal confronto dei grafici di energia superficiale prima e dopo il trattamento (Figura III.61) appare evidente lo stesso comportamento in tutti i provini attivati, mentre quelli non trattati hanno una forte dipendenza dell'energia superficiale dalla rugosità. Si conferma che l'incremento maggiore di energia superficiale è da attribuire al policarbonato commerciale.

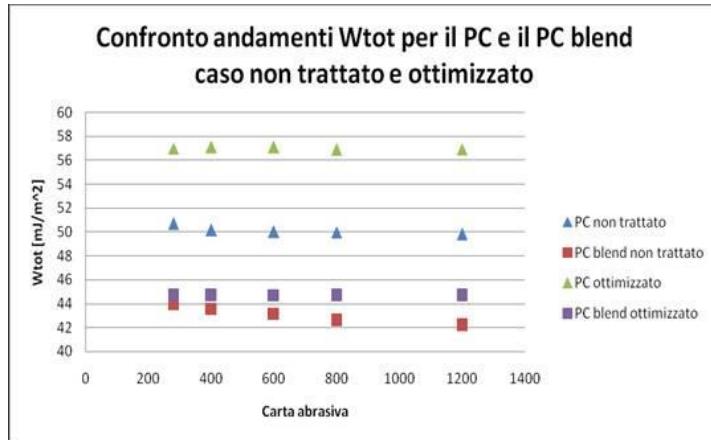


Figura III.62 Influenza della composizione chimica dei due materiali sulle variazioni di energia superficiale in funzione della rugosità e del trattamento di fiamma.

Confrontando i grafici di Figura III.61 è possibile evidenziare non solo la differenza in termini di energia superficiale del policarbonato commerciale e del policarbonato blend ma anche il loro differente incremento di energia superficiale a seguito del trattamento di fiamma (Figura III.62). Nel caso dei provini non trattati, i due materiali non si discostano molto, mentre invece quando viene effettuato il trattamento questa differenza è decisamente più marcata. In particolare appare evidente che l'aumento di energia superficiale del policarbonato è maggiore rispetto al policarbonato blend.

Questa differenza sostanziale è legata alla diversa chimica che caratterizza i due materiali, infatti nel caso del policarbonato blend oltre alla presenza della stessa catena macromolecolare del Policarbonato commerciale, sono presenti additivi come ad esempio il carbon black.

Conoscendo il valore massimizzato di energia superficiale ottenuto tramite fiamma e quello relativo ai provini tal quali, l' obiettivo successivo di questa attività è stato quello di valutare quantitativamente i contributi relativi alla chimica e alla morfologia.

A tal fine è stato effettuato un trattamento di flame solo su un campione di policarbonato commerciale lasciato invecchiare per circa due mesi. Scopo di questo test è stato quello di far decadere l'effetto chimico del trattamento, in modo da tenere in conto, sul valore di energia superficiale, solo il contributo legato alla morfologia. Infatti nel tempo l'attivazione chimica della superficie decade a causa della chiusura dei gruppi funzionali dovuta a contaminazione superficiale dovuta a polvere, vapor acqueo, ecc...

Trascorso un periodo di tempo sufficientemente lungo (2 mesi), in modo tale da far decadere il trattamento, sono state effettuate nuovamente le prove di angolo di contatto per valutare i nuovi valori di bagnabilità ed energia superficiale.

Sui provini di policarbonato tal quali, trattati tramite flame e trattati e lasciati invecchiare, sono state effettuate delle analisi XPS per valutare lo stato chimico della superficie in queste differenti condizioni.

Nella tabella III.14, sono riportati i risultati delle analisi semiquantitative XPS sui tre differenti provini.

SAMPLE	SIGNAL	BE(eV)	Assignment	% (on same el.)
Tal quale	C1s	285.00	C-C	76.5%
		286.64	C-O	16.7%
		291.00	OCOO	6.8%
	O1s	532.73	O=C doppio	37.6%
		534.25	O-C singolo	62.4%
Ottimizzato	C1s	285.00	C-C	47.2%
		286.73	C-O	26.2%
		288.12	C=O	9.9%
		289.22	O-C=O	12.6%
		290.73	OCOO	4.1%
	O1s	532.36	O=C doppio	58.7%
		533.62	O-C singolo	41.3%
Ott + Invecc.	C1s	285.00	C-C	63.1%
		286.97	C-O	24.3%
		288.67	C=O	4.2%
		291.25	OCOO	8.4%
	O1s	532.48	O=C doppio	47.7%
		533.72	O-C singolo	43.7%
		534.97	H ₂ O fisisorbita	8.6%

Tabella III-14

I segnali C1s del provino non trattato (tal quale) sono strutturati in 3 componenti individuate mediante fitting. La componente a 285.0 eV (in blu in Figura5), è attribuita a C alifatico. La seconda componente a 286 eV circa è attribuita a C-O; la componente a valori più positivi di BE (circa 291 eV) è assegnata, come da letteratura, ai gruppi funzionali O-COO-. Sono sicuramente presenti anche specie di contaminazione superficiale, che contribuiscono all'intensità dei segnali.

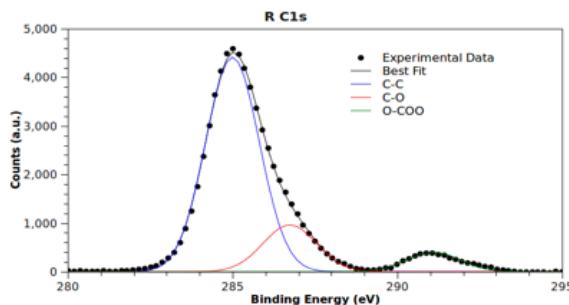


Figura III.63 XPS deconvoluzione del C1s del campione non trattato con la fiamma

Lo spettro XPS C1s del campione non trattato è riportato in Figura III.63, mentre il campione trattato con fiamma (ottimizzato) è riportato in Figura III.63. Il campione trattato ed “invecchiato” (Ott + invecc.) presenta uno spettro C1s analogo, seppure leggermente meno complesso. E' evidente, in entrambi i campioni, l'incremento di intensità della componente a circa 286.5 eV rispetto alla componente principale. Inoltre, si nota la comparsa di una componente aggiuntiva a circa 288.7 eV circa associata a gruppi carbonili C=O. Nel campione trattato (ottimizzato) si nota anche la comparsa di una componente attribuita a gruppi carbossilici O-C=O (289.2 eV), come riportato in letteratura [Beamson, G.; Briggs, D. High Resolution XPS of Organic Polymers, the Scienta ESCA300 Database, Wiley, New York, 1992]. Come atteso, la percentuale di gruppi funzionali contenenti ossigeno è superiore nel campione ottimizzato rispetto al campione invecchiato.

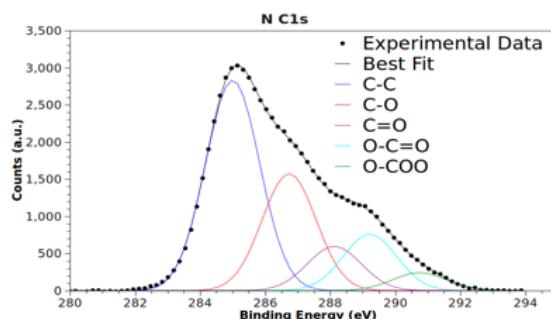


Figura III.64 XPS deconvoluzione del C1s del campione trattato con fiamma

Per quanto concerne gli spettri dell' ossigeno, O1s, essi sono tra loro analoghi; presentano tutti due componenti principali a circa 532.5 e 533.7-534.3 eV, attribuite rispettivamente

ad ossigeno legato a C con un doppio legame (O^* : presente in tutti i gruppi $C=O^*$, $O-C=O^*$ e $O-CO^*O$), e ad ossigeno legato a C con legame singolo ($O^*-C=O$, O^*-COO^*). Nel campione invecchiato è presente una terza componente di bassa intensità a valori di BE maggiori, attribuita ad acqua fisisorbita sulla superficie del campione.

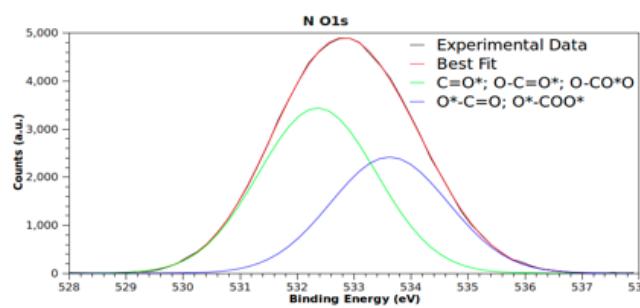


Figura III.65 deconvoluzione del O1s del campione trattato con fiamma

In conclusione è stato riscontrata la comparsa di segnali relativi a gruppi $C=O$ e $O-C=O$ a seguito del trattamento con fiamma, in particolare si evidenzia l'incremento di intensità della componente associata a gruppi $C-O$ nello spettro C1s, e la comparsa delle nuove componenti associate a gruppi $C=O$ e $O-C=O$ nello stesso spettro, laddove nei campioni non trattati sono presenti le sole componenti ascrivibili alle unità ripetitive -($O-COO-R$)- del policarbonato. Pertanto è stato riscontrato il trend complessivo di incremento della %O rispetto alla %C a seguito del trattamento con fiamma, atteso in base a dati di letteratura.

È stata evidenziata inoltre la scomparsa del gruppo $O-C=O$ nel campione invecchiato rispetto al campione ottimizzato, a riprova del fatto che l'invecchiamento determina la chiusura di alcuni gruppi funzionali, ed inoltre si evidenzia una riduzione sostanziale degli altri gruppi, ottenendo in questo caso uno stato chimico della superficie più simile al campione non trattato.

Da questa analisi, appare evidente che la misura di bagnabilità ed energia superficiale sui campioni ottimizzati ed invecchiati consente di valutare l'incremento di energia superficiale dovuta solo alla componente morfologica. Pertanto sono state effettuate delle misure di angolo di contatto al fine di determinare i valori di energia superficiale sui provini a differente rugosità iniziale, lasciati invecchiare. Di seguito si riporta il grafico

riepilogativo dei campioni non trattati, trattati con parametri ottimizzati e quelli lasciati invecchiare dopo il trattamento.

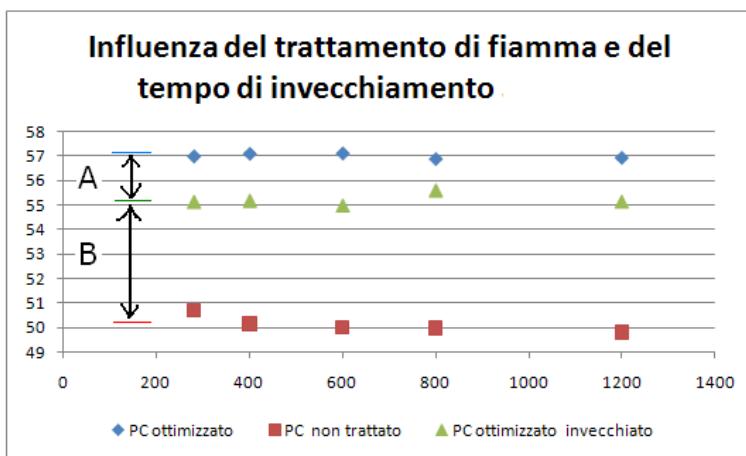


Figura III.66 Influenza del trattamento di fiamma e del tempo di invecchiamento (zona A = componente chimica, zona B = componente morfologica).

Nel Figura III.66 si dimostra che l'incremento totale di energia superficiale a seguito del trattamento di fiamma è dato da due contributi, quello morfologico e quello chimico. In particolare la parte di incremento dovuta alla chimica è pari al 24% (differenza A in figura III.66), mentre invece il contributo dovuto alla modifica morfologica è pari al 76% (differenza B in figura III.65).

Da questa analisi appare evidente che la morfologia svolge un ruolo fondamentale per la determinazione del valore di energia superficiale.

Tale attività ha permesso di interpretare in modo approfondito quale è il reale effetto del trattamento di attivazione delle superfici polimeriche riuscendo ad identificare e quantificare i contributi legati alla chimica e alla morfologia. In particolare si è riusciti a fornire una stima quantitativa dell'incremento di energia superficiale legato solo ed esclusivamente alla morfologia.

Infine si è dimostrato che, non solo nel caso di attivazione tramite processi fisici quali la fiamma, ma anche attraverso processi meccanici come la carteggiatura, il cambiamento della topografia superficiale può determinare un cambiamento sostanziale delle proprietà superficiali dei materiali.

III.5 Analisi dell'effetto del trattamento di attivazione tramite Flame treatment nel tempo

Lo studio dell'attivazione superficiale tramite Flame Treatment è stato completato attraverso lo studio dell'effetto del trattamento di attivazione nel tempo.

Lo studio sperimentale sull'effetto del trattamento di attivazione tramite fiamma nel tempo è stato condotto su provini di policarbonato. La superficie dei provini non è stata modificata meccanicamente prima del trattamento pertanto ha mantenuto la rugosità originale.

Per la misura della bagnabilità e dell'energia superficiale è stato impiegato lo strumento per la misura dell'angolo di contatto (descritto nel capitolo II) usando tre liquidi, acqua distillata, glicerina e diiodometano, secondo il modello di Owens-Wendt.

Il trattamento di fiamma è stato condotto sui campioni polimerici, utilizzando i parametri di processo ottimizzati in precedenza tramite sperimentazione fattoriale (paragrafo III.2)

La prima analisi è stata quella di valutare la differenza di bagnabilità ed energia superficiale prima e subito dopo il trattamento; i risultati sono riportati nella Tabella III-15.

Campione	Bagnabilità [°]	Wtot [mJ/m2]
PC non trattato	86.26	39.7
PC trattato	73.01	46.69

Tabella III-15

Dal confronto dei dati si nota un effettivo miglioramento della bagnabilità e dell'energia superficiale da parte del trattamento.

A seguito di queste due analisi preliminari è stata pianificata l'attività sperimentale volta a valutare l'effetto del trattamento dei campioni attivati. Seguendo esperimenti precedenti, presenti in letteratura, gli intervalli di tempo tra una analisi e la successiva non sono stati considerati regolari, bensì le prime prove sono state effettuate ad intervalli di tempo ravvicinati tra loro perché come atteso, le variazioni sostanziali di bagnabilità ed energia superficiale si verificano nei primi giorni. Con il procedere del tempo di invecchiamento, le analisi sono state condotte con intervalli di tempo sempre più lunghi.

Di seguito si riportano gli instanti di tempo in cui sono state effettuate le analisi, a partire dalla fine del trattamento, e i valori misurati di bagnabilità ed energia superficiale.

Campione	Tempo [ore]	Bagnabilità [°]	Wtot [mJ/m ²]
PC non trattato	-	86.26	39.7
PC trattato	subito dopo il tratt.	73.01	46.69
PC trattato	6	69.47	47.38
PC trattato	24	65.18	49.54
PC trattato	48	59.84	47.61
PC trattato	72	42.92	57.13
PC trattato	144	41.81	55.23
PC trattato	192	39.62	56.95
PC trattato	360	32.93	59.42
PC trattato	720	30.54	60.7
PC trattato	1080	34.26	57.55

Tabella III-16

Riportando questi valori in grafico in funzione del tempo di invecchiamento si hanno i seguenti andamenti (Figura III.67).

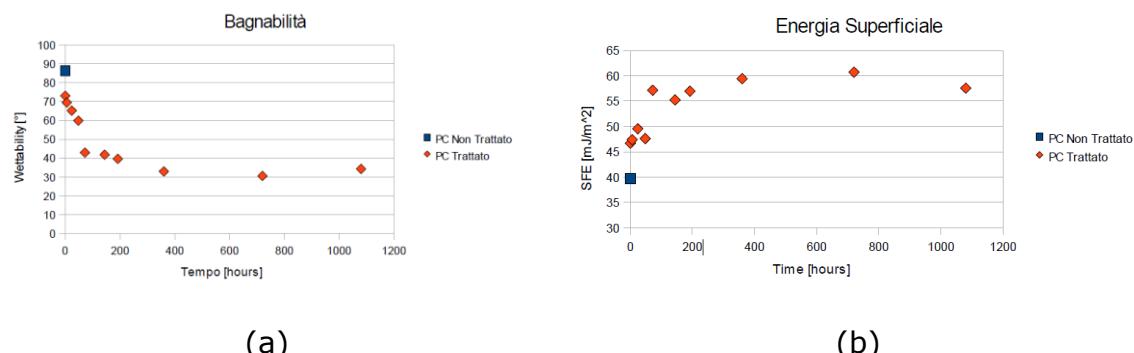


Figura III.67 (a) decadimento nel tempo della bagnabilità di un campione di PC attivato con fiamma.
(b) decadimento nel tempo dell'energia superficiale di un campione di PC attivato con fiamma.

Si dimostra che il campione a seguito del trattamento subisce un incremento dei due indici prestazionali; tali incrementi con il passare del tempo continuano ad aumentare abbastanza rapidamente (andamento iperbolico iniziale) fino a circa 360 ore dopo il trattamento di flame treatment. I provini analizzati dopo questa finestra temporale presentano un andamento pressoché costante sia di bagnabilità che di energia superficiale (plateaux da 360 a circa 800 ore), mentre invece i campioni analizzati a valori superiori a 1000 ore presentano un valore inferiore. Ciò indica la riduzione dell'effetto del trattamento.

Dal punto di vista fisico, a seguito del trattamento, il polimero presenta le catene polimeriche in superficie aperte ed energeticamente favorevoli a instaurare legami

soprattutto con i gruppi funzionali prodotti dalla fiamma. La superficie così attivata continua la sua attivazione legandosi con l'ossigeno presente in atmosfera, rendendo la superficie più affine a stabilire legami polari.

Una volta che la superficie si satura, si riscontra un andamento costante dei due indici prestazionali (plateaux) fino a quando la superficie si comincia a contaminare in modo sostanziale con le impurità presenti in atmosfera e questo ha come conseguenza una riduzione della bagnabilità e dell'energia superficiale.

L'incremento di legami polari sulla superficie è verificato anche dal trend della componente polare dell'energia superficiale che presenta lo stesso andamento dell'energia superficiale totale (Figura III.68 (a)), mentre la componente dispersa dell'energia superficiale, come mostrato in Figura III.68 (b), rimane costante (quindi ininfluente sulla dinamica di comportamento nel tempo dell'energia superficiale).

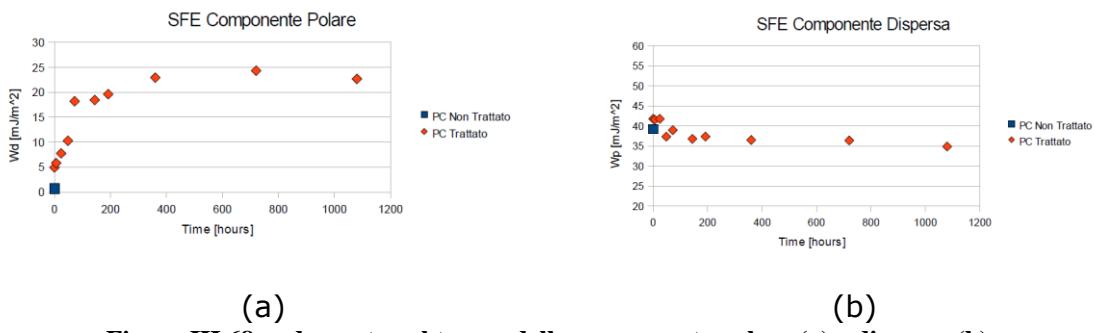


Figura III.68 andamento nel tempo della componente polare (a) e dispersa (b).

A seguito di tale attività è stato possibile valutare, in un arco temporale di 45 giorni, l'andamento dell'energia superficiale e della bagnabilità, identificando un comportamento di ulteriore attivazione (ossidazione superficiale) seguito da un mantenimento delle proprietà fino a circa un mese dopo il trattamento.

I risultati ottenuti dimostrano che questo trattamento di attivazione è particolarmente valido per applicazioni non solo di ricerca scientifica ma anche industriali per due ragioni fondamentali. Innanzitutto consente di ottenere incrementi considerevoli delle proprietà superficiali e quindi delle proprietà adesive ottimizzando opportunamente i parametri di processo, in secondo luogo l'attivazione superficiale rimane nel tempo per circa un mese di conseguenza in tale arco di tempo è possibile utilizzare il campione attivato. Infine è stato dimostrato che nel corso del mese successivo al trattamento c'è un ulteriore miglioramento delle proprietà adesive.

IV INFLUENZA DELLA NANOSTRUTTURAZIONE SUPERFICIALE SUI FENOMENI ADESIVI; POTENZIALITÀ E POSSIBILI APPLICAZIONI

IV.1 Introduzione alla micro e nanostrutturazione

L'attività sperimentale, descritta nei capitoli precedenti, dimostra l'elevata influenza delle proprietà superficiali e di interfaccia nei fenomeni adesivi.

Tali proprietà sono relative all'aspetto superficiale, identificato dalla morfologia e dalla rugosità, e allo stato chimico della superficie.

Per questo ultimo aspetto, la teoria energetica dei fenomeni adesivi ha dimostrato l'esistenza di alcuni legami, atomici e/o molecolari, non soddisfatti (dangling bonds), che rappresentano la fonte di energia del legame adesivo. Il numero dei legami liberi in superficie è identificato attraverso l'indice prestazionale relativo all'energia libera di superficie. Questo parametro è una proprietà intrinseca dei materiali ed è pertanto univocamente determinato per ciascun materiale. Tuttavia la morfologia della superficie può influenzare il valore stimato di energia superficiale. A titolo di esempio si possono confrontare, come mostrato in Figura IV.1, due superfici aventi lo stesso numero di legami non soddisfatti (12 legami aperti), ma una è perfettamente liscia e l'altra ha una morfologia ad onda quadra.

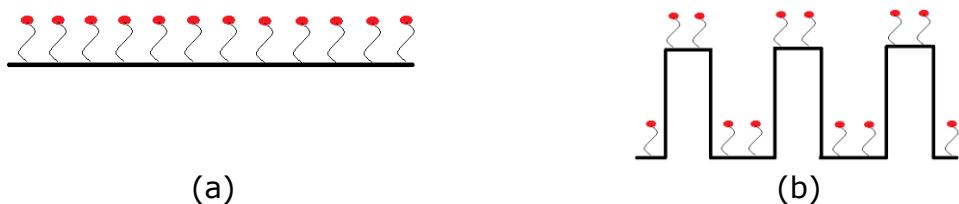


Figura IV.1 influenza della rugosità sull'energia superficiale apparente nel caso di superficie idealmente liscia (a) e con un profilo di rugosità ad onda quadra (b).

È evidente che nel caso della superficie con rugosità, saranno utili, ai fini dell'adesione con un altro materiale, solamente sei legami non soddisfatti sulla superficie apparente (i due legami presenti su ciascun picco), di conseguenza l'adesione con un qualsiasi altro materiale rigido avverrà tramite il contatto dei tre picchi e la chiusura dei corrispettivi sei

legami; gli altri sei legami posizionati nelle valli non interverranno nell'adesione e rimarranno non soddisfatti. Ciò dimostra che l'energia superficiale "reale" è funzione della rugosità della superficie; nel caso appena mostrato l'energia superficiale "reale" del campione con rugosità ad onda quadra è la metà di quello con superficie idealmente liscia.

Generalizzando, si può affermare che attraverso la possibilità di modificare la morfologia della superficie, è possibile controllare i fenomeni adesivi a seconda della finalità e delle prestazioni del componente (elevata o scarsa adesione) [51].

È stato visto nel capitolo precedente che è possibile impiegare tecniche di modifica fisica della superficie come ad esempio la carteggiatura per far variare la bagnabilità della superficie ed il suo valore di energia libera. Ciò avviene aumentando o riducendo l'area reale di contatto dei due materiali nel caso di adesione di due solidi rigidi (ref. Capitolo I); contrariamente nel caso in cui l'aderente sia liquido o viscoso, aumentano la rugosità della superficie dell'aderendo, si crea un numero maggiore di legami superficiali non soddisfatti che aumentano l'adesione (all'interno del regime di Wenzel). Tuttavia è stato dimostrato che per rugosità che superano un certo valore, si verifica il fenomeno opposto cioè una perdita di aderenza (nel regime di Cassie-Baxter). Ciò è dovuto alla difficoltà della colla, vernice o qualsiasi altro aderente a penetrare tra i differenti picchi della rugosità a causa della loro tensione superficiale. Tale fenomeno è paragonabile e quanto descritto sopra nel caso di adesione tra due solidi rigidi. Questo fenomeno comporta che nelle valli di rugosità non "bagnate" dall'aderente i legami superficiali del materiale restano insoddisfatti e quindi non vengono impiegati (Figura IV.2 (b)). Chiaramente nel caso di superficie idealmente liscia il contatto tra goccia e superficie è completo e quindi tutti i legami liberi sono soddisfatti (Figura IV.2 (a)).

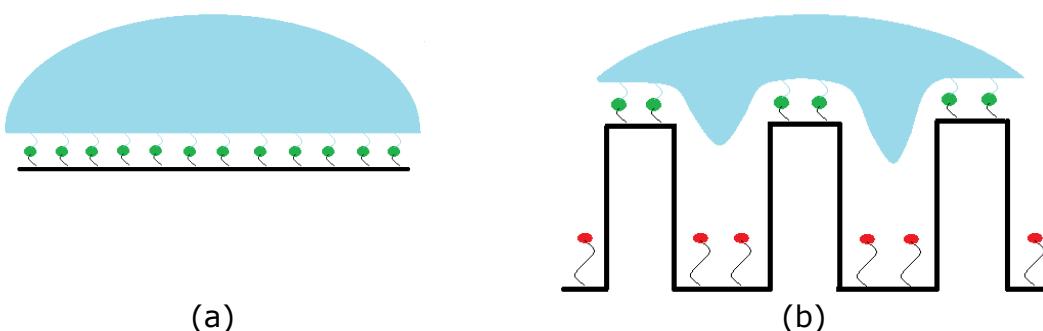


Figura IV.2 Adesione tra una goccia d'acqua e una superficie idealmente liscia (a) e con rugosità (b).

Oltre a processi meccanici, esistono anche dei processi fisici che permettono di incrementare i fenomeni adesivi andando a modificare anche la morfologia. Tali processi comprendono trattamenti al Plasma, all’Ozono, agli UV, alla fiamma, ecc...

L’attività sperimentale condotta nel corso di questa attività di dottorato, su campioni polimerici attivati con fiamma, ha dimostrato che l’incremento dell’energia superficiale è legato a due contributi, uno di natura fisica ed uno di natura chimica. Per quanto concerne quello di natura fisica, l’effetto della fiamma è quello di cambiare la morfologia della superficie, eliminando le asperità superficiali e rendendo la superficie più liscia; dal punto di vista chimico, la fiamma pulisce la superficie da contaminanti superficiali, apre le catene polimeriche in superficie ed innesta all’estremità delle catene gruppi funzionali contenenti ossigeno.

Come si evince l’effetto della fiamma è stato duplice ed in letteratura non sono stati riscontrati lavori nei quali è stato isolato il contributo delle singole modifiche (fisiche e chimiche); un obiettivo raggiunto durante il corso di questa attività di dottorato è stato quello di riuscire a scindere i due contributi andando a quantificarne ciascun peso nell’aumento globale di energia superficiale (ref. Capitolo III).

Dagli studi sperimentali si evince che l’incremento di energia superficiale è dovuto in larga parte al contributo legato alla variazione morfologica, mentre il cambiamento della chimica in superficie ricopre un ruolo più marginale.

Se si tiene conto solamente di una modifica legata alla morfologia, i processi meccanici ed i processi fisici appena descritti comportano una modifica superficiale casuale o random. Infatti da un lato tali modifiche possono non essere uniformi sull’intero componente ed in secondo luogo le morfologie che si creano sono differenti da regione a regione.

La modifica casuale della superficie rappresenta un limite di questo tipo di trattamenti, poiché si possono verificare casi in cui una specifica zona (di dimensioni micrometriche o sub-micrometriche) non è stata trattata o ha assunto una morfologia non idonea, generando così fenomeni locali di scollamento.

Da questo tipo di problematica, prendendo esempi dalla natura, si sono sviluppati processi per effettuare micro e nanostrutturazione delle superfici in modo controllato, realizzando forme geometriche di dimensioni e posizioni ben precise che si ripetono su tutta la superficie.

Uno dei primi esempi di micro e nanostrutturazione della superficie è la realizzazione di una superficie simile a quella del fiore di loto per ottenere proprietà superficiali di superidrofobia.

In Figura IV.3 si riportano rispettivamente la morfologia della superficie della foglia di loto e vari esempi nei quali si riproduce una morfologia simile attraverso micro e nanopatterning superficiale su materiali polimerici (PMMA e PS) [52].

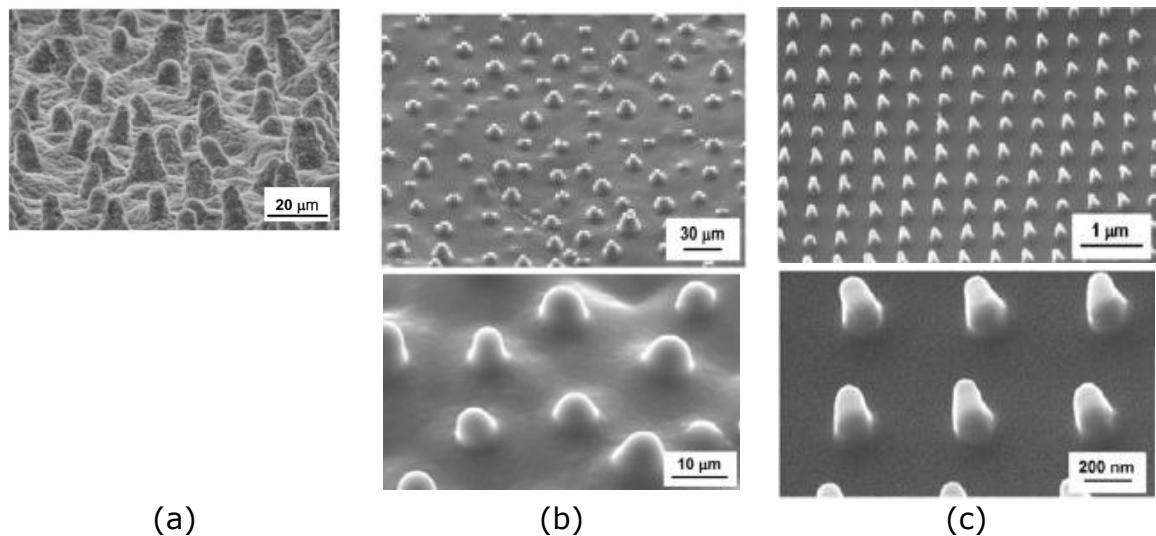


Figura IV.3 (a) morfologia della foglia del loto. Micro (b) e nanopatterning (c) realizzati su superfici polimeriche che riproducono l'aspetto superficiale della foglia di loto.

La dimensione e la distanza relativa dei pillar sulla superficie consente di poter modificare drasticamente il comportamento di una superficie passando all'interno dei due regimi di Wenzel e Cassie-Baxter (ref capitolo I).

Anche se non è stato effettuato uno studio sistematico sul ruolo della rugosità ed il raggio della goccia del liquido depositato, è stato però dimostrato che la transizione tra i due regimi (di Wenzel e Cassie-Baxter) dipende dalla distanza tra i picchi [52-53].

Sono stati effettuati da Gaddegard, pillar cilindrici di diametro di 5 μm ed altezza di 10 μm con differenti distanze relative (7, 7.5, 10, 12.5, 25, 37.5, 45, 60 e 75 μm).

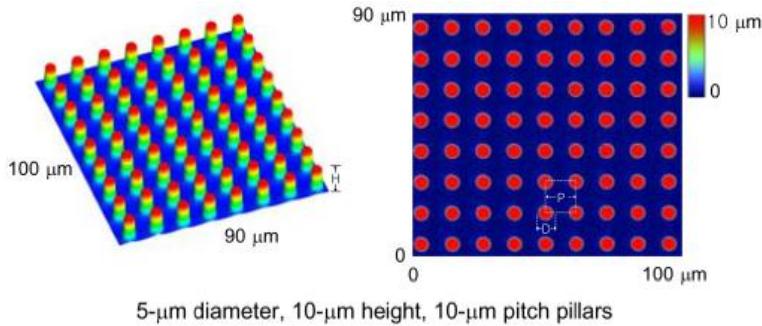


Figura IV.4 Superficie idrofobica di PF3 nanopatternata.

La curvatura della goccia all'interno dei pillar è governata dall'equazione di Laplace (ref Capitolo I) che relazione la pressione all'interno della goccia con la sua curvatura.

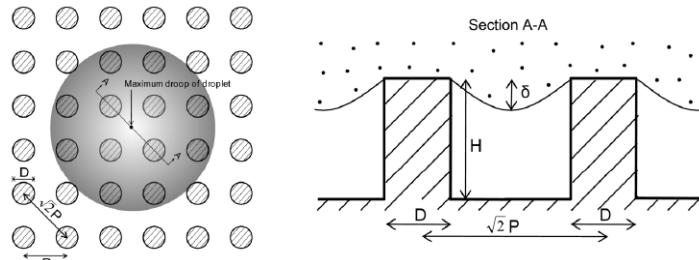


Figura IV.5 Modellazione e studio del comportamento di una goccia applicata sulla superficie patternata.

Se si tiene conto di una configurazione come in Figura IV.5, la massima deflessione della goccia tra i due pillar è data dalla seguente espressione:

$$\delta = \frac{(\sqrt{2}P - D)^2}{R} \quad \text{IV.1}$$

La geometria della superficie (P e H) e il raggio R governano la transizione tra i due regimi.

Se $\delta \geq H$ si passa dal regime di Cassie-Baxter a quello di Wenzel; di seguito in Figura IV.6 è riportato l'angolo di contatto statico in funzione della distanza tra i pillar dove si dimostra che ad una distanza di poco inferiore a 75 μm si verifica la transizione tra i due regimi.

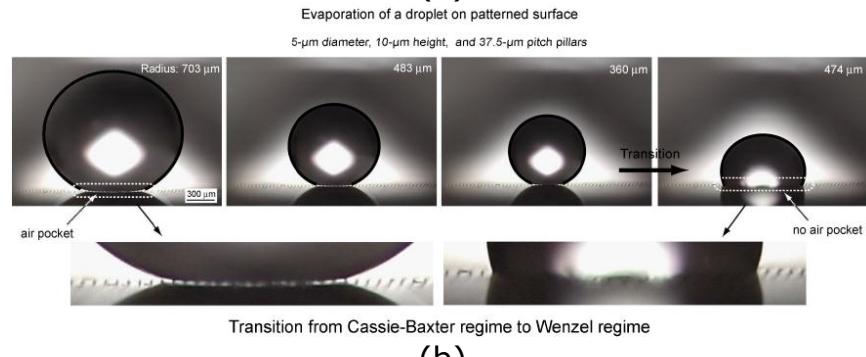
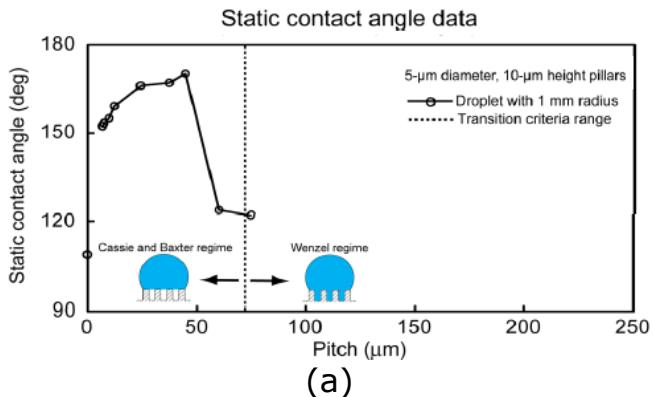


Figura IV.6 (a) Transizione tra il regime di Wenzel e Cassie-Baxter al variare della larghezza del pattern. **(b)** micrografie relative al passaggio tra i due regimi. È evidente nell'ingrandimento in basso a sinistra gli air pocket tra goccia e superficie.

Inoltre dalle microografie di Figura IV.6 (b) si mostra chiaramente il passaggio tra i due regimi al variare della dimensione della goccia.

La transizione dei due regimi dipende non solo dalle dimensioni dei pillar e dalla loro posizione, ma anche dalla dimensione della goccia applicata su di essi (Figura IV.7).

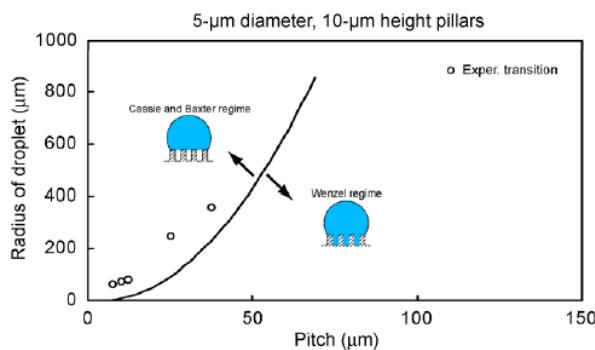


Figura IV.7 (a) passaggio tra i due regimi al variare del volume della goccia.

Con l'esempio appena mostrato è stato possibile dimostrare che modificando opportunamente la superficie è possibile avere proprietà differenti a seconda delle applicazioni.

Gli stessi autori (Gaddegar et all.) hanno sviluppato un'superficie a rugosità controllata per componenti biocompatibili, che influenza sensibilmente la risposta cellulare. Ciò è stato possibile attraverso la realizzazione di una matrice di buchi con diametri inferiori a 120 nm e distanziati tra di loro 300 nm (distanza tra i centri). Tale array copre una superficie di 1 cm² con 10⁹ dots in circa 1 ora tramite electron beam lithography [54-60]. Con questa tecnica ogni foro è realizzato con una singola esposizione del fascio elettronico, inoltre è possibile disporre i buchi secondo geometrie ben specifiche come mostrato in Figura IV.8.

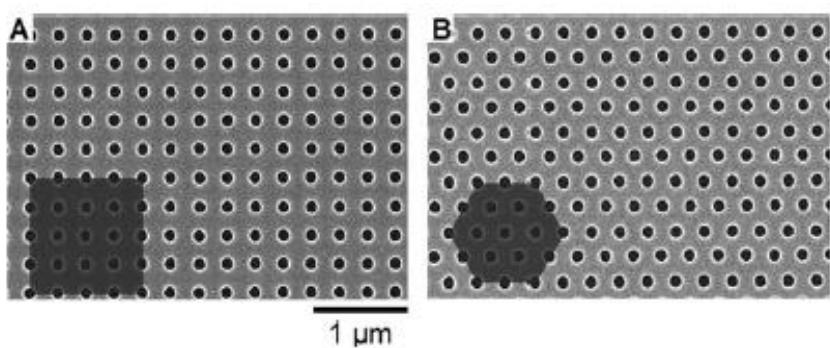


Figura IV.8 Pattern realizzati scavando buchi di diametri nanometrici con differenti configurazioni spaziali.

Il controllo della morfologia superficiale di impianti biocompatibili è un requisito indispensabile per l'adesione e la crescita cellulare. In alcuni casi è necessario sviluppare la crescita cellulare secondo delle direzioni preferenziali a seconda dell'impiego. Di conseguenza è sorta l'esigenza di trovare un metodo affinché una superficie abbia tutti questi requisiti. Dal punto di vista dell'adesione cellulare è importante avere una opportuna rugosità oltre che un particolare stato chimico della superficie; a tal proposito sono state studiate differenti configurazioni di nano e micro-pattern su superfici di PMMA al fine di promuovere l'adesione di osteoblasti (cellule promotori dell'osso).

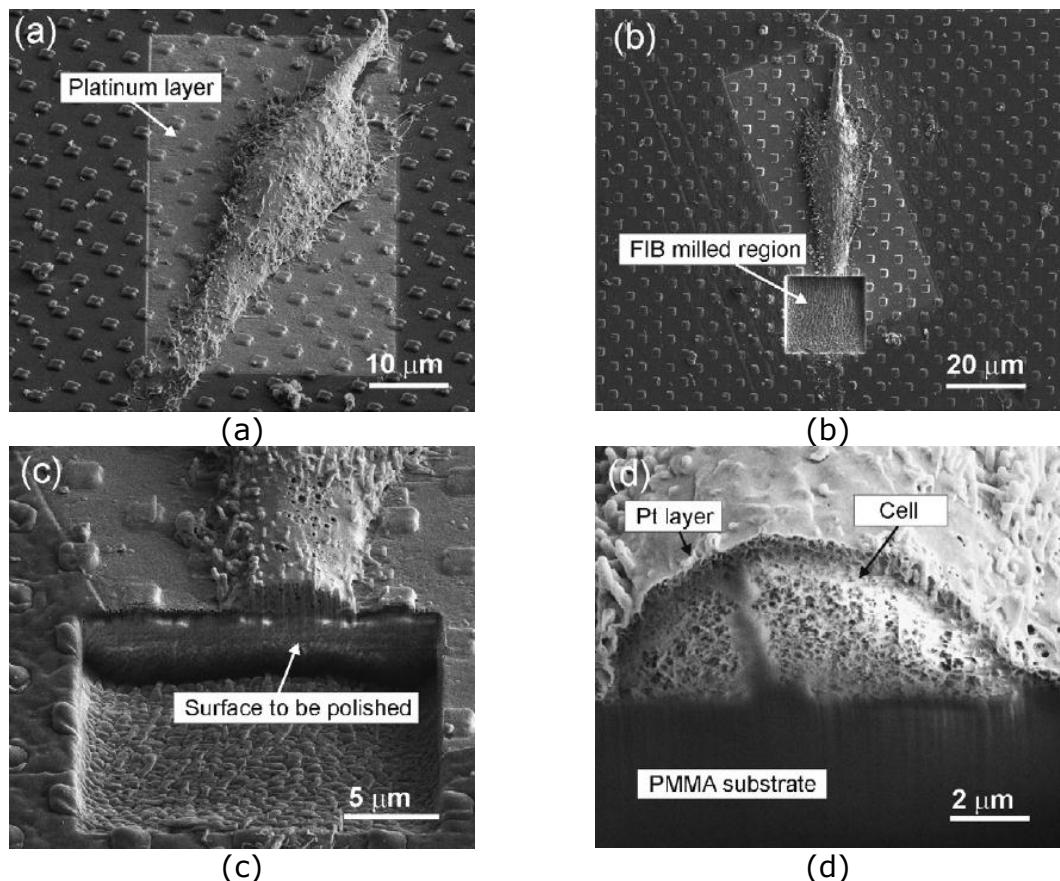


Figura IV.9 (a)Cellula accresciuta su substrato patternato. (b) Micrografia della zona dove è stato effettuato lo scasso tramite fascio ionico. (c) e (d) cross-section in cui si mostra la perfetta adesione della cellula sulla superficie patternata.

Dalle micrografie di Figura IV.9 si evidenzia lo crescita cellulare sopra la superficie, attraverso lo sviluppo di filopodia che si diramano dalla cellula, mentre nella cross-section (immagine D) si evidenzia la completa aderenza della cellula proprio sopra un pillar quadrato.

Attraverso superfici nanopatternate è possibile avere anche il controllo della direzione di crescita delle cellule a seconda delle differenti applicazioni.

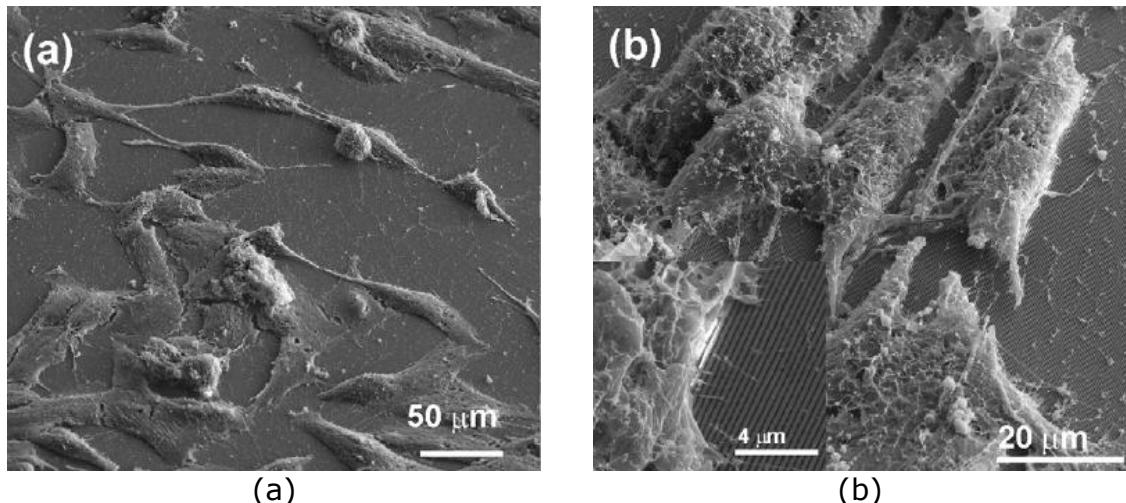


Figura IV.10 (a) direzione casuale delle cellule su superficie con rugosità non controllata. (b) direzione preferenziale della crescita cellulare lungo la direzione di realizzazione del patterning.

Nella micrografia (a) di Figura IV.10, la superficie di PMMA non è stata patternata, è omogenea in ogni direzione e, come si vede, le cellule sono orientate in modo del tutto casuale. Nella micrografia (b) la superficie del campione è stata patternata con una griglia unidirezionale; in questo caso le cellule sono attecchite e sviluppate secondo una direzione preferenziale, lungo la griglia di patternazione.

Tramite questi esempi applicativi, si evince che in qualsiasi settore industriale, dal packaging all’ aeronautico, al biomedicale fino al campo elettronico, la possibilità di modificare in modo controllato la superficie dei materiali, amplia il loro utilizzo, modificando le proprietà prestazionali di superficie a seconda della finalità richiesta. Il controllo accurato della topografia consente di influenzare proprietà chimico-fisiche di superficie quali bagnabilità ed energia superficiale, consentendo di arrivare a proprietà funzionali estreme quali superidrofilia o superidrofobia.

IV.2 Tecnologie per la fabbricazione di superfici a morfologia controllata

La possibilità di fabbricare polimeri con superfici micro e nanostrutturate con elevata accuratezza, buona riproducibilità su larga scala e a basso prezzo è un obiettivo parzialmente raggiunto. La replicazione su larga scala di strutture su superfici polimeriche è già di uso quotidiano se si considera ad esempio la superficie di CD e DVD prodotti con stampaggio ad iniezione oppure ottiche diffrattive ottenute per stampaggio a caldo.

Di seguito vengono riportate le principali tecniche di realizzazione di superfici patternate [61-76].

La **Nano Imprinting Lithography (NIL)** rappresenta una tecnica economica particolarmente attraente per la modifica delle superfici.

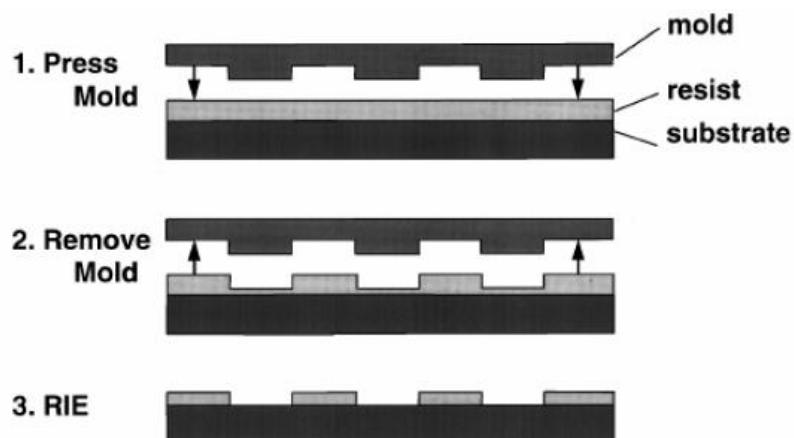


Figura IV.11 Processo di Nano Imprinting Lithography.

Questa metodologia consente di replicare patterning con una risoluzione di pochi nanometri tramite tecniche di stampaggio a caldo, nel quale lo stampo nanopatternato è applicato attraverso una opportuna pressione sul materiale da modificare: vetri, polimeri, ecc... a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Il tipico ciclo di pressione e temperatura è il seguente:

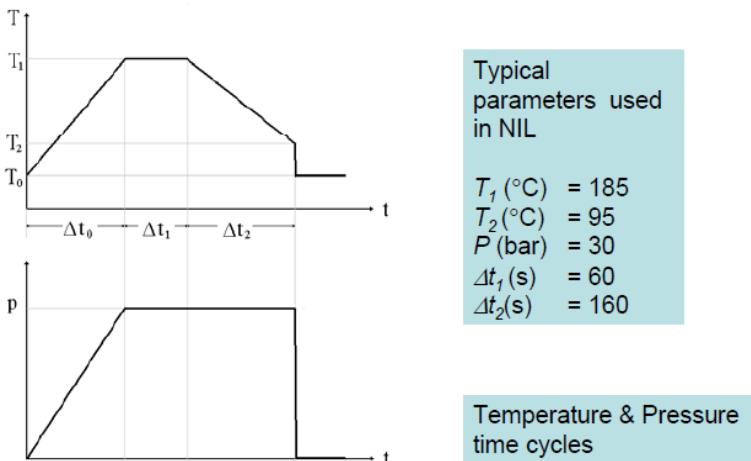


Figura IV.12 Cicli di pressione e temperatura del processo NIL

I pattern realizzati sugli stampi con le tecniche che verranno descritte tra breve, possono essere trasferite con una procedura particolarmente semplice.

Si realizza una matrice con il patterning desiderato. La matrice può essere realizzata su un substrato polimerico sul quale viene realizzato lo stampo in negativo oppure direttamente su un substrato di silicio (tramite tecnologia Reactive Ion Etching).

Per trasferire il patterning sul componente di interesse si procede tramite processo meccanico che consente di replicare il patterning per tutta la dimensione dell'oggetto.

Esistono due principali processi di NIL quello termico e quello ultravioletto.

Il thermal NIL è largamente impiegato per micro e nano-patterning poiché è economico e consente di lavorare su una grande varietà di polimeri.

L'ultraviolet NIL contrariamente al Thermal NIL ha il vantaggio dell'assenza di variazioni del coefficiente di dilatazione termica che impedisce allineamenti precisi, bassa pressione di stampaggio e bassa viscosità consentendo un patterning più uniforme su una grande area.

La limitazione del NIL è la fabbricazione del master/template di replica.

Gli stampi nanopatternati possono essere realizzati attraverso varie tecniche: electron beam lithography, dry etching, focused ion beam, laser ablation, tuttavia le varie tecniche differiscono per risoluzione e tempo necessario a realizzare il patterning.

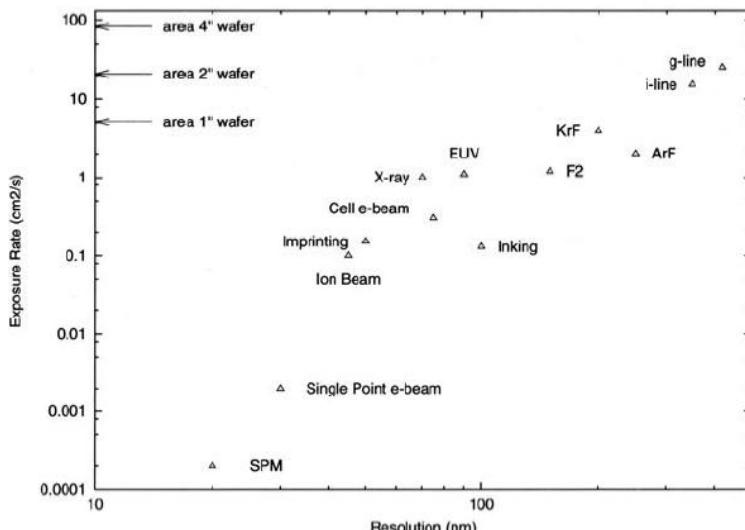


Figura IV.13 Tecnologie per la realizzazione del template

Tutte le tecniche mostrato in Figura IV.13 consentono non solo di realizzare i template, ma anche di effettuare patternazione su superfici di piccole dimensioni tipicamente per applicazioni nel campo della ricerca o su scala di laboratorio.

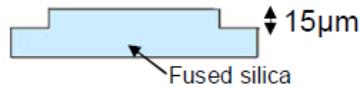
Attualmente le forme del patterning sul tamplate è solitamente eseguito usando l' **Electron Beam Lithography (EBL)**. Tale tecnica ha come vantaggio l'elevata performance e precisione mentre ha lo svantaggio di impiegare lunghi tempi nella realizzazione e avere elevati costi di realizzazione. Tale tecnica è la sola con la quale è possibile controllare la dimensione laterale delle nanostrutture a meno di 10 nm e con una accuratezza di posizione di circa 1 nm. Perfino su grande are, alcuni cm^2 , la precisione del sistema è di circa 20 nm.

L'utilizzo del **Focused Ion Beam (FIB)** può essere impiegato per la produzione di tamplate su silica e rappresenta una tecnologia alternativa all' Electron Beam Lithography (EBL).

Per una realizzazione di strutture 3D su scala nanometrica la tecnologia FIB rappresenta una buona alternativa, tuttavia la lentezza con cui viene effettuato il milling rende questa tecnologia inaccettabile per applicazioni su scala industriale.

La fabbricazione di template, utilizzando il FIB è più semplice confrontato alla catena di processo associata all'uso dell'EBL a causa dei molti step di processo che possono essere omessi ed alla risoluzione raggiunta. Di seguito si riporta a titolo di esempio i pochi step usati durante il processo di nano litografia tramite FIB:

1) Form mesa and template through grinding



2) Coat template with 15nm Cr



3) Structuring with FIB



4) Cr etch and template clean



Figura IV.14 Processo FIB per realizzare template

Durante il processo FIB, vengono depositati 15 nm di Cromo sulla superficie tramite evaporazione termica; di norma viene fatta questa deposizione per limitare gli effetti di carica sulla superficie ed il pattern drift durante l'esposizione al fascio ionico. È preferito il cromo rispetto ad altre sorgenti di evaporazione come l'oro perché il cromo sembra aderire meglio alla superficie della silice fusa.

Come accennato in precedenza lo svantaggio della tecnologia FIB risiede nei tempi lunghi di lavorazione.

Se si necessita di un processo più veloce che permetta di realizzare ampie aree senza richiedere una risoluzione o precisione nanometrica è possibile utilizzare la tecnologia del Laser Ablation.

Tale tecnica può essere considerata complementare al FIB. Infatti sono presenti numerosi esempi in cui l'uso combinato delle due tecniche ha consentito di realizzare una strutturazione della superficie su due scale dimensionali micro e nanometrica.

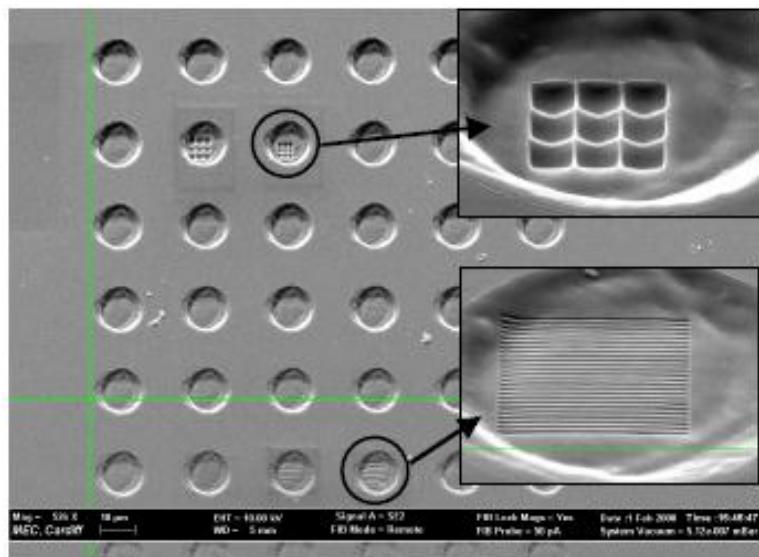


Figura IV.15 Uso combinato del Laser Ablation e del FIB per realizzare superfici micro e nanopatternate.

In Figura IV.15 è riportato un tipico risultato dell'uso combinato delle due tecniche. Infatti si mostra chiaramente il nanopatterning realizzato tramite il FIB su una topografia preesistente creata usando la tecnologia di Laser Ablation. In particolare con il Laser Ablation è stata realizzata una matrice di buchi 10x6, di diametro 10 µm; essi hanno una differente profondità che varia da 150 nm a 3 µm. Successivamente dentro ciascun buco sono state fabbricate delle microlenti concave tramite il FIB.

Queste due applicazioni hanno evidenziato la possibilità di realizzare una strutturazione del polimero su due scale dimensionali differenti utilizzando due tecnologie, una (Laser Ablation) che effettua lavorazioni molto più veloci con minor risoluzione, l'altra (FIB) impiega più tempo ma con risoluzioni dell'ordine del nanometro.

Per quanto riguarda il processo di trasferimento, la risoluzione ottenuta con la tecnica di stampaggio ad iniezione (**injection molding**) è uguale a quella di stampaggio a caldo (**hot embossing**). Il problema principale dell' hot embossing è relativo al tempo di fabbricazione poiché a causa dei tempi necessari al raffreddamento, è sempre superiori al minuto. Contrariamente lo stampaggio ad iniezione consente di produrre una maggiore quantità di pezzi allo stesso tempo, inoltre la sua capacità è quella di formare e nanostrutturare la superficie simultaneamente su tutte le facce dell'oggetto.

In letteratura sono stati riportati oggetti stampati ad iniezione con buchi di diametri da 50-60 nm e distanza tra un foro e l'altro al di sotto dei 30 nm.

Uno schema indicativo del processo di formatura per stampaggio ad iniezione viene mostrato di seguito:

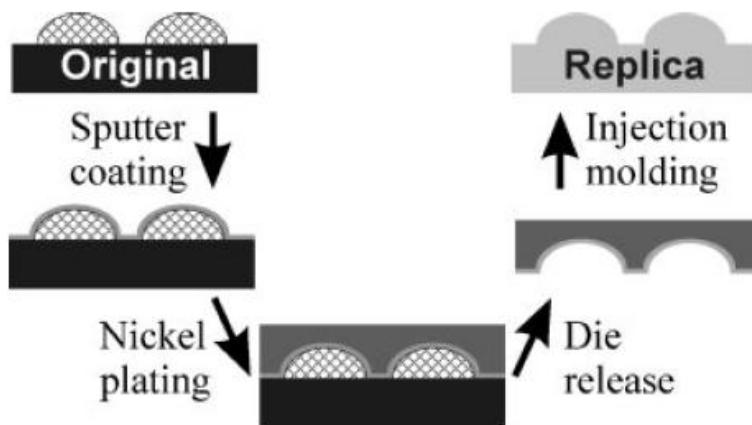


Figura IV.16 Processo di formatura per stampaggio

Sulla forma originale (master) viene depositato un sottile layer di materiale conduttore che segua perfettamente la morfologia originale. Questo layer conduttivo è usato per elettrodepositare un materiale stabile che viene utilizzato come supporto.

Il sottile strato conduttore e il supporto metallico sono poi rimossi dalla forma originale e usati come stampo per lo stampaggio ad iniezione di polimeri termoplastici.

Lo stampaggio ad iniezione è più veloce e preferito in campo industriale per fabbricare una grande quantità di prodotto in breve tempo. I DVD sono il tipico esempio prodotto con questa tecnica. Le dimensioni delle cavità sono di circa 300 nm di diametro e 120 nm di profondità. Questi cicli di stampaggio così veloci sono ottenuti attraverso l'iniezione di polimero fuso ad alta velocità nello stampo costituito da una matrice di nichel. Lo stampo è tenuto ad una temperatura tale che il polimero solidifica quando lo stampo è completamente riempito. Il vantaggio dello stampo ad iniezione non è legato solamente al basso costo di realizzazione, ma anche alla possibilità di realizzare superfici patternate su componenti curvi (superficie 3D).

La procedura di realizzazione è riportata in Figura IV.17.

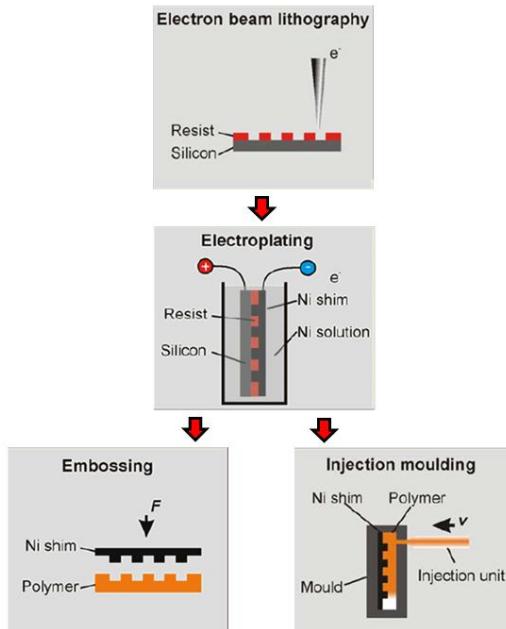


Figura IV.17 Processo di stampaggio a caldo e ad iniezione.

Per la produzione industriale su larga scala, lo stampaggio ad iniezione sembrerebbe offrire la soluzione ideale. Ogni replicazione viene fatta in pochi secondi, tuttavia tale metodologia richiede macchine specializzate e strumenti utilizzabili solo per una sola specifica soluzione.

Negli ultimi anni sono stati ricercati metodi alternativi a questi descritti fino ad ora, per preparare superfici nanostrutturate per diverse applicazioni dal biomedicale alla meccanica alla fisica.

Uno dei due principali metodi è il **Polymer Phase Separation**

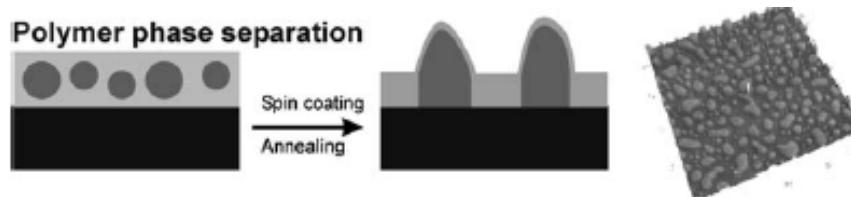


Figura IV.18 Polymer phase separation

In questo processo viene impiegato un blend di due polimeri che sono soggetti spontaneamente ad una separazione di fase (immiscibili) e formano una nano topografia

random attraverso spin coatings. La composizione e la concentrazione del blend e la velocità dello spin determinano la topografia della superficie. Dopo lo spin coat il prodotto è già pronto per essere utilizzato senza ulteriori processi, anche se alcune miscele richiedono un successivo raffreddamento per ottenere una superficie chimicamente omogenea.

Anche se questa tecnica è molto semplice essa presenta alcune limitazioni, infatti le dimensioni verticali possono essere controllate attraverso la composizione e la concentrazione, mentre le dimensioni laterali delle strutture non sono uniformi nelle dimensioni.

La tecnica è particolarmente semplice ed economica, ma non si raggiungono precisioni elevate della nanostrutturazione.

Il secondo processo alternativo è il **Colloidal Lithography**.

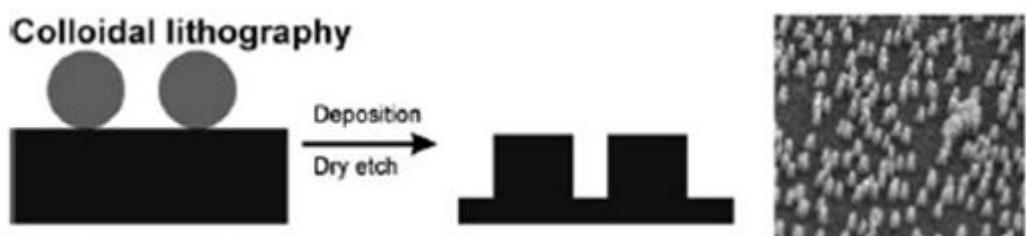


Figura IV.19 Colloidal lithography

In questo processo una sospensione colloidale viene applicata sulla superficie da patternare; la densità delle particelle sulla superficie può essere controllata attraverso il legame ionico del cuscinetto di supporto. La dimensione laterale della nanostruttura è controllata dalle dimensioni della particelle usate. Tuttavia durante la realizzazione di un monolayer, la dimensione della nanostruttura può essere ridotta nell'intervallo di densità di impacchettamento delle sfere.

Tale tecnica ha un elevato impiego potenziale per produrre nanostrutturazioni su larga scala.

IV.3 Analisi delle problematiche inerenti la misura dell'energia superficiale su superfici a rugosità controllata.

La realizzazione di superfici a rugosità controllata tramite micro- e nano-patterning si sta sviluppando in diversi settori industriali per componenti di grandi dimensioni, quali superfici anti-ice per ali di velivoli o superfici antisporcamento per applicazioni edilizie, e per componenti di piccole dimensioni quali MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) e NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) nel settore elettronico, infine protesi e stent nel settore biomedicale.

Su componenti di grandi dimensioni, proprietà superficiali di adesione, bagnabilità ed energia superficiale “reale” possono essere valutati tramite strumenti di caratterizzazione classici, come quello sviluppato in questa attività di tesi (strumento per la misura dell’angolo di contatto).

Questo strumento consente di effettuare misure macroscopiche attraverso l’applicazione di gocce di diversi liquidi, tuttavia il valore di energia superficiale “reale” è mediato sulla regione di analisi.

Nel caso di componenti di piccole dimensioni (micrometriche) o nel caso in cui si voglia sviluppare una indagine più accurata a livello micro e nanometrico per studiare gli effetti di scala, l’applicazione di gocce di liquidi non è utilizzabile. Si consideri che per gocce di circa 3 μl , il diametro medio di una goccia è di circa 1 mm, di conseguenza su componenti di dimensioni micrometriche sulle quali possono essere presenti zone con differente energia superficiale “reale” (a seguito di differenti nanostrutture della superficie), la tecnica classica non consente di misurare la variazione di tali proprietà. Si deve tenere conto, inoltre, che tramite la misura dell’angolo di contatto, l’energia superficiale è calcolata almeno con tre differenti liquidi (ref paragrafo I.2) e per ciascun liquido si consiglia di effettuare almeno sei deposizioni di gocce. È evidente che tale tecnica presenta notevoli limitazioni se si intendono studiare tali proprietà su scale dimensionali inferiori a quella macroscopica.

Tenendo conto di questa limitazione sono state studiate nuove e più sofisticate tecniche di caratterizzazioni che permettono di valutare l’energia superficiale su scala micrometrica e submicrometrica. In particolare attraverso tecniche di nanoindentazione e microscopia a forza atomica, sono stati sviluppati dei modelli che permettono di studiare tali proprietà.

V MESSA A PUNTO DI UNA NUOVA METODOLOGIA DI CARATTERIZZAZIONE DELL'ENERGIA SUPERFICIALE SU SCALA MICRO E NANOMETRICA.

V.1 Descrizione delle tecniche di caratterizzazione prese in esame in questa attività.

V.1.1 Nanoindentazione

Per effettuare misure di durezza e modulo elastico di materiali massivi o rivestimenti si realizza una prova di indentazione. Nel corso di una generica prova di indentazione [77], un indentatore (definito in generale come un corpo di geometria e proprietà meccaniche perfettamente note) è portato in contatto con la superficie del provino in esame.

La geometria caratteristica del contatto è univocamente identificata da quella dei due corpi, e può essere genericamente classificata in due classi fondamentali:

- (a) contatto conforme: area di contatto indipendente dal carico applicato
- (b) contatto non conforme: area di contatto dipendente dal carico applicato secondo una funzione nota



Figura V.1 (a) contatto conforme (esempio cilindro-piano). (b) contatto non conforme (esempio sfera-piano).

Si definisce *durezza* (Meyer) la pressione di contatto che si realizza in corrispondenza del carico massimo applicato.

Essa è definita, nell'ipotesi di assenza di attrito, come il rapporto tra il carico massimo applicato e l'area proiettata di contatto:

$$H_M = \frac{P_{\max}}{A_{proj}}$$

V.1

Le grandezze fondamentali ed essenziali nel corso di una prova di indentazione sono quindi (1) il carico di contatto P e (2) l'area di contatto A_{proj} .

Una prova di *indentazione standard* prevede l'applicazione di carico massimo P , la visualizzazione dell'impronta tramite microscopia ottica, la misura delle sue dimensioni caratteristiche d e il calcolo dell'area di contatto A_{proj} e quindi del valore di durezza.

Una prova di *indentazione strumentata* [78-100] (Instrumented indentation testing, IIT) prevede invece l'acquisizione ed il controllo continuo in contoreazione durante la prova di carico applicato P e profondità di indentazione (o affondamento relativo) h , tramite l'utilizzo di una cella di carico e di un sensore di spostamento che varia a seconda del tipo di strumento, senza la necessità di visualizzazione dell'impronta.

L'affondamento relativo h è correlato all'area di contatto tramite una opportuna funzione, che varia a seconda della geometria dell'indentatore e può essere corretta a seconda delle proprietà attese del materiale, definita come *funzione d'area*:

$$A_{proj} = f(h)$$

V.2

L'obiettivo fondamentale di una prova di indentazione è quello di correlare tali grandezze misurate con le proprietà meccaniche di superficie (intrinseche ed estrinseche) del materiale.

A tale scopo, si rende necessario l'utilizzo di modelli che descrivano in modo esaustivo il contatto tra due corpi al variare di P e h (o A_{proj}).

In generale i modelli che descrivono il contatto tra corpi possono essere classificati in tre gruppi fondamentali:

1. Contatto Elastico;
2. Contatto Elasto-Plastico;
3. Contatto completamente plastico (*fully plastic regime*)

A seconda della geometria dell'indentatore, nel corso di una prova si attraversano gradualmente tutte e tre le condizioni secondo funzioni prevedibili della profondità di indentazione h o del carico applicato P .

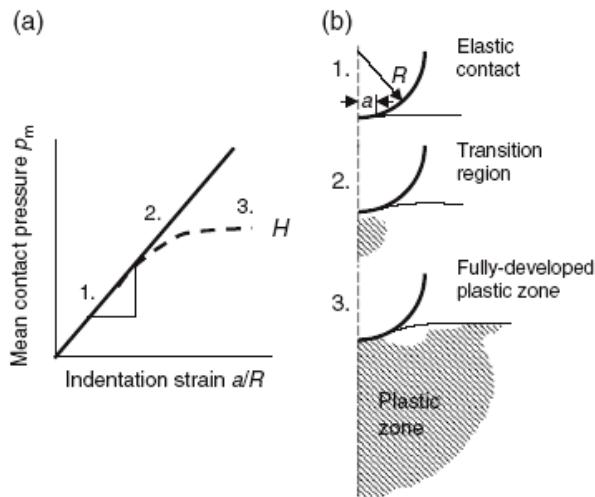


Figura V.2 (a) Stress di indentazione vs deformazione di indentazione nel caso di un indentatore sferico. (b) evoluzione schematica della zona di deformazione plastica.

In questa sede, non si scenderà nei dettagli analitici dei problemi di meccanica del contatto, ma verranno solo fornite le equazioni fondamentali per la corretta comprensione delle procedure adottate nella pratica sperimentale per la analisi di un generico set di dati proveniente da misure di nanoindentazione.

Nel caso del Nano Indenter Agilent G200 (figura V.3 (a) e (b)), la forza viene applicata tramite un avvolgimento magnetico facendo variare l'intensità della corrente circolante. La misura dello spostamento è invece fornita da un sensore capacitivo costituito da tre piastre: una collegata all'indentatore e le altre due fisse. Variando la capacità si misura lo spostamento, ottenendo una risoluzione nominale di 0.01nm. Il movimento dell'indentatore unicamente verticale (un solo grado di libertà) è determinato da un sistema di molle (Figura V.3(b)) che garantiscono al sistema una elevatissima rigidezza trasversale, mantenendo una bassa rigidezza verticale.

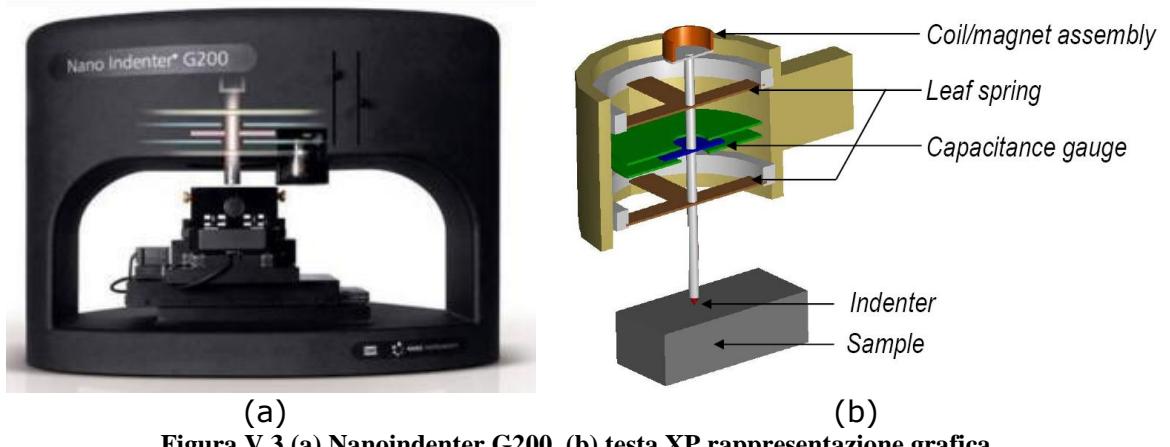


Figura V.3 (a) Nanoindenter G200. (b) testa XP rappresentazione grafica.

Tale prova viene in genere realizzata utilizzando indentatori sferici o piramidali Berkovich (piramide a base triangolare) e Vickers (piramide a base quadrata), entrambi assimilabili ad indentatori conici, e caratterizzati da un angolo equivalente pari a 70,3°.

In Figura V.4 sono riportate anche le geometrie caratteristiche degli indentatori Knoop (raramente usati per prove di nanoindentazione) e Cube Corner (usati spesso per la misura della tenacità a frattura tramite nanoindentazione).

Tuttavia è importante sottolineare come un indentatore reale sia sempre caratterizzato da una differenza significativa rispetto alla geometria ideale: ogni indentatore reale è infatti caratterizzato da un raggio di curvatura finito all'apice, pari a circa 300-500 nm per un indentatore Vickers nuovo e circa 20nm per un indentatore Berkovich nuovo.

La geometria reale di un generico indentatore piramidale è quindi assimilabile a quella di un cono (equivalente) caratterizzato da una punta sferica (geometria sfero-conica). Dal punto di vista matematico tale geometria può essere descritta come un iperboloido di rivoluzione.

Ciò comporta che:

- per carichi applicati molto bassi il contatto è sempre di tipo sfera piano e passa, prima di avere una zona plastica perfettamente sviluppata, attraverso le fasi elastico ed elasto-plastico: questo fenomeno è molto più gravoso nel caso di un indentatore Vickers (maggiore raggio di curvatura all'apice);
- per questo motivo è in genere utilizzato un indentatore di tipo Berkovich per la realizzazione di prove di nanoindentazione;

- la ricostruzione della geometria reale dell'indentatore all'apice è comunque fondamentale per avere una descrizione accurata del comportamento a bassi carichi;
- considerando che all'aumentare del numero di prove realizzate con una singola punta aumenta progressivamente il suo raggio di curvatura all'apice, risulta chiaro come la conoscenza della geometria reale dell'indentatore sia sempre più rilevante al procedere dell'usura della stessa.

VICKERS FV	KNOOP INDENTER FK	BERKOVICH TB	CUBE CORNER TC
Standard Vickers indenter: $a = 68.00^\circ$ Available as Traceable Standard	Standard Knoop indenter defined by 2 angles: $d = 172.50^\circ, g = 130.00^\circ$	Berkovitch: $a = 65.03^\circ$ Mod. Berkovich: $a = 65.27^\circ$ Available as Traceable Standard	Cube corner: $a = 35.26^\circ$ Available as Traceable Standard

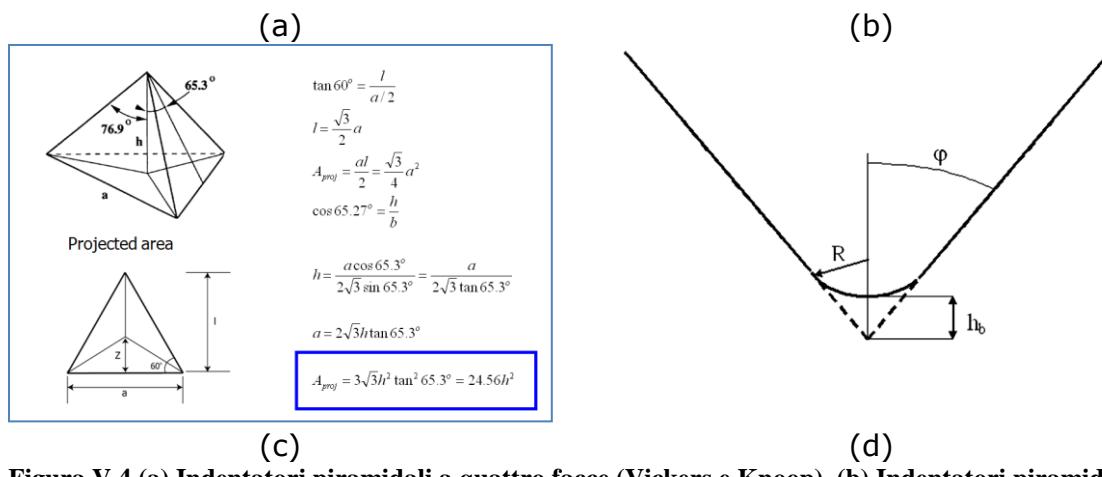


Figura V.4 (a) Indentatori piramidali a quattro facce (Vickers e Knoop), (b) Indentatori piramidali a tre facce (Berkovich e Cube Corner), (c) geometria IDEALE di un indentatore Berkovich, geometria REALE di un indentatore piramidale.

Il risultato tipico di una prova di indentazione è quindi rappresentato dalla curva **P-h**, di cui si riporta un esempio nel caso di indentatore piramidale (Figura V.5).

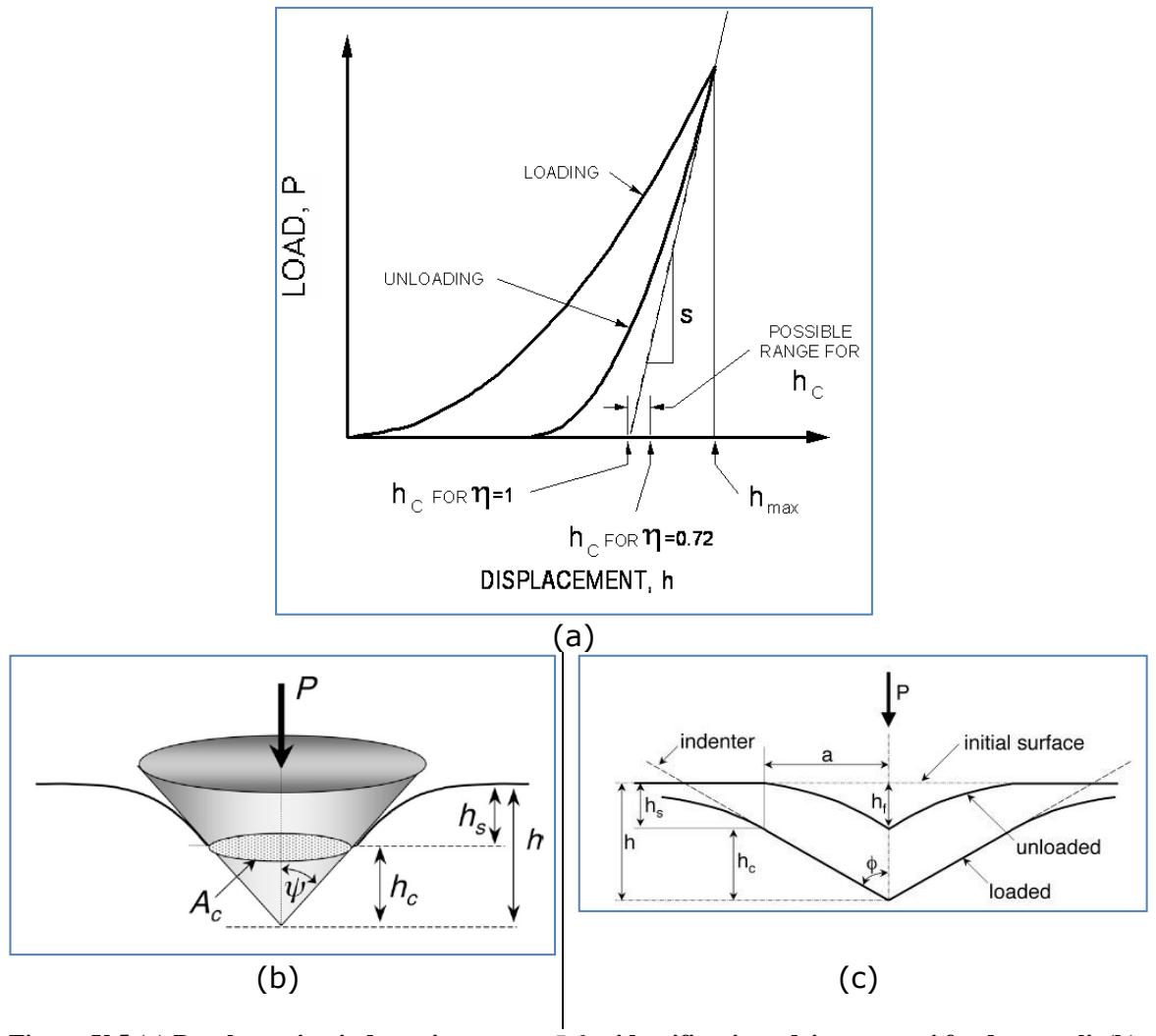


Figura V.5 (a) Depth-sensing indentation: curva $P-h$ e identificazione dei parametri fondamentali. **(b)** Geometria del contatto sotto l'azione di un carico P : deformazione plastica all'interno dell'area di contatto e deflessione elastica (sink-in) ai bordi dell'area di contatto.. **(c)** Geometria del contatto per un carico P (loaded) e a seguito della rimozione dell'indentatore (unloaded).

Tale curva è caratterizzata da:

- 1 tratto di carico (loading), in cui si hanno deformazioni di tipo elasto-plastico, il cui ammontare relativo varia al variare del carico massimo applicato;
- 2 tratto di scarico (unloading), in cui si ha il recupero elastico del materiale a seguito della rimozione controllata dell'indentatore.

Da notare che se non avvengono fenomeni di plasticità inversa, in questa ultima fase si ha *unicamente* deformazione di tipo elastico, e possono quindi essere usate le soluzioni

analitiche della meccanica del contatto elastica applicate al momento dell'inizio della fase di scarico, usando opportuni accorgimenti.

Le due proprietà meccaniche più frequentemente misurate tramite nanoindentazione sono:

- la durezza (H);
- il modulo elastico (E).

Il metodo di Oliver-Pharr [78,79] (tipicamente usato) consiste essenzialmente in una procedura ben definita che permette di ricavare in modo univoco la durezza H ed il modulo elastico E di un materiale a partire dalla analisi di una generica curva $P-h$ proveniente da una prova di indentazione strumentata (nessuna prescrizione sui parametri della prova).

Il metodo richiede quindi come dato di **input** un set di dati carico-affondamento ($P-h$) e prevede come dati di **output** il modulo elastico e la durezza calcolati in corrispondenza del carico massimo.

Tale metodo si basa innanzitutto su alcune **ipotesi fondamentali**:

- a. il materiale in esame è omogeneo ed isotropo,
- b. il comportamento meccanico del materiale è indipendente dalla velocità di deformazione, ovvero non si hanno fenomeni di creep,
- c. la geometria del contatto è definita come in fig. 6b-c e comporta essenzialmente deflessione elastica del materiale ai bordi esterni del contatto (sinking-in) e deformazione puramente plastica all'interno dell'area di contatto

Qualora una di queste ipotesi dovesse venire meno, il metodo convenzionale di Oliver-Pharr comporterebbe degli errori che dovranno essere presi in considerazione e corretti.

La procedura convenzionale (Oliver-Pharr) per il calcolo del modulo elastico e della durezza della superficie in esame a seguito di una prova di nanoindentazione è descritta di seguito nei suoi passi fondamentali.

La prima operazione rilevante da eseguire sui dati $P-h$ forniti dallo strumento è l'identificazione della superficie del campione (ovvero lo "zero" della prova). La procedura convenzionale prevede di andare a identificare una variazione significativa di

pendenza nella curva P-h che sia conseguenza dell'avvenuto contatto tra l'indentatore e il campione (Figura V.6).

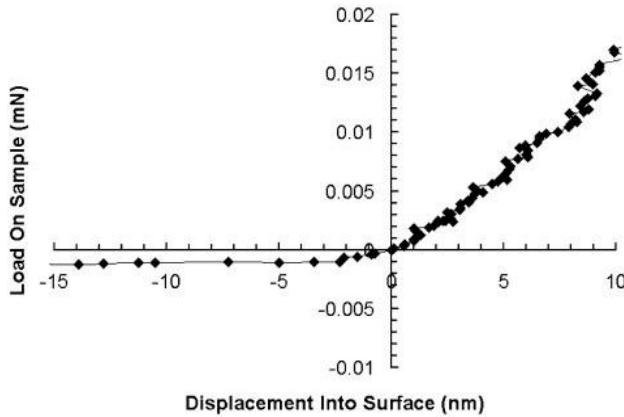


Figura V.6 Analisi dei dati grezzi P-h per la determinazione della superficie

Non appena definito lo zero della prova, è possibile procedere alla analisi e calcolo delle proprietà meccaniche di interesse.

In una analisi convenzionale le quantità rilevanti che vengono utilizzate per il calcolo di modulo e durezza sono il carico massimo (P_{max}), la profondità massima (h_{max}), la profondità finale o residua dopo lo scarico (h_f) e la pendenza della parte iniziale della curva di scarico ($S=dP/dh$). Il parametro S ha la dimensione di una forza per unità di lunghezza ed è conosciuto come la rigidezza di contatto elastico o, più semplicemente, rigidezza di contatto. La durezza e il modulo elastico derivano univocamente da queste quantità.

Il modulo elastico ridotto (reduced modulus), che descrive il contatto elastico tra il campione e l'indentatore, è ricavato semplicemente dalle misura della rigidezza di contatto e dell'area di contatto, effettuate al momento dell'inizio della fase di scarico, tramite la seguente relazione derivante dalla soluzione di Sneddon per il contatto elastico tra un cono ed una superficie piana:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{proj}}}$$

V.3

La Eq. (3) deriva dalla teoria del contatto elastico (Sneddon, 1966) ed è valida per ogni tipo d'indentatore descrivibile come una funzione regolare di un solido di rivoluzione. Poiché tale equazione è derivata per un indentatore assalsimmetrico, essa formalmente si applica solo per contatti circolari. Il fattore correttivo β è quindi introdotto per tener conto della geometria non assalsimmetrica degli indentatori di uso comune (Vickers, Berkovich).

Per indentatori piramidali tipo Vickers $\beta = 1.012$; per sezioni triangolari tipo Berkovich $\beta = 1.034$.

La normativa ISO 14577-1 prevede comunque l'utilizzo di un coefficiente $\beta = 1$.

Nella pratica sperimentale (Oliver-Pharr), la rigidezza di contatto S viene calcolata tramite interpolazione di una porzione (in genere il 50%) della curva di scarico (unloading) con una equazione del tipo:

$$P = B \cdot A \cdot (h - h_f)^m \quad V.4$$

dove B e m sono i parametri di interpolazione e h_f è l'affondamento finale misurato. La rigidezza di contatto S è calcolata analiticamente differenziando l'Eq. (V.4) e calcolandone il valore per $h = h_{max}$ cioè:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = B \cdot m \cdot (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad V.5$$

Il passo successivo della procedura è quello di determinare l'affondamento di contatto h_c , che, in accordo con le ipotesi alla base del metodo, è prevista essere sempre minore rispetto alla profondità totale di penetrazione h_{max} .

L'affondamento di contatto è calcolato come:

$$h_c = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad V.6$$

dove ε è una costante che dipende dalla geometria dell'indentatore. Le soluzioni analitiche di meccanica del contatto elastico prevedono che per indentatori sferici $\varepsilon = 0,75$ e $h_c/h = 0,5$ e per indentatori conici $\varepsilon = 0,72$ e $h_c/h = 2/\pi$.

Analisi agli elementi finiti [78] hanno mostrato come l'eq. (V.6) funzioni in modo ottimale anche per un contatto di tipo elasto-plastico usando $\varepsilon = 0,75$.

L'area di contatto A_{proj} è calcolata (eq. V.2) in modo continuo come funzione della profondità di indentazione h_c :

$$A_{proj} = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad V.7$$

Dove la funzione $f(h_c)$, nota come funzione d'area (eq. V.2), rappresenta la sezione caratteristica dell'indentatore in funzione dell'affondamento di contatto; tale funzione viene calcolata tramite calibrazione su campione standard in Silice amorfa (SiO_2), e descrive essenzialmente la geometria reale dell'indentatore; $C_0 \dots C_8$ sono delle costanti determinate dalla procedura della curva di misura. Questo tipo di relazione permette di descrivere agevolmente un gran numero di geometrie rilevanti dal punto di vista pratico-sperimentale. La piramide perfetta o il cono sono rappresentate solo dal primo termine C_0 , mentre il secondo termine descrive un paraboloide di rivoluzione, approssimabile ad una sfera per piccole profondità di penetrazione. Una sfera perfetta di raggio R è invece descritta dai primi due termini da $C_0 = -\pi$ e $C_1 = 2\pi R$.

La tabella seguente riporta le geometrie (funzioni d'area) ideali degli indentatori comunemente usati per prove di nanoindentazione:

Indenter type	Projected area	Semi angle (q)	Effective cone angle (a)	Intercept factor (ε)	Geometry correction factor (β)
Sphere	$A \approx \pi^2 R h_p$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3h_p^2 \tan^2 \theta$	65.3 °	70.2996 °	0.75	1.034
Vickers	$A = 4h_p^2 \tan^2 \theta$	68 °	70.32 °	0.75	1.012
Knoop	$A = 2h_p^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1=86.25^\circ$ $\theta_2=65^\circ$	77.64 °	0.75	1.012
Cube Corner	$A = 3h_p^2 \tan^2 \theta$	35.26 °	42.28 °	0.75	1.034
Cone	$A = \pi h_p^2 \tan^2 \alpha$	α	α	0.72	1

Tabella V-1

I primi due termini descrivono anche una iperboloido di rivoluzione, una forma a cui si può approssimare molto bene una punta arrotondata di cono o piramide che approcci un angolo fisso a grande distanza dalla punta.

Dalla misura del modulo ridotto (eq. V.3), e conoscendo il rapporto di Poisson e le proprietà dell'indentatore, si può ricavare il **modulo elastico del materiale**:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s}{E_s} + \frac{1-\nu_i}{E_i} \quad V.8$$

Dove con il pedice *s* si intendono le proprietà del campione e con il pedice *i* le proprietà dell'indentatore.

L'eq. (V.7) tiene semplicemente conto del fatto che nel corso di una prova di indentazione il contatto preveda necessariamente anche la deformazione elastica dell'indentatore che deve essere tenuta in considerazione per il calcolo delle proprietà elastiche del materiale.

È da sottolineare quindi come la possibilità di estrapolare il modulo elastico richieda la conoscenza del rapporto di Poisson del materiale; è stato tuttavia dimostrato come una incertezza sul valore del rapporto di Poisson dell'ordine del 10% comporti, per il calcolo del modulo elastico, un errore inferiore al 2%.

Infine è subito calcolabile, una volta nota la funzione d'area, la **durezza** del materiale:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{proj}|_{h \max}}$$

V.9

Nel caso di misure di nanoindentazione su materiali metallici, esiste una relazione semiempirica di correlazione tra la durezza misurata e il carico di snervamento:

$$\sigma_y \approx H / 3$$

V.10

Occorre tuttavia sottolineare come in molte occasioni sia sufficiente conoscere solo la durezza senza necessità di avere una stima accurata del carico di snervamento: ad esempio, nell'ambito di una analisi comparativa tra più campioni simili, quello che mostrerà la durezza maggiore sarà anche caratterizzato dal carico di snervamento maggiore.

L'intera procedura (metodo di Oliver-Pharr) per l'estrapolazione delle proprietà di base da una prova di nanoindentazione è riassunta in modo schematico nella seguente figura:

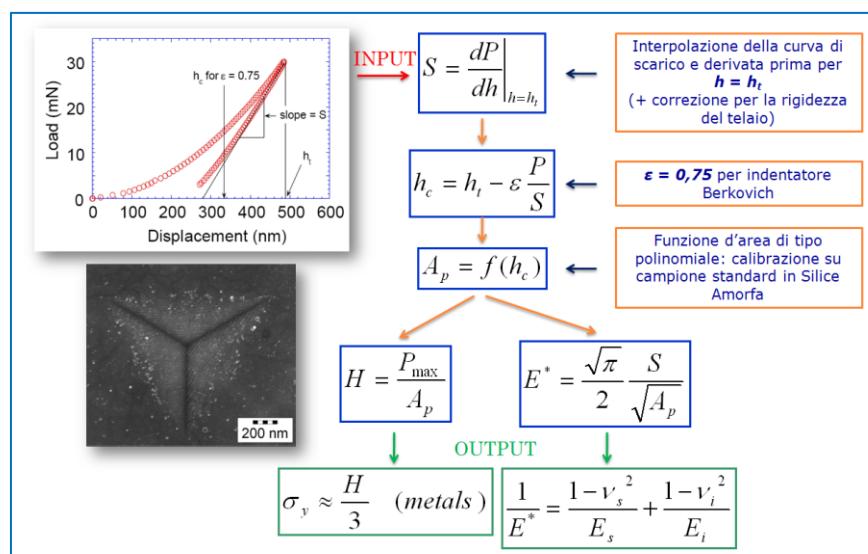


Figura V.7 Riassunto schematico per la procedura seguita (metodo di Oliver-Pharr [1-2]) per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova standard di nanoindentazione. Data in ingresso (INPUT) una generica curva Carico-Affondamento, si ha in uscita (OUTPUT) la durezza e il modulo elastico calcolati al carico massimo nel momento di inizio della fase di scarico.

Nella pratica sperimentale, la procedura seguita è più complessa rispetto a quella ideale, essendo previsti degli ulteriori passi mirati a correggere alcuni errori strumentali, in particolare:

1. Correzione della deriva termica (deformazione termica differenziata tra campione e punta durante la prova);
2. Correzione della rigidità del telaio e calcolo della rigidità complessiva del sistema telaio/punta/campione (si ricorda che quando gli affondamenti sono dell'ordine del nm è rilevante anche la deformazione del telaio durante la prova).

V.I.2 Microscopia a Forza Atomica (AFM)

La microscopia a forza atomica è una potente tecnica di indagine superficiale che sfrutta le forze di interazione che si sviluppano fra gli atomi di una punta molto fine e quelli della superficie del campione da analizzare.

La forza interatomica fra due oggetti puntiformi viene descritta dal potenziale di Lennard-Jones:

$$U(r) = -U_0 \cdot \left[\left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 \right] \quad \text{V.11}$$

Nella equazione r è la distanza fra gli atomi e U_0 e r_o sono rispettivamente l'energia e la distanza tra gli atomi in condizioni di equilibrio. Quando la distanza fra gli atomi diventa minore di r_o , le forze di interazione fra gli atomi passano da attrattive a repulsive. Quando gli atomi più esterni della punta si avvicinano agli atomi superficiali del campione, il sovrapporsi delle nuvole elettroniche crea una forte carica repulsiva proporzionale alla densità totale degli elettroni. Dall'analisi delle forze di interazione è possibile risalire sia alla topografia sia ad altre caratteristiche superficiali del campione. In Figura V.8 sono riportate le varie forze che si stabiliscono fra punta e campione man mano che la punta si avvicina alla superficie da analizzare.

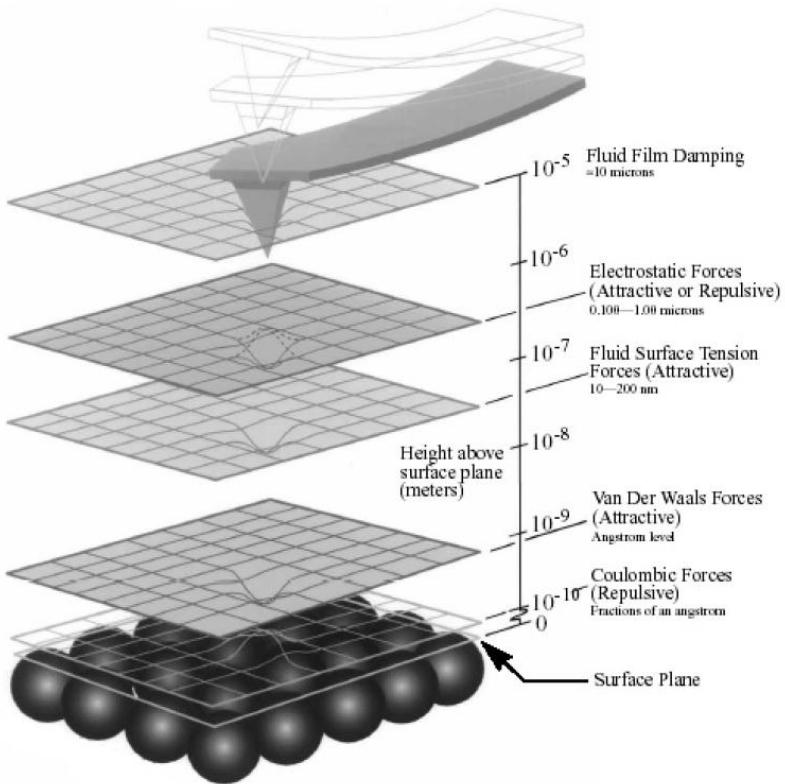


Figura V.8 Vari tipi di forza incontrati dalla punta AFM nel suo approccio alla superficie del campione

Rispetto ad altre tecniche di caratterizzazione superficiale, l'AFM presenta alcuni vantaggi. Le forze in gioco in un'analisi AFM sono di tre o quattro ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle esercitate da uno strumento tradizionale come ad esempio un profilometro meccanico. Questo permette di investigare in maniera non distruttiva anche materiali con bassi carichi di deformazione plastica o campioni biologici. Con l'AFM è possibile anche, con opportuni accorgimenti, effettuare indagini superficiali in ambienti liquidi. Inoltre, grazie alle ridottissime dimensioni della punta, l'AFM permette di ottenere immagini di altissima qualità anche a scala nanometrica. Infine, poiché questa tecnica sfrutta le forze di interazione atomiche, è possibile effettuare facilmente misure su campioni non conduttori.

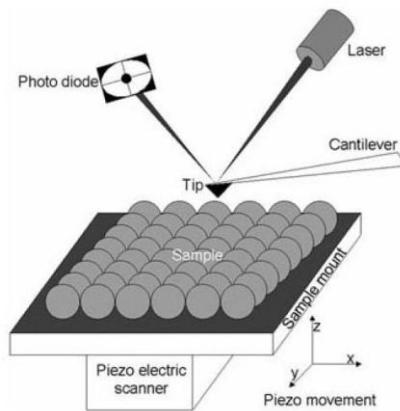


Figura V.9 Principio operativo della microscopia a forza atomica

Nella figura V.9 è rappresentato lo schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica. Il campione da analizzare viene montato su uno *scanner* piezoelettrico che permette un accurato posizionamento nelle direzioni x, y e z. Una punta microscopica, di solito fatta di silicio o nitruro di silicio, è posta su una leva a sbalzo (*cantilever*) e costituisce il sensore delle forze di interazione con il campione. La deflessione verticale del *cantilever* è direttamente proporzionale alla grandezza della forza repulsiva e viene determinata, dopo essere stata amplificata da un lungo braccio ottico, rilevando gli spostamenti di un raggio laser su di un fotodiodo.

Il fattore principale che influenza la risoluzione di un'immagine AFM è il raggio di curvatura della punta, che, nelle punte migliori, può essere anche di 5 nm. Nella Figura V.10 è mostrata una micrografia di una punta AFM in nitruro di silicio.

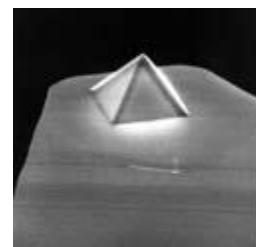


Figura V.10 Punta dell'AFM

Le immagini AFM possono essere ottenute seguendo due diversi metodi, *contact AFM* e *non-contact AFM (tapping mode)*. Nel primo caso la punta e il campione si trovano ad una distanza tale da lavorare nella zona repulsiva del potenziale di Lennard-Jones, ovvero una distanza inferiore a r_0 . L'utilizzo di questo metodo è comunque sconsigliato nel caso in cui il campione da analizzare è soggetto a rischi di deformazione plastica. Il secondo metodo consiste nel far oscillare il *cantilever* alla sua frequenza di risonanza al di sopra della superficie: le forze interatomiche che si stabiliscono con il campione provocano una deflessione del *cantilever* e dall'entità di tali deflessioni si risale alla morfologia della superficie. Questo metodo è preferibile nel caso in cui si lavora su materiali “soffici” per cui il rischio di modifica anelastica della superficie è altamente probabile.

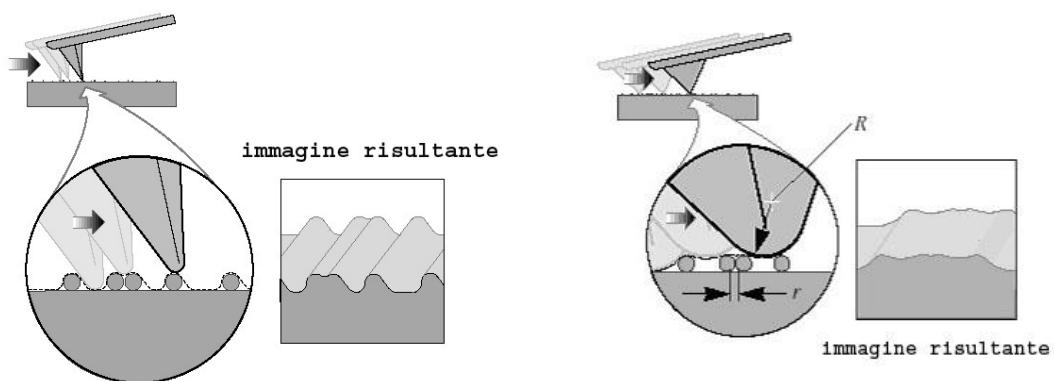


Figura V.11 Effetto del raggio di curvatura della punta AFM sull'immagine topografica.

Le principali informazioni che si possono ricavare da indagini AFM riguardano le caratteristiche morfologiche della superficie del campione; la topografia della superficie viene riportata su una scala colorimetrica in immagini bi- o tridimensionali, ottenendo una vera e propria “fotografia” della superficie su scala nanometrica. È possibile quindi ricavare facilmente informazioni riguardanti, ad esempio, forma, dimensioni e densità dei grani, uniformità del rivestimento o rugosità della superficie. Tuttavia è possibile ricavare anche informazioni su altre caratteristiche superficiali dei materiali. Ad esempio, utilizzando speciali punte magnetiche è possibile identificare zone della superficie con particolari orientazioni dei domini magnetici.

Un’importante applicazione della microscopia a forza atomica è la cosiddetta *phase analysis*, che consente di identificare visivamente le zone a più alta costante elastica delle superfici. Questo metodo, lavorando in *tapping mode*, sfrutta lo smorzamento che zone

più “morbide” della superficie impongono all’oscillazione del *cantilever*, causando quindi uno sfasamento nella risposta rispetto all’ampiezza dell’oscillazione imposta. Il metodo si rivela particolarmente utile per identificare inclusioni, *clusters*, seconde fasi o difetti superficiali.

Infine tramite l’AFM è possibile effettuare misure di forza su differenti punti della superficie per calcolare l’adesione di rivestimenti, effettuare indentazioni per misurare la durezza dei materiali su scala nanometrica e calcolare l’energia superficiale dalla forza di pull-off. Queste misure di forza sono effettuate in modo puntuale misurando l’intensità delle forze attrattive o repulsive che comportano la deflessione del cantilever in funzione della variazione di altezza. Una tipica curva di forza è riportata di seguito dove si identifica una prima curva relativa alla fase di approssimazione in cui il cantilever viene fatto avvicinare alla superficie; in prossimità di essa, la punta risente di un’attrazione che fa aderire la punta alla superficie (*snap-in*), creando il contatto. Successivamente la punta penetra nel materiale fino ad una certa profondità; una volta che la punta è arrivata ad una certa profondità, viene rimossa dal materiale e si ha pertanto la curva di scarico nella quale è evidente che c’è un’attrazione più elevata per estrarre la punta dal campione (*snap-out*). Tale forza è detta forza di pull-off e serve a quantificare il lavoro di adesione e quindi l’energia superficiale del campione.

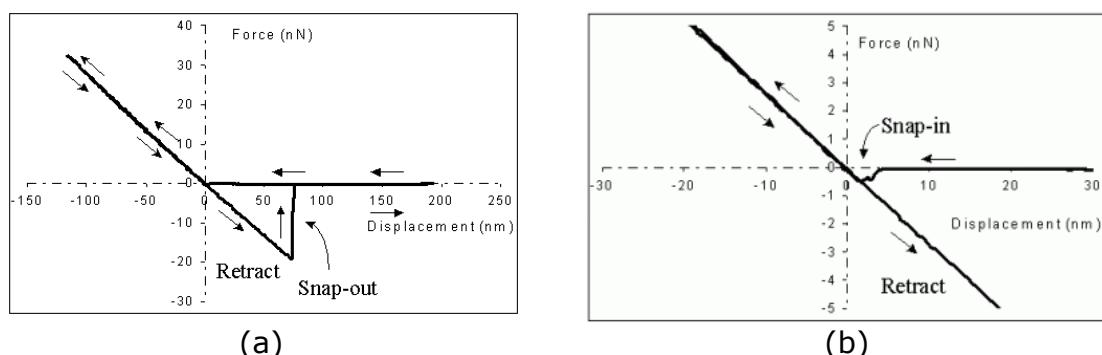


Figura V.12 (a) tipica curva di forza-spsotamento. **(b)** ingrandimento della stessa curva durante la fase di approssimazione.

V.2 Stato dell'arte sui metodi di misura dell'energia superficiale su scala micrometrica e sub micrometrica.

La tecnica di misura dell' angolo di contatto consente la valutazione dell' energia superficiale dalla adesione intercorrente un liquido (o una serie di liquidi) di cui si conosce la tensione superficiale ed un solido, secondo la nota equazione di Young (ref. equazione I.26):

$$\gamma_l * \cos\theta = \gamma_{sg} + \gamma_{sl} \quad V.12$$

Come ampiamente descritto nel Capitolo I, è importante conoscere, nell'equazione di Young, la terza fase in cui avviene l'equilibrio delle forze (generalmente aria).

L'equazione di Young è valida per superfici idealmente lisce, omogenee e piane.

La tecnica di caratterizzazione dell'angolo di contatto è una tecnica macroscopica che permette di ottenere un valore mediato dell'energia superficiale, tenendo conto le eterogeneità della superficie, non solo in termini di composizione ma anche di morfologia. Inoltre nella pratica il valore stimato di energia superficiale dei materiali è affetto dalla tensione superficiale dei liquidi usati. Infatti cambiando set di liquidi, il valore di energia superficiale calcolato presenta un leggero scostamento.

Negli ultimi anni, tenendo conto del continuo sviluppo delle nanotecnologie, sono in fase di sviluppo nuove metodologie di caratterizzazione per valutare l'energia superficiale su una piccola area dell'ordine dei micron. La modifica delle proprietà superficiali su scala micro e nanometrica, rende pertanto necessaria la messa appunto di tecniche di caratterizzazioni alternative all' angolo di contatto che permettano di studiare l' influenza della nanostrutturazione della superficie sull'energia libera di superficie ritenuta fondamentale per modificare proprietà superficiali quali idrorepellenza, proprietà anti sporcamento o incrementare i fenomeni adesivi.

Da una analisi dello stato dell'arte è emerso che attraverso tecniche di Microscopia a Forza Atomica (AFM) [101,102] e Depth Sensing Indentation [103-106], si può stimare l'energia superficiale intrinseca effettuando prove volte a misurare la forza di pull-off sui materiali da investigare [107,108]. Queste tecniche forniscono una misura di forze e

spostamenti la cui interpretazione è particolarmente complessa a causa della piccola scala di misura (dell'ordine dei nanometri).

Nelle prove effettuate tramite l'AFM, l'adesione o la forza di pull-off (F) è definita come la forza richiesta ad estrarre la punta dal materiale. Questa forza è calcolata dalla legge di Hooke $F=K \cdot \Delta x$, dove K è la costante elastica del cantilever e Δx è la deflessione massima.

Nelle misure di forza tramite AFM, sono usati dei modelli di meccanica di contatto del continuo per analizzare la forza di pull-off.

Nelle prove di nanoindetazione la curva sforzo-deformazione presenta l' andamento di Figura V.13.

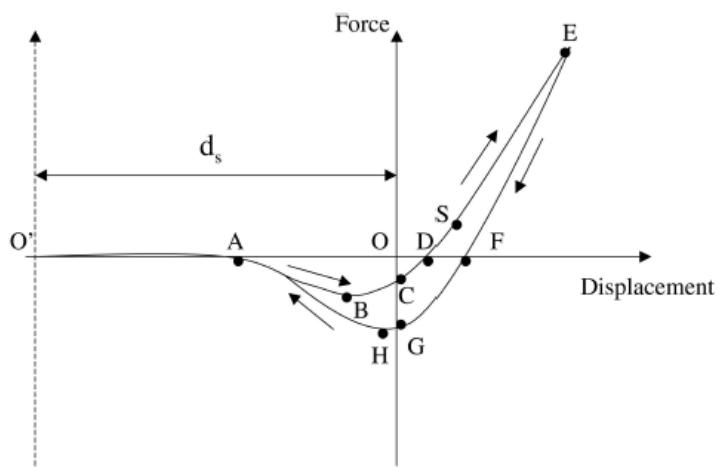


Figura V.13 Tipico grafico forza-spostamento ottenuto da prove di nanoindentazioni.

Il punto O corrisponde a forza zero e profondità di indentazione zero, S corrisponde al punto di precarico.

Il punto A corrisponde alla posizione in cui la forza è zero fino a quando la punta è portata in prossimità della superficie dove comincia a risentire gli effetti di interazione con la superficie.

Il punto C corrisponde al momento in cui la punta comincia a venire in contatto con il campione ad una profondità di indentazione pari a zero. La punta è soggetta a tre forze bilanciate tra loro: le forze di adesione, le forze di resistenza del campione e la forza applicata dall'esterno dal sistema di indentazione.

Nel posizione D la punta è condotta all'interno del campione, dove l'energia elastica immagazzinata e l'energia superficiale sono bilanciate.

Fino al punto E si verificano fenomeni di deformazione viscoelastica; il moto è reversibile ma con un certo grado di isteresi che dipende dal rateo di scarico.

Nel punto H la forza applicata sulla punta supera la massima forza adesiva e sulla punta comincia a ridursi il fenomeno del contatto, ritornando così alla configurazione a forza zero.

L'andamento forza-spostamento è chiaramente variabile a seconda del tipo di materiale che viene testato, pertanto i punti visti sopra possono acquistare posizioni diverse.

Nel Depth Sensing Indentation è applicata una forza, variabile nel tempo, sul campione attraverso un indenter ed è misurata il corrispettivo spostamento dell'indenter. Si ottengono in tal modo delle curve sforzo-deformazione, attraverso le quali è possibile estrapolare le differenti informazioni relative alle proprietà del materiale investigato. Gli indentatori hanno un controllo sulla forza e ciò ha come vantaggio che lo strumento non ha limiti al contatto con una più bassa rigidezza rispetto alla rigidezza della molla dell'indenter (a differenza delle misure tramite AFM dove è possibile ottenere delle curve Forza-distanza attraverso un controllo sullo spostamento).

Per interpretare meglio i fenomeni che avvengono in questo tipo di prove, è necessario richiamare alcuni concetti di meccanica del contatto.

Teoria di Hertz

La teoria di Hertz descrive la resistenza elastica di una superficie di un campione ad una sfera che viene messa a contatto, con l'assunzione che non siano presenti forze di superficie. Tale modello fornisce la relazione tra la forza applicata (F) e la profondità di indentazione (δ) attraverso le seguenti equazioni:

$$F = \frac{K \cdot a^3}{R} \quad \text{V.13}$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad \text{V.14}$$

Dove R è il raggio di curvatura della punta, a è il raggio dell'area di contatto, K è il modulo elastico ridotto. Tale modulo relaziona il modulo elastico della punta E_{tip} e il coefficiente di poisson ν_{tip} con quelli del materiale E e v, secondo la seguente equazione:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \cdot \left[\left(\frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} \right) + \left(\frac{1 - \nu^2}{E} \right) \right] \quad V.15$$

Modello di Johnson-Kendal-Roberts (JKR)

Questo modello si applica nel caso di forze di superficie a corto raggio (basso modulo elastico, alta adesione tra punta e indenter e grande raggio della punta dell'indenter).

In particolare, questo modello correla la forza applicata e la profondità di indentazione attraverso le seguenti equazioni:

$$F = \frac{K \cdot a^2}{R} - \sqrt{6 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot W_{12}} \quad V.16$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{6 \cdot \pi \cdot a \cdot W_{12}}{K}} \quad V.18$$

Dove W_{12} è il lavoro di adesione.

La forza di pull-off (F) è relazionata al lavoro di adesione (W_{12}) attraverso la seguente equazione:

$$F = \frac{3}{2} \cdot \pi \cdot R \cdot W_{12} \quad V.19$$

Dove R è il raggio della sfera. Il lavoro di adesione per un contatto simmetrico (cioè tra due materiali uguali) può essere calcolato come:

$$W_{12} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad V.20$$

Dove γ_1 e γ_2 sono le componenti disperse dell'energia superficiale. Si evidenzia che le forze di pull off ottenute tramite AFM comprendono forze elettrostatiche, forze di capillarità e forze di Lifshitz- Van der Waals.

Combinando le due equazioni V.19 e V.20 si ottiene l'energia superficiale del campione investigato [109].

$$\gamma_2 = \left(\frac{F}{3 \cdot \pi \cdot R} \right)^2 \cdot \frac{1}{\gamma_1} \quad V.21$$

Modello di Deryaguin- Muller-Toporov (DMT)

Questo modello viene applicato al caso di forze superficiali a lungo raggio (alto modulo elastico, bassa adesione e piccolo raggio di curvatura della punta dell' indenter) [110]. Come il modello precedente, viene messa in relazione la forza applicata con la profondità di indentazione δ attraverso l'equazione seguente:

$$F = \frac{K a^3}{R} - 2 \cdot \pi \cdot R \cdot W_{12} \quad V.22$$

La forza adesiva può essere espressa come:

$$F_{ad} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot W_{12} \quad V.23$$

Modello di Maugis-Dugdale

Per un regime intermedio tra il modello JKR e DMT, è stato sviluppato il modello MD che consente di fornire una soluzione analitica [111]. È mostrato che la superficie di interazione è caratterizzata da un parametro di transizione adimensionale λ che è confrontabile al parametro di Tabor ($\lambda=1,16 \mu$), definito come:

$$\lambda = 2 \cdot \sigma_0 \cdot \left(\frac{R}{\pi \cdot W_{12} \cdot K^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad V.24$$

σ_0 è la costante di sforzo adesivo nel modello di Dugdale usato da Maugis.

Quando $\lambda < 0.1$ può essere applicato il modello DMT e quando $\lambda > 0.1$ può essere applicato il modello JKR. Nei casi intermedi sono necessarie queste tre equazioni che relazionano F e δ :

$$\frac{\lambda \cdot a^2}{2} \cdot [(m^2 - 2) \cdot \tan^{-1} \cdot \sqrt{m^2 - 1} + \sqrt{m^2 - 1} + \frac{4 \cdot \lambda \cdot a^2}{2} \cdot [(m^2 - 2) \cdot \tan^{-1} \cdot \sqrt{m^2 - 1} - \sqrt{m^2 - 1} - m + 1]] = 1 \quad V.25$$

$$F = a^3 - \lambda \cdot a^2 \cdot [m^2 \cdot \tan^{-1} \cdot \sqrt{m^2 - 1} + \sqrt{m^2 - 1}] \quad V.26$$

$$\delta = a^3 \cdot \frac{4 \cdot \lambda \cdot a}{3} \cdot \sqrt{m^2 - 1} \quad V.27$$

Dove m è il rapporto tra il raggio di contatto a ed il raggio c dove la forza adesiva non agisce; F' , a' e δ' sono parametri adimensionali così definiti:

$$a' = a \cdot \left(\frac{K}{\pi \cdot W_{12} \cdot R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad V.28$$

$$F' = \frac{F}{\pi \cdot W_{12} \cdot R} \quad V.29$$

$$\delta' = \delta \cdot \left(\frac{K^2}{W_{12} \cdot \pi^2 \cdot R} \right)^{\frac{1}{3}}$$

V.30

Può essere usato un parametro adimensionale detto parametro di Tabor μ che consente di valutare quale dei modelli conviene usare, ed è definito come:

$$\mu = \left(\frac{16 \cdot R \cdot W_{12}^2}{9 \cdot K^2 \cdot Z_0^3} \right)^{\frac{1}{3}}$$

V.31

Dove Z_0 è la separazione di equilibrio delle superfici.

Il parametro di Tabor può essere visto come il rapporto tra la deformazione elastica appena prima della separazione delle superfici e la separazione all'equilibrio Z_0 .

Il modello JKR può essere applicato nel caso di valori elevati del parametro di Tabor, contrariamente al modello DMT. Generalmente si utilizzano mappe che relazionano il carico applicato con il parametro di Tabor come mostrato in Figura V.14.

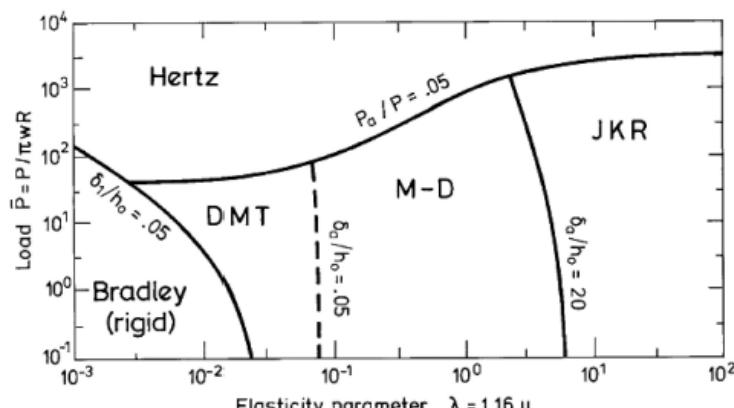


Figura V.14 Mappa di validità dei differenti modelli per calcolare l'adesione.

Generalmente nei test effettuati tramite AFM e nanoindentatore, la distanza tra due prove deve essere non meno di 200 nm.

V.3 Limiti dei modelli attuali

I limiti di questi modelli sono legati al contatto che si instaura tra punta dell'indenter e campione [112]. Ad esempio, a parità di materiale, il tipo di struttura (amorfa o cristallina) influenza la profondità di indentazione e ciò va ad influire sul valore di pull-off misurato in fase di scarico. Infatti l'affondamento su campioni con struttura amorfa è tipicamente più basso rispetto a campioni cristallini che risultano quindi più rigidi. Stesse considerazioni possono essere effettuate nel caso di contaminanti superficiali o subsuperficiali.

Pertanto la disposizione degli atomi e la conformazione delle molecole influenza il valore della forza di adesione sulla superficie.

Inoltre è stato mostrato che incrementare i ratei di carico, porta un aumento della pull-off force con conseguente cambiamento della misura dell' energia superficiale intrinseca; tale fenomeno è stato attribuito a processi di dissipazione viscosa.

È quindi evidente, che misure di energia superficiale (estrapolate tramite misure della forza di pull-off) effettuate con nanoindentatori o AFM, possono discostarsi a seconda della zona nella quale viene fatta la misura.

Inoltre è ben noto da letteratura che l'energia superficiale “reale” dipende non solo dalla chimica superficiale, ma anche dalla rugosità. È chiaro che l'energia superficiale calcolata tramite la forza di pull-off non è attendibile se si tiene conto di campioni in cui la morfologia è un requisito importante (come nei processi di adesione cellulare su impianti biomedicali). Infatti in questi casi, la punta dell'indenter penetra sulla superficie del campione alterando la rugosità della superficie poiché, a seguito del contatto conforme tra punta e campione, la superficie del campione assumerà una rugosità simile a quella della punta (Figura V.15).

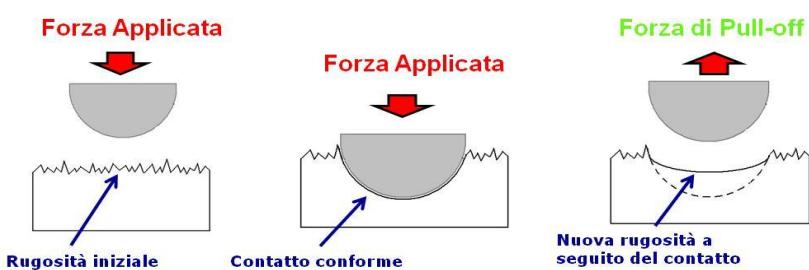


Figura V.15 Rappresentazione della problematica legata alla prova di pull-off

Di conseguenza rugosità micro e nanometriche vengono sensibilmente modificate, influenzando il valore misurato di energia superficiale. Infatti il valore di energia superficiale calcolato non sarà quello di energia superficiale “reale” (dovuto alla chimica e alla morfologia), poiché con questo metodo si tiene conto solo il contributo legato allo stato chimico della superficie. È per questo motivo che con questi modelli presenti in letteratura è possibile valutare solamente l’energia superficiale intrinseca dei materiali.

Infine valori di energia superficiale intriseca, misurati con la pull-off force, sono fortemente influenzati dal grado di rugosità della superficie. Infatti per superfici molto rugose, il contatto tra punta e campione non è completo, pertanto le misure di energia superficiale saranno sottostimate.

Con il recente sviluppo di superfici nanostrutturate (attraverso micro e nanopatterning come visto nel Capitolo IV) realizzate per poter cambiare sensibilmente le proprietà macroscopiche di una superficie, misure di pull-off force non sono applicabili.

È pertanto necessario sviluppare una metodologia alternativa per valutare l’energia superficiale “reale” (quindi senza alterare la morfologia della superficie) su scala micrometrica e submicrometrica. Inoltre il vantaggio di sviluppare un metodo in grado di misurare l’energia superficiale “reale” su aree micrometriche senza alterare la morfologia consentirebbe di effettuare attività di ricerca su differenti configurazioni di nano e microstrutturazione della superficie su un unico campione, riducendo in tal modo non solo i tempi di realizzazione delle possibili configurazioni, ma anche una riduzione dei costi necessari a realizzare questi test di modifica superficiale.

Il nuovo approccio che si intende studiare si basa su prove di nanoindentazione, studiando l’effetto di interazione che la punta dell’indenter risente mentre si avvicina alla superficie, prima di entrare in contatto con essa.

V.4 Nuovo modello per il calcolo dell'energia superficiale su scala micrometrica senza alterare la morfologia originaria del campione

V.4.1 Forze di legame nei fenomeni adesivi

È noto che in natura esistono quattro forze fondamentali, due sono chiamate forze nucleari “forti” e “deboli” che esistono a corto raggio tra neutroni, elettroni, e protoni.

Le altre due forze sono le forze gravitazionali e le forze elettromagnetiche. È la forza elettromagnetica che determina la natura delle interazioni fisiche tra molecole ed è di particolare interesse per questo tipo di studio. Le forze elettromagnetiche e gravitazionali spesso agiscono insieme per generare o creare fenomeni fisici che sono a noi familiari su scala macroscopica.

Possono avvenire interazioni (attrattive e repulsive) tra le molecole ad una distanza relativamente breve, dell'ordine di non più di 100 nm.

Tuttavia la somma totale di queste interazioni a corto raggio spesso dà luogo ad effetti macroscopici a ampio raggio, per esempio gli effetti di capillarità di liquidi in un tubo.

È importante notare che le reali proprietà fisiche macroscopiche di un liquido o di un solido sono determinate da queste interazioni a corto raggio e in generale non dipendono dalla dimensione o forma del solido (nel esempio precedente può essere un recipiente o un tubo che contiene il liquido).

Forze intermolecolari possono generalmente non essere descritte da una semplice legge della forza, come ad esempio la Legge Universale di Gravitazione. Le forze tra le molecole sono influenzate dalla natura chimica degli elementi coinvolti ed anche dalla vicinanza delle molecole confinanti, se sono dello stesso tipo o di tipo differente.

La combinazione delle forze intermolecolari tra due molecole può essere ottenuta come risultato netto delle forze di attrazione e repulsione. Talvolta è conveniente parlare di interazioni molecolari in termini della loro energia potenziale. Due molecole separate da una certa distanza hanno un'alta energia potenziale se c'è una forza attrattiva tra di loro. Se a tali molecole si permette di avvicinarsi tra di loro, la forza attrattiva causerebbe una accelerazione e la loro energia potenziale è convertita in energia cinetica. Quando queste due molecole vengono in contatto nella posizione di equilibrio, questa energia cinetica potrebbe essere dissipata come calore e l'energia potenziale di interazione è ad un valore minimo, si è formato il legame chimico.

È conveniente assegnare una energia potenziale zero a molecole separate da grande distanza, così che quando vengono avvicinati e stabilizzati alla loro posizione di equilibrio, l' energia potenziale è una quantità negativa. Generalmente si assegna un numero positivo al lavoro fatto sul sistema (energia entrante nel sistema) ed un numero negativo al lavoro fatto dal sistema (energia che lascia il sistema), per il lavoro che è stato fatto dal sistema per separare le molecole.

Ora, a causa di questa assegnazione dei segni all'energia, si deve essere scrupolosi ad assegnare il corretto segno alle forze intermolecolari. Comunemente si definisce positiva la forza di attrazione tra le molecole. Tuttavia, se si dimostra essere più conveniente assegnare la forza come negativa, allora si assegna ai fenomeni attrattivi una valori negativi e a fenomeni repulsivi valori positivi.

Un potenziale di interazione tra due atomi comunemente usato è il potenziale di Lennard-Jones, che ha la seguente espressione:

$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad V.32$$

Dove r è la distanza tra due atomi; il termine negativo rappresenta l'energia associata con le forze attrattive e il termine positivo è associato a forze repulsive. Le energie e le forze associate con il potenziale di Lennard-Jones sono mostrate nella figura V.16.

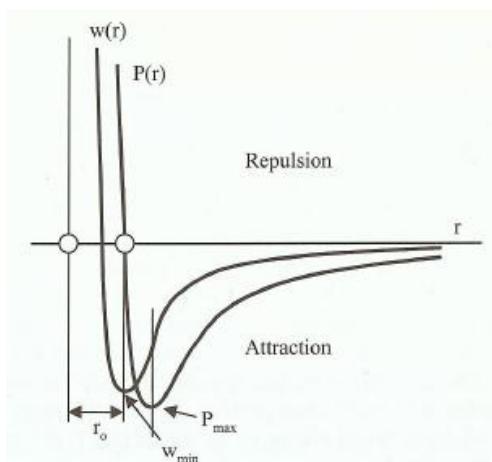


Figura V.16 Andamento del potenziale di Lennard-Jones

Da notare che la forza di interazione $P(r)$ è zero quando l'energia $w(r)$ è al valore minimo, mentre la forza di interazione è al massimo (attrattivo in questo caso) quando è massimo il rateo di cambiamento dell'energia.

Le forze attrattive tra gli atomi e molecole sono note come forze di Van der Waals dopo che il medesimo scienziato le studiò nel 1837. Le forze di Van der Waals comprendono le interazione elettrostatiche che possono verificarsi dall'attrazione tra molecole polari, all'attrazione tra molecole polarizzate e quelle che sono conosciute come forze di dispersione o forze di London. Le forze di dispersione, a differenza delle altre menzionate, agiscono tra tutte le molecole e sono perciò le componenti più importanti delle interazioni complessiva di Van der Waals tra molecole. Esse possono essere attrattive o repulsive; si verificano a causa della fluttuazione istantanea nel momento di dipolo o dalla distribuzione delle cariche all'interno di un atomo. Alcuni dipoli istantanei potrebbero polarizzare un atomo nelle vicinanze, causando una mutua attrazione o repulsione.

Le forze di dispersione possono essere poco significative e si possono considerare, per una larga parte, come interazioni molecolari.

La forza associata $P(r)$ tra due atomi o molecole può essere trovata attraverso il differenziale del potenziale di Lennard-Jones:

$$P(r) = -\frac{dw}{dr} = 6 * \frac{A}{r^7} - 12 * \frac{B}{r^{13}} \quad V.33$$

Le forze di Van der Waals legano atomi o molecole insieme per formare un solido o un liquido, esse sono chiamate tipicamente forze “fisiche” per distinguerle dai legami chimici, legami ionici, covalenti che agiscono su brevi distanze.

V.4.2 *Descrizione dell'attività sperimentale per lo sviluppo del nuovo modello per calcolare l'energia superficiale*

L'obiettivo del lavoro è stato quello di verificare la misurabilità dell'energia superficiale attraverso l'uso non convenzionale di strumenti di nanoindentazione.

I test sono stati realizzati mediante il nanoindentatore G200 della Agilent, le cui caratteristiche tecniche sono riportate di seguito:

Standard Indentation Head Assembly	
Displacement Resolution	<0.01 nm
Total Indenter Travel	1.5 mm
Maximum Indentation Depth	>500 μ m
Load Application	Coil/Magnet Assembly
Displacement Measurement	Capacitance Gauge
Loading Capability	
Maximum Load (Standard)	500 mN
Maximum Load with DCM Option	10 mN
Maximum Load with High-Load Option	10 N
Load Resolution	50 nN
Contact Force	<1.0 μ N
Load Frame Stiffness	$\geq 5 \times 10^6$ N/m
Indentation Placement	
Useable Sample Area	100 x 100 mm
Position Control	Automated Remote with Mouse
Positional Accuracy	1 μ m
Microscope	
Video Screen	25X (X Objective Mag.)
Objective	10X & 40X

Figura V.17Caratteristiche tecniche del Nanoindentatore G200

Le prove sono state effettuate in modalità CSM (Continuous Stiffness Measurement).

Sono state effettuate prove di indentazione su differenti tipologie di materiali polimerici e non, variando le tipologie di punta impiegate, i carichi e la velocità di approccio alla superficie. La configurazione riportata in Tabella V-2 descrive i parametri di input dello strumento che sono stati presi in considerazione e le migliori condizioni operative attraverso le quali è possibile rilevare fenomeni di attrazione tra la punta dell'indenter e il campione.

La prova è stata effettuata con indentatore sferico con raggio di curvatura di 52,44 micron; in precedenza sono state effettuati test con punte Berkovich la cui estremità aveva un raggio di curvatura di 50 nm, ma non sono state riscontrate variazioni apprezzabili sulla forza tra punta e campione durante la fase di approccio sulla superficie.

Poisson ratio	0.4
Surface approach velocity	5 nm/s
Depth limit	100 nm
Maximum load	5 gf
Approach distance to store	1000 nm
Surface approach distance	1000 nm

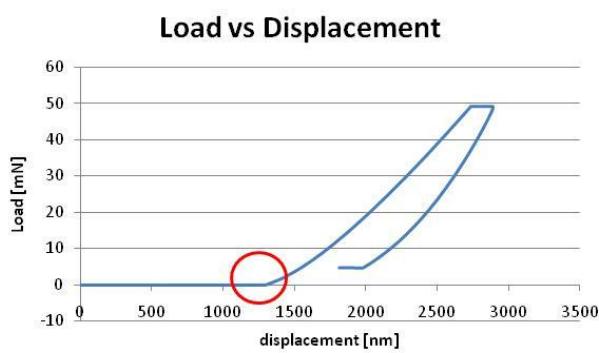
Tabella V-2

Il contatto che si genera tra punta e campione è non conforme.

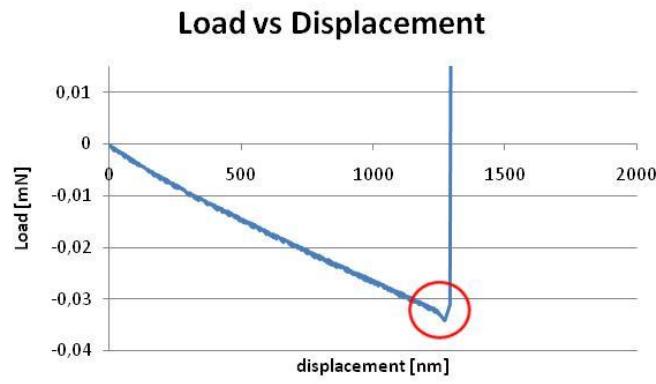
A titolo di esempio si riporta di seguito il grafico forza/spostamento relativo ad un campione di Policarbonato commerciale. Sulla base di quanto detto in precedenza, a livello teorico, si è andato ad investigare il tratto di curva sperimentale in cui si raggiunge il valore minimo di forza (tratto di curva all' interno del cerchio rosso in Figura V.18 (a)). Ingrandendo tale zona (Figura V.18 (b)), si evince innanzitutto che l'andamento iniziale non è costante e pari a zero, ma all'aumentare dello spostamento, la forza diminuisce; tale andamento è legato alla rigidezza della molla del nanoindentatore.

Nella fase di avvicinamento tra la punta e il campione, poco prima del contatto (generalmente tra i 40 e i 60 nm di distanza dalla superficie), si genera una forza di attrazione tra i due corpi, evidenziata sperimentalmente dall' incremento di pendenza della curva forza/spostamento (Figura V.18 (c)).

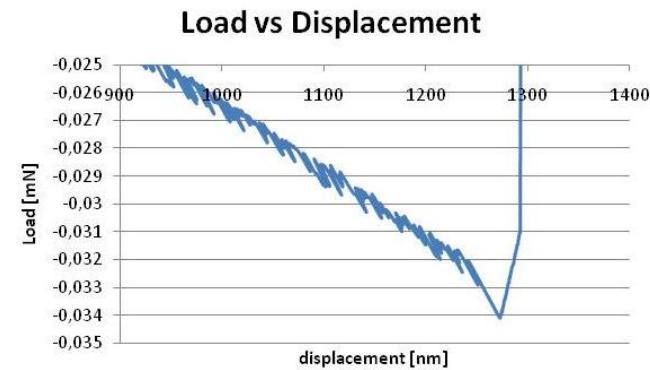
La pendenza della curva resta tale fino ad un valore minimo superato il quale si verifica un brusco cambio di pendenza. Il valore minimo rappresenta il contatto fisico tra la punta dell'indenter e il campione, mentre il successivo cambio di pendenza (positiva) identifica una nuova forza che si oppone all'affondamento della punta del materiale. Tale forza è relativa alla resistenza generata dal materiale, attraverso la sua deformazione elastica [113].



(a)



(b)



(c)

Figura V.18 (a) grafico forza/spostamento relativo al Polycarbonato. (b) ingrandimento grafico forza/spostamento relativo al Polycarbonato poco prima del contatto tra punta e campione. (c) ingrandimento grafico forza/spostamento della forza di attrazione.

Si sottolinea che, tenendo conto delle specifiche tecniche del nanoindenter (Figura V.17), la risoluzione dello spostamento è di 0,01 nm, mentre per la forza è di 50 nN, pertanto il grafico ottenuto non è da considerarsi rumore e rappresenta forze reali che effettivamente influenzano la prova.

A seguito dei test realizzati, sono state condotte delle osservazioni sui dati sperimentali al fine di calcolare l'energia superficiale dei materiali investigati.

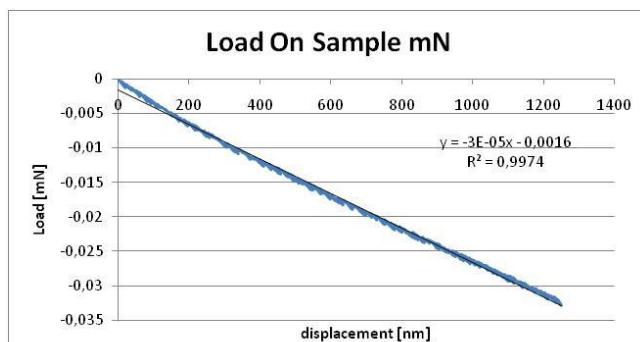
Lo studio delle interazioni tra le energie superficiali dei due materiali e la forza interfacciale che si genera, è stata valutata tramite il valore della forza e dello spostamento a partire da cambio di pendenza fino al valore minimo.

Il lavoro (forza * spostamento) che si genera tra la punta dell'indenter e la superficie rappresenta il lavoro di adesione; questo lavoro, secondo l'equazione di Duprè, è

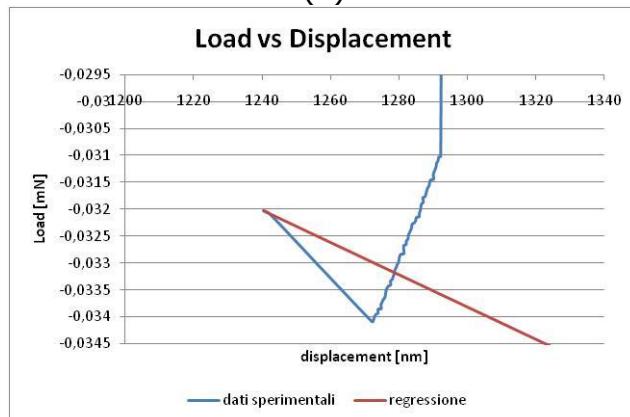
funzione dell'energia superficiale della punta diamantata dell' indenter, del campione e dell'energia interfacciale che si istaura tra i due materiali (punta-campione).

Si evidenzia che il lavoro di adesione è calcolato fino al valore minimo della curva poiché tale valore rappresenta il primo contatto che si verifica tra punta e campione.

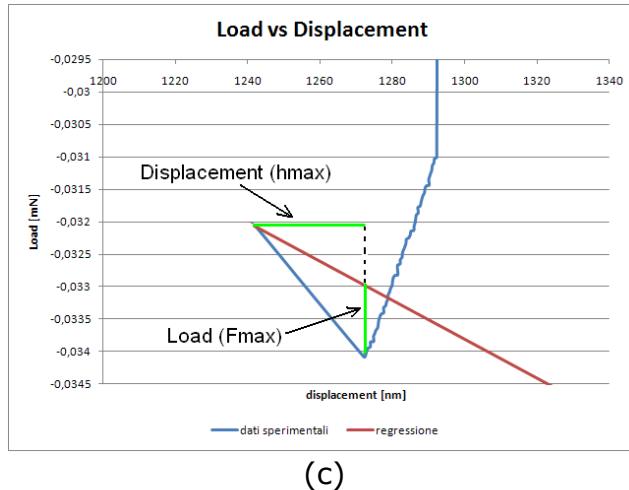
Per poter utilizzare i valori di forza e spostamento è necessario considerarli al netto della pendenza iniziale dovuta alla rigidezza della molla dell'indenter, pertanto il primo passo è stato relativo al calcolo della regressione dei dati sperimentali fino al cambio di pendenza della curva forza/spostamento (Figura V.19 (a)). Tale retta è stata quindi sottratta al tratto di curva che verrà usato per calcolare l'energia superficiale del campione (Figura V.19 (b)). In tal modo è possibile misurare con precisione i valori di forza massima (F_{max}) e spostamento massimo (h_{max}), come evidenziato in Figura V.19 (c).



(a)



(b)



(c)

Figura V.19 (a) parte iniziale del grafico forza/spostamento fino al cambio di pendenza e calcolo di regressione. (b) differenza tra dati sperimentali e retta di regressione. (c) stima della forza massima e dello spostamento massimo.

Sono state effettuate prove su quattro tipologie differenti di materiali, tre polimerici ed uno vetroso:

1. Policarbonato (PC) -Lexan
2. Polimetilmetacrilato (PMMA)
3. Acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) - Goodfellow
4. Silicio (Si)

Per valutare l'affidabilità dei dati sperimentali, si è ritenuto opportuno effettuare per ciascun campione dieci test, dai quali si è ricavata la forza massima (F_{\max}) e lo spostamento massimo (h_{\max}). Di questi risultati è stata valutata la ripetibilità tramite deviazione standard ed è stato calcolato il valore medio.

A titolo di esempio si riportano di seguito i tipici andamenti (dati sperimentali non elaborati) delle curve forza-affondamento relativi ai quattro materiali.

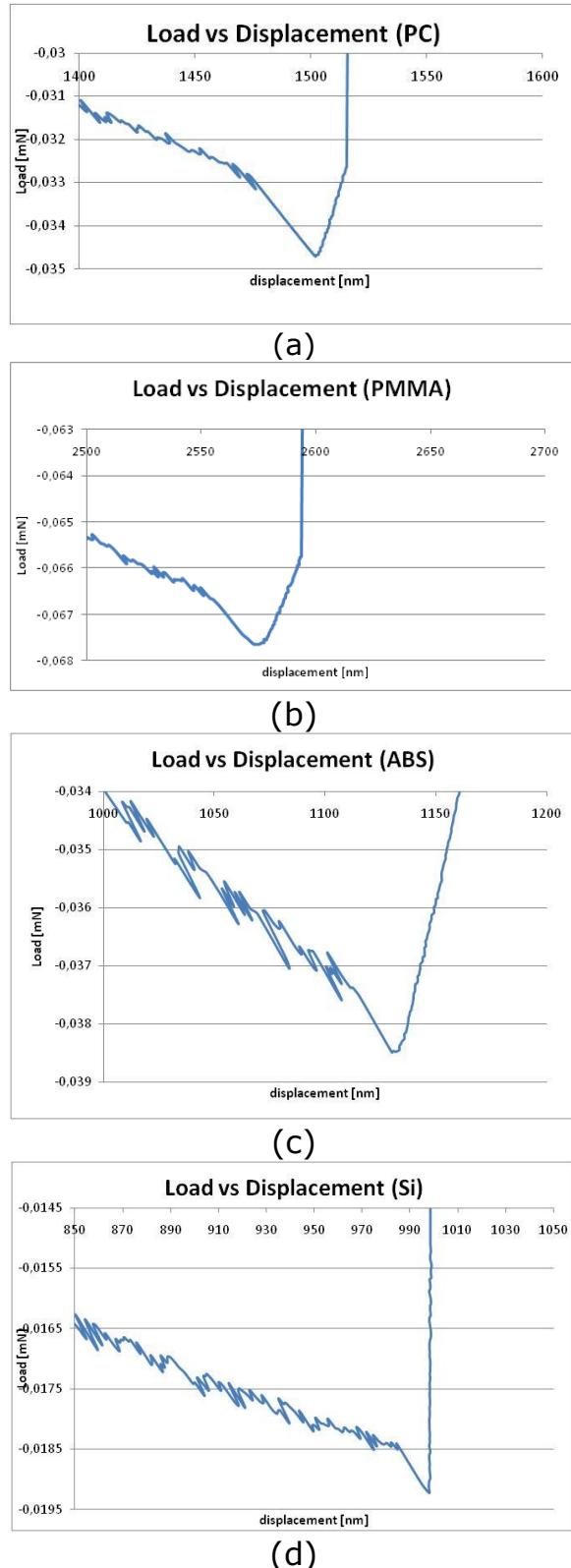


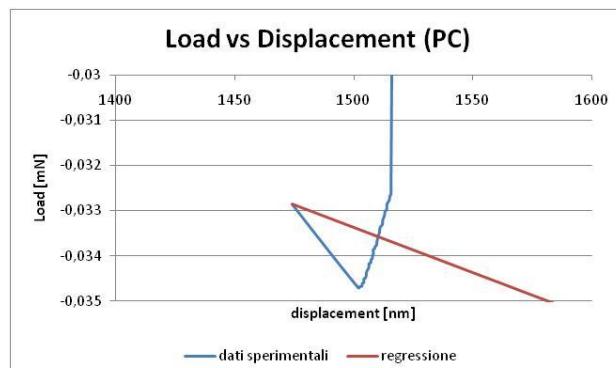
Figura V.20 (a) dati grezzi del PC. (b) dati grezzi del PMMA. (c) dati grezzi dell' ABS. (d) dati grezzi del Si.

Si evidenzia che il tratto in esame (dal cambiamento di pendenza al valore minimo) assume una dimensione (in valore assoluto) diversa e coefficienti angolari diversi a seconda del materiale investigato; il primo cambiamento, dal punto di vista fisico, può essere spiegato tenendo conto che, tanto più questo tratto è lungo tanto maggiore sarà la distanza alla quale si verifica un effetto di interazione (attrazione) tra punta e campione. Ciò ha come diretta conseguenza, la maggiore energia superficiale del campione (poiché il suo campo di forze si risente a maggiore distanza dalla sua superficie).

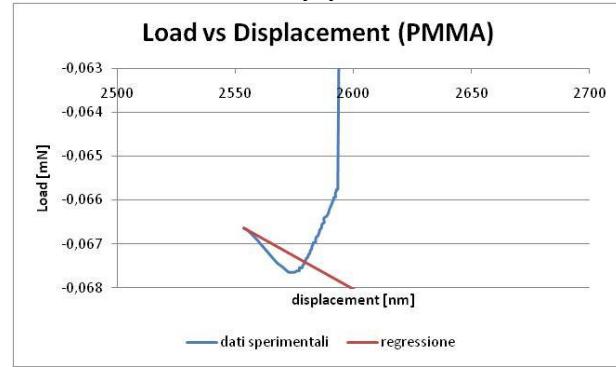
La variazione di coefficiente angolare è legato invece all'intensità delle forze presenti sulla superficie, infatti tanto più tale tratto è verticale tanto maggiore è la forza di attrazione che si genera tra i due materiali.

Pertanto si può concludere che i valori sperimentali di forza e spostamento sono proporzionali ai valori di energia superficiale dei materiali investigati.

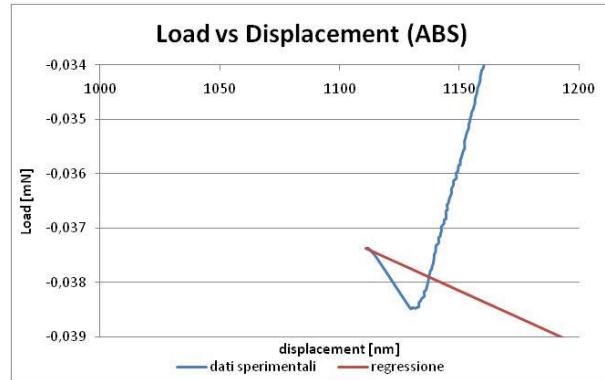
Di seguito si riportano a titolo di esempio i dati elaborati relativi ad una sola prova, dei quattro materiali esaminati, dai quali sono stati estrapolati i dati di forza massima (F_{max}) e spostamento massimo (h_{max}) in cui si evidenzia il comportamento della forza attrattiva a seconda della tipologia di materiale:



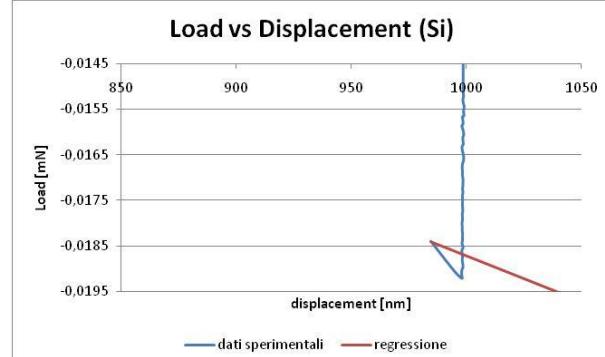
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura V.21 (a) dati elaborati del PC. (b) dati elaborati del PMMA. (c) dati elaborati dell' ABS. (d) dati elaborati del Si.

Dall'analisi dei dati sperimentali si evince che la forza di attrazione della punta verso il campione presenta un andamento lineare. La retta della forza di attrazione è costituita da un minimo di 4 ad un massimo di sei punti di campionamento, poiché si è effettuata una acquisizione ad alta frequenza. La linearità di questa forza è tale per tutti i materiali; in Figura V.22 si riportano i dati sperimentali delle undici prove effettuate sul policarbonato.

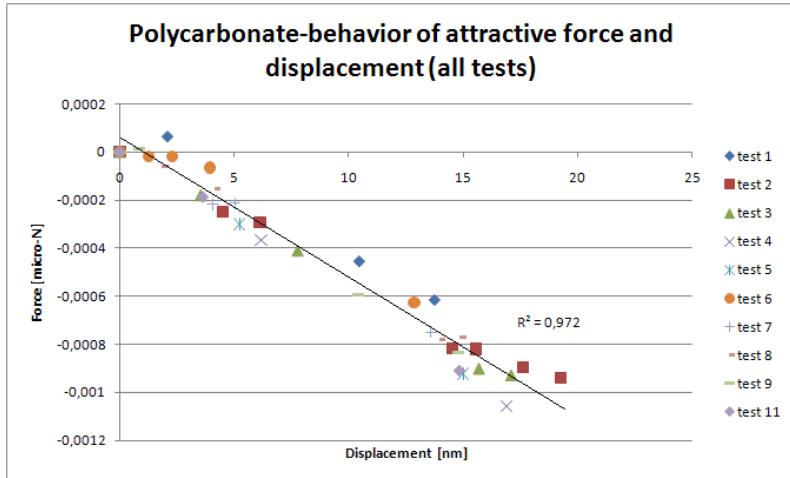


Figura V.22 Rappresentazione della linearità della forza di attrazione

Per concludere, durante la fase di approccio della punta sul materiale, si verifica un andamento come quello riportato in figura V.23.

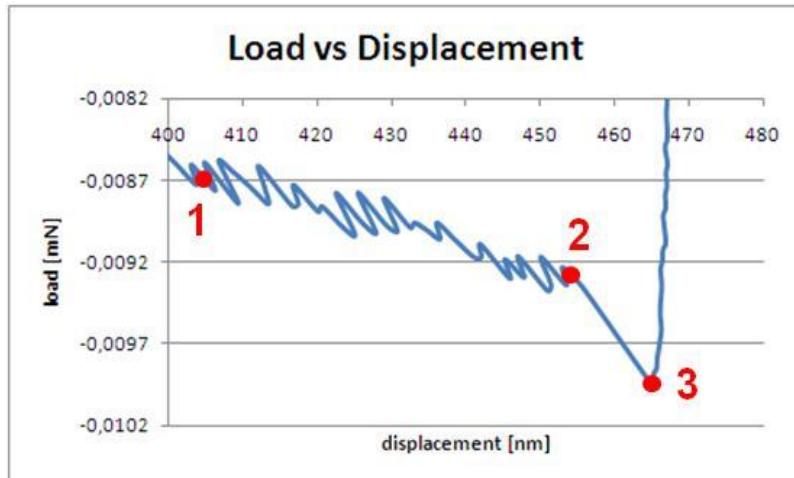


Figura V.23 descrizione della fase di approccio della punta sul campione

Il punto 1 rappresenta la condizione in cui la punta è molto lontana dalla superficie del campione e non c'è alcuna interazione tra loro (Figura V.24 (a)), il punto 2 rappresenta l'istante in cui l'energia superficiale della punta comincia ad interagire con l'energia superficiale del campione (Figura V.24 (b)); infine il punto 3 rappresenta il contatto fisico tra i due corpi (Figura V.24 (c) e (d)) con conseguente fenomeno di adesione tra i due corpi.

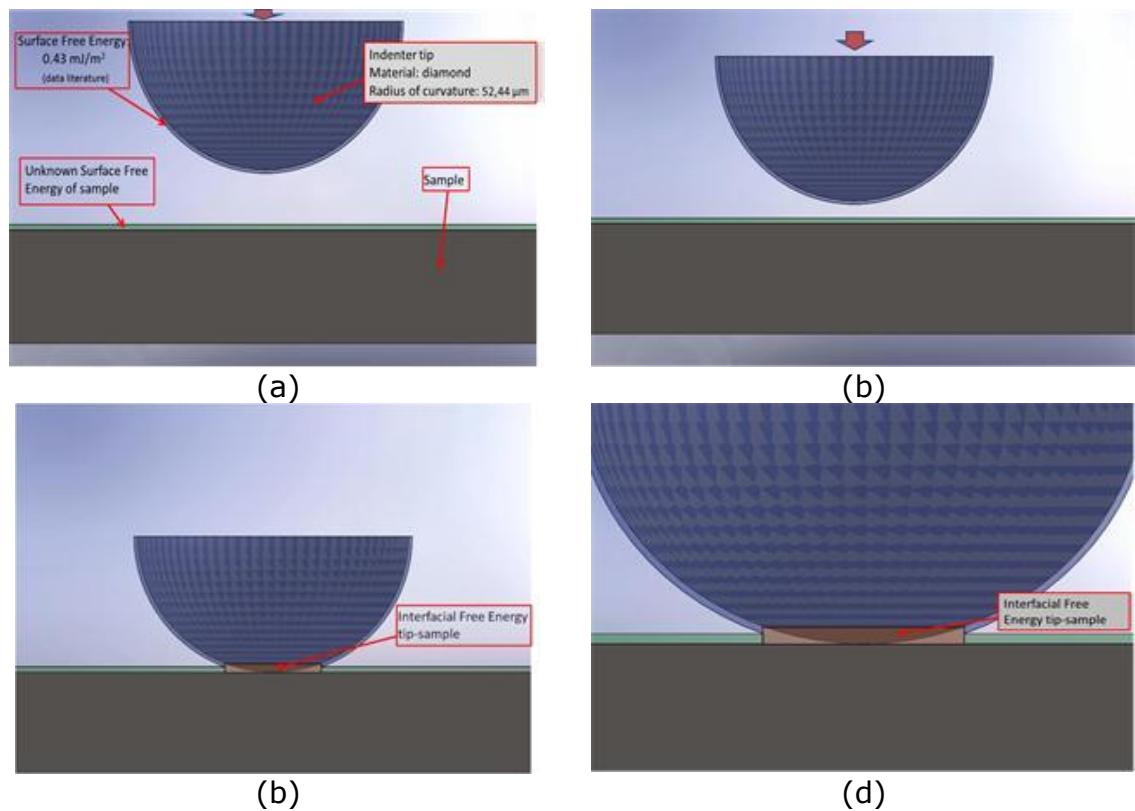
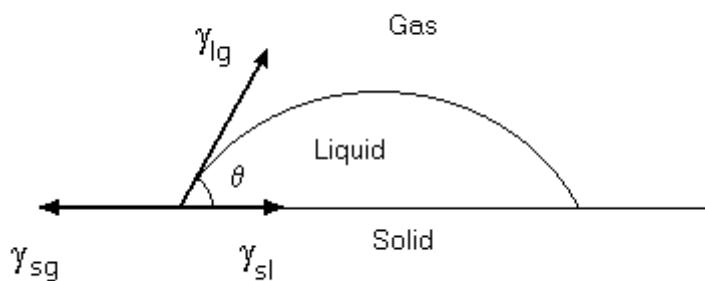


Figura V.24 (a) Disegno CAD – fase 1. (b) Disegno CAD – fase 2. (c) Disegno CAD – fase 3. (d) Disegno CAD – fase 3 – ingrandimento della zona di contatto.

V.4.3 Modello di interpretazione dei dati sperimentali

Nella misura dell'angolo di contatto tra liquido e solido, l'energia superficiale del solido è valutata secondo l'equazione di Young, che descrive l'equilibrio delle tensioni lungo l'asse delle ascisse, secondo quanto descritto nel capitolo I.



**Figura V.25 equilibrio delle forze lungo l'asse orizzontale nel punto trifase
solido-liquido-gas**

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad \text{V.34}$$

La goccia appoggiata sulla superficie del materiale da investigare assume una forma, tale da minimizzare la sua energia libera tenendo conto del sistema con la quale interagisce (sia aria che solido).

Il calcolo dell'energia superficiale è più complessa nel caso in cui si intenda calcolare l'energia superficiale di un materiale tramite il contatto tra due corpi solidi. In questo caso infatti, nessuno dei due si deformerà per minimizzare la loro energia libera del sistema, di conseguenza cambierà solamente il valore di energia interfacciale tra i due solidi.

Nel caso di due solidi piani a contatto, il lavoro di adesione è il lavoro fatto sul sistema quando due fasi, entrambe solide (identificate con 1 e 2), formano una interfaccia per unità di area. L'equazione del lavoro di adesione secondo Duprè (o anche equazione dell'energia), assume la seguente espressione:

$$W_{adhesion} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{V.35}$$

Se si tiene conto di due corpi solidi rigidi, di cui solo uno ha una superficie piana, il lavoro di adesione sarà funzione dalla geometria a contatto dell'altro corpo. In Figura V.26 è rappresentato il caso di una superficie semisferica (solido 1) che viene in contatto con una superficie piana (solido 2) nel tempo. In tale rappresentazione sono evidenziate le energie superficiali dei due corpi (in rosso per la punta sferica dell'indenter ed in verde per il materiale da investigare) e l'energia interfacciale che si crea tra i due materiali quando l'altezza tra punta e piano diminuisce oltre il valore limite h_{max} .

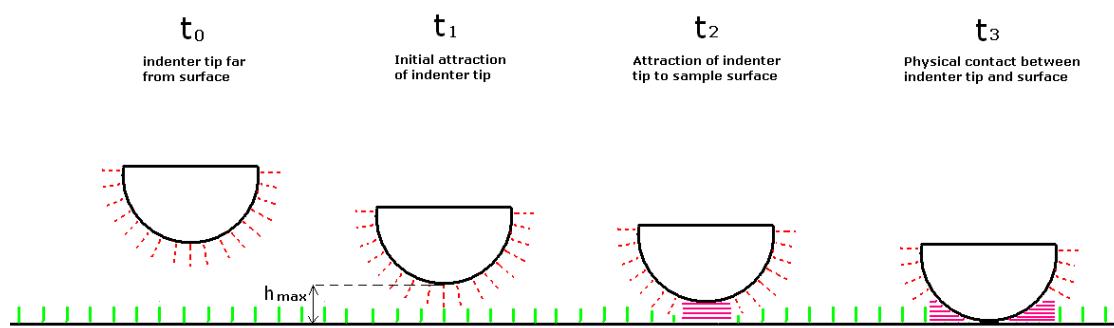


Figura V.26 rappresentazione dell'approccio della punta al campione fino al primo contatto

Per la dimostrazione di tale modello si consideri la superficie semisferica (avente una propria energia superficiale γ_1) che si trova inizialmente ad una distanza h_{max} dalla superficie piana. Si consideri tale configurazione essere quella di partenza sulla quale verrà sviluppato il modello.

Per distanze superiori ad h_{max} (supponendo $h=\text{infinito}$), entrambe le superfici presentano le loro energie superficiali solido-vapore caratteristiche del materiale e non sono presenti effetti di interazione.

Per distanze inferiori ad h_{max} si comincia a risentire l'effetto dell'energia superficiale dell'altra superficie solida (γ_2), ciò ha come conseguenza la formazione di una energia interfacciale γ_{12} .

Il contributo totale della forza di attrazione è legata all' energia interfacciale. È stato mostrato sperimentalmente che l'energia interfacciale aumenta linearmente al diminuire della distanza tra punta e campione ed è legata anche alla superficie interessata.

Al contrario, l'energia superficiale (γ_1 e γ_2) dei due materiali presi separatamente diminuisce all'aumentare dell'area delle due superfici in contatto.

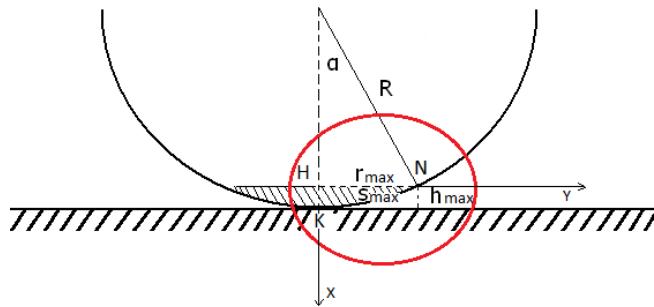


Figura V.27 Rappresentazione schematica del modello. L'area tratteggiata rappresenta la sezione della calotta sferica all'interno del campo di attrazione di altezza h_{max}

Facendo riferimento alla Figura V.27, nel momento in cui la punta tocca la superficie, una calotta sferica, di raggio r , dell'indenter sarà all'interno del campo (di altezza h_{max}) entro cui si comincia a risentire la forza di attrazione o forza interfacciale tra i due corpi 1-2.

L'angolo al centro della punta dell'indenter, α , sotteso dal raggio r è esprimibile in funzione di h_{max} dalla seguente equazione:

$$\alpha = \arccos \left(\frac{R-h_{max}}{R} \right) \quad V.36$$

Noto R ed α , è possibile ricavare r secondo la seguente equazione:

$$r = R \sin \alpha \quad V.37$$

Una prima verifica da effettuare è relazionare l'altezza massima (h_{max}) con il diametro ($2r$):

$$\frac{h_{max}}{2r}$$

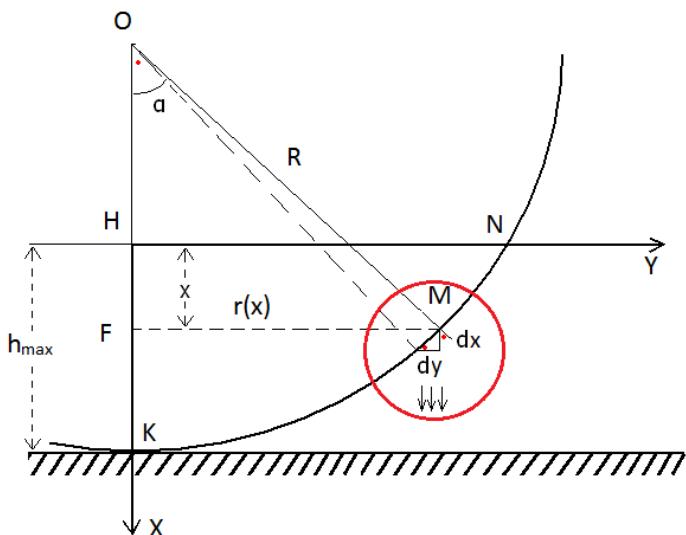
V.38

Dalle prove effettuate durante la messa a punto del modello è stato verificato che tale rapporto è dell'ordine dello 0,7%, di conseguenza il valore del diametro della calotta sferica è di gran lunga maggiore dell'altezza massima.

L'arco sotteso dall'angolo α è dato da:

$$s = \alpha R$$

V.39



**Figura V.28 ingrandimento della regione all'interno dell'ellisse in figure V.27.
Rappresentazione della pressione agente sulla calotta sferica.**

Si evidenzia nuovamente che dai grafici sperimentali forza/spostamento è stato riscontrato che la forza di attrazione aumenta linearmente a partire da quando l'estremità inferiore della punta si trova ad altezza h_{max} fino a quando essa tocca la superficie del campione.

Tale forza, F , può essere intesa anche come una forza verticale per unità di superficie P , agente sulla calotta sferica per unità di area (elemento infinitesimo):

$$dF = P \cdot dA_y = P \cdot dy \cdot 2\pi \cdot r(x)$$

V.40

Si pone che:

$$P = M \cdot x \quad V.41$$

È una forza verticale per unità di superficie dovuta al campo che cresce linearmente con x (per il sistema di riferimento assunto). Mentre dy è la componente secondo y di dS. La forza totale sarà data da:

$$F_{max} = \int_{x=0}^{x=h_{max}} P \cdot 2\pi \cdot r(x) dy \quad V.42$$

Sostituendo la V.41 nella V.42 si ha:

$$F_{max} = \int_{x=0}^{x=h_{max}} P \cdot 2\pi \cdot r(x) dy = \int_{x=0}^{x=h_{max}} M \cdot x \cdot 2\pi \cdot r(x) dy \quad V.43$$

Il raggio $r(x)$, variabile con la quota, può essere ricavato come:

$$r(x)^2 = R^2 - (OH + HF)^2 = R^2 - (R \cdot \cos \alpha + x)^2 \quad V.44$$

$$r(x) = \sqrt{R^2 - (R \cdot \cos \alpha + x)^2} \quad V.45$$

Per calcolare F_{max} , è necessario riportare nelle medesime variabili sia dy che $r(x)$ nell'equazione V.43

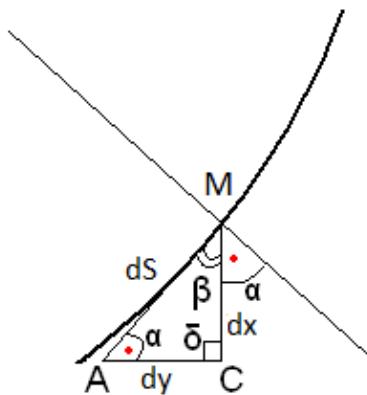


Figura V.29 Descrizione grafica modello – ingrandimento per determinare la componente orizzontale della superficie infinitesima ds

La forza di attrazione è diretta verticalmente lungo l'asse delle x, pertanto essa sarà applicata solamente alla componente dy dell'area infinitesima dS . Il triangolo AMC, che ha per ipotenusa AM e per cateti dx (MC) e dy (CA), è simile al triangolo OFM (Figura V.28). In particolare l'angolo al centro della circonferenza α (identificato con il punto rosso) sarà uguale all'angolo MAC. La somma dell'angolo β e dell'angolo α è pari ad un angolo retto, di conseguenza l'angolo $\delta=90^\circ$; i triangoli OFM e AMC sono simili. Pertanto effettuando una similitudine tra i due triangoli, relativamente ai cateti, si ottiene:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{r(x)}{(OH+HF)} \quad V.46$$

$$dy = \frac{(OH+HF)}{r(x)} \cdot dx = \frac{(OH+HF)}{\sqrt{R^2 - (OH+HF)^2}} \cdot dx = \frac{(R \cdot \cos \alpha + x)}{\sqrt{R^2 - (R \cdot \cos \alpha + x)^2}} \cdot dx \quad V.47$$

Sostituendo nell'equazione della forza V.43 si ha:

$$\begin{aligned} F_{max} &= \\ \int_{x=0}^{x=h_{max}} M \cdot x \cdot 2\pi \cdot r(x) dy &= \\ \int_{x=0}^{x=h_{max}} M \cdot x \cdot 2\pi \cdot \sqrt{R^2 - (R \cdot \cos \alpha + x)^2} \cdot \frac{(R \cdot \cos \alpha + x)}{\sqrt{R^2 - (R \cdot \cos \alpha + x)^2}} \cdot dx & V.48 \end{aligned}$$

$$F_{max} = \int_{x=0}^{x=h_{max}} M \cdot x \cdot 2\pi \cdot (R \cdot \cos \alpha + x) dx = \int_{x=0}^{x=h_{max}} M \cdot 2\pi \cdot (R \cdot x \cdot \cos \alpha + x^2) dx \quad V.49$$

$$F_{max} = 2\pi \cdot M \cdot (R \cdot \cos \alpha \cdot [\frac{x^2}{2}]_0^{h_{max}} + [\frac{x^3}{3}]_0^{h_{max}}) \quad V.50$$

$$F_{max} = 2\pi \cdot M \cdot [(R \cdot \cos \alpha) \cdot \frac{h_{max}^2}{2} + \frac{h_{max}^3}{3}] \quad V.51$$

Da quest'ultima equazione si può ricavare il valore di M:

$$M = \frac{F_{max}}{2\pi \cdot [(R \cdot \cos \alpha) \cdot \frac{h_{max}^2}{2} + \frac{h_{max}^3}{3}]} \quad V.52$$

Pertanto al variare del valore x (altezza dell'indenter) si può calcolare il valore della forza verticale per unità di superficie, agente sulla calotta.

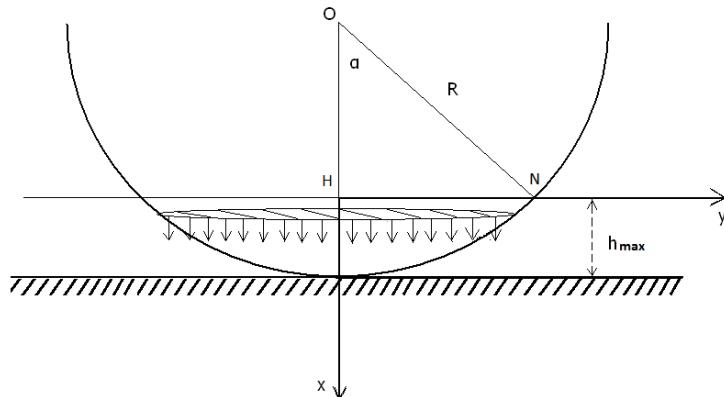


Figura V.30 Area equivalente, A^* sulla quale si considera applicata una distribuzione costante di forze, la cui somma totale è pari alla somma delle forze realmente distribuite sulla superficie della calotta sferica.

Il lavoro effettuato dall'inizio del campo fino al contatto fisico dei due corpi, è dato da:

$$W = \frac{1}{2} F_{max} h_{max} \quad V.53$$

Tale lavoro può essere espresso come:

$$W = \frac{1}{2} F_{max} h_{max} = \frac{1}{2} P_{max} A^* h_{max} \quad V.54$$

Dove $P_{max} = M^* h_{max}$ e A^* è l'area equivalente dove agisce P_{max} (Figura V.30):

$$W = \frac{1}{2} F_{max} h_{max} = \frac{1}{2} M h_{max} A^* h_{max} \quad V.55$$

Da questa equazione è possibile ricavare l'area equivalente:

$$A^* = \frac{F_{max}}{P_{max}} = \frac{F_{max}}{M h_{max}} \quad V.56$$

L'area A^* rappresenta l'area della sezione piana equivalente sulla quale si considera distribuita una forza costante F_{max} . Il prodotto della forza applicata su l'area A^* è uguale alla forza attrattiva realmente distribuita sulla superficie sferica della punta dell'indeter (calotta sferica al di sotto di h_{max} in Figura V.30).

Nota l'area A^* è possibile calcolare il lavoro per unità di area:

$$W_1 = \frac{W}{A^*} = \frac{1}{2} P_{max} h_{max} = \frac{1}{2} M h_{max}^2 \quad V.57$$

Questo valore sarà quindi sostituito nell'equazione dell'energia di Duprè :

$$W_1 = W_{adhesion} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad V.58$$

In tal modo, l'**equazione del lavoro (o dell'energia)** può essere espresso come:

$$\frac{W}{A^*} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad V.59$$

Poiché l'equazione dell'energia ha due incognite γ_2 e γ_{12} , è necessario identificare una ulteriore equazione al fine di avere un sistema risolvibile. L'equazione presa in considerazione è relativa all'equilibrio delle forze lungo l'asse x, attraverso la definizione di γ_{12} . Si ricorda che l'energia interfacciale può essere definita come una energia per unità di superficie o come una forza per unità di lunghezza:

$$\gamma_{12} = \frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2} = \frac{N}{m} \quad V.60$$

Di conseguenza l'energia interfacciale sarà legata alla forza di attrazione tra punta dell'indenter e ad una lunghezza caratteristica, che può essere assunta ad una circonferenza (Figura V.31).

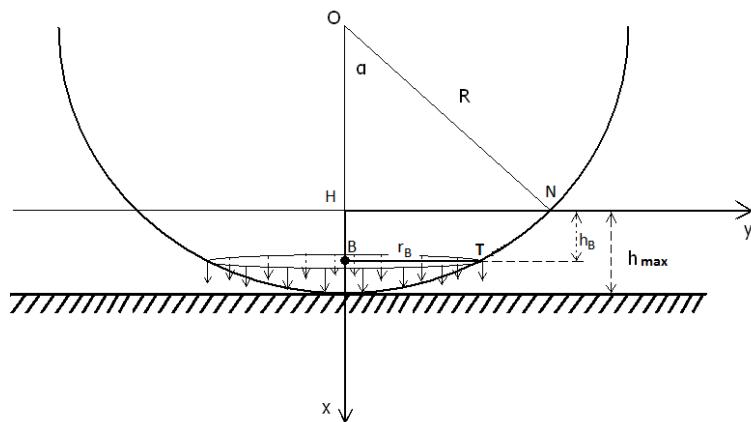


Figura V.31 Rappresentazione della circonferenza posizionata alla stessa altezza in cui è collocato il baricentro delle forze attrattive tra punta e campione. Si ipotizza una distribuzione di forze costanti lungo la circonferenza, la cui somma totale sia pari alla somma totale delle forze attrattive realmente distribuite sulla superficie della calotta sferica.

Nella condizione in cui l'estremità inferiore della punta sferica è in contatto con la superficie del campione, si può considerare che la forza totale misurata sia applicata al baricentro della calotta sferica al di sotto di h_{\max} .

Il baricentro delle forze del campo nel quale è applicata la forza, è calcolato attraverso la seguente equazione:

$$h_B = \frac{1}{F_{max}} \cdot \sum_{i=1}^n f_i \cdot x_i = \frac{1}{F} \cdot \int_0^{h_{max}} P \cdot dA_y \cdot x \quad V.61$$

Dove f è la forza applicata sulla circonferenza della punta dell'indenter di ascissa x ed è data dall'equazione 27. Sostituendo ed integrando tra 0 (corrispondente al punto in cui la punta comincia a risentire del campo) ed h_{max} (massimo affondamento della punta nel campo di interazione e inizio del contatto tra punta e superficie) si ottiene:

$$h_B = \frac{1}{F_{max}} \cdot \int_0^{h_{max}} P \cdot 2\pi \cdot r(x) \cdot x \cdot dy = \frac{1}{F_{max}} \cdot \int_0^{h_{max}} M \cdot x \cdot 2\pi \cdot \sqrt{R^2 - (R \cdot \cos \alpha + x)^2} \cdot x \, dx \quad V.62$$

$$h_B = \frac{1}{F_{max}} \cdot 2\pi \cdot M \cdot \int_0^{h_{max}} x^2 \cdot (R \cdot \cos \alpha + x) \, dx = \frac{1}{F_{max}} \cdot 2\pi \cdot M \cdot \int_0^{h_{max}} (R \cdot \cos \alpha \cdot x^2 + x^3) \, dx \quad V.63$$

$$h_B = \frac{1}{F_{max}} \cdot 2\pi \cdot M \cdot (R \cdot \cos \alpha \cdot [\frac{x^3}{3}]_0^{h_{max}} + [\frac{x^4}{4}]_0^{h_{max}}) \quad V.64$$

$$h_B = \frac{1}{F_{max}} \cdot 2\pi \cdot M \cdot [(R \cdot \cos \alpha) \cdot \frac{h_{max}^3}{3} + \frac{h_{max}^4}{4}] \quad V.65$$

Calcolato il valore della posizione del baricentro (h_B), si sostituisce nell'equazione V.45 al fine di identificare il valore di r_B :

$$r_B = \sqrt{R^2 - (R \cdot \cos \alpha + h_B)^2} \quad V.66$$

r_B rappresenta il raggio della circonferenza che passa per il baricentro della calotta sferica al di sotto di h_{max} , dove è applicata la risultante della forza di adesione (Figura V.31). Poiché come descritto in precedenza, la tensione interfacciale è una forza divisa per unità di lunghezza, essendo nota la forza (ottenuta sperimentalmente) e considerando la

circonferenza che passa per il baricentro della calotta sferica, si può calcolare il valore sperimentale dell' energia interfaccia tra la punta dell'indenter e la superficie.

L'equazione di equilibrio delle forze sarà:

$$\gamma_{12} = \frac{F_{max}}{2\pi \cdot r_B} \quad [\frac{N}{m}] \quad V.67$$

Secondo tale modello, la tensione interfacciale è considerata come se la forza totale (misurata sperimentalmente) fosse distribuita in modo uniforme lungo la circonferenza passante per il baricentro della porzione di punta immersa nel campo (calotta sferica), come mostrato in Figura V.31.

Noto il valore della tensione interfacciale, si sostituisce nell'equazione di Duprè (equazione V.59):

$$W_1 = \frac{W}{A_*} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad V.68$$

$$\frac{W}{A_*} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{F_{max}}{2\pi \cdot r_B} \quad V.69$$

Si ottiene pertanto la seguente equazione che consente di calcolare il valore di energia superficiale del materiale da analizzare:

$$\gamma_2 = \frac{W}{A_*} - \gamma_1 + \frac{F_{max}}{2\pi \cdot r_B} \quad V.70$$

Il modello è stato automatizzato tramite foglio Excel (Figura V.32), nel quale è necessario inserire solamente i due dati sperimentali relativi alla forza massima (F_{max}) ed allo spostamento massimo (h_{max}).

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Modello calcolo SFE									
1									
2									
3	inserire Hmax [m]	inserire Fmax [N]			Pi Greco	Raggio indenter [m]	v1 [J/m2]		
4	2,53E-08	4,55E-07			3,141592654	0,00005244	0,043		
5									
6									
7									
8	angolo alfa max (*)	1,779029604						confronto se rs	
9	coseno alfa max	0,99951799						semi corda r1 [m]	
10	seno alfa max	0,031044939						1,628E-06	0,776309984
11								semi arco s [m]	
12	Lavoro sperimentale [J]	5,75E-15						9,3293E-05	
13								errore commesso %	
14								98,25495118	
15	Equazione dell'energia								
16									
17									
18									
19									
20									
21	Fattore K	4,32E+12				y2 [J/m2]			
22	Area equivalente [m2]	4,16E-12				3,54E-02			
23	Diametro equivalente [m]	2,10E-05							
24	Lavoro per unità di area [J/m2]	1,38E-03							
25									
26									
27									
28	Equazione di equilibrio delle forze								
29									
30	Fattore M	4,32192E+12				y12 [J/m2]			
31	hb	1,68517E-08				0,07701339			
32	rb	9,39963E-07							
33									
34									
35									
36									
37									

Figura V.32 Procedura automatica basata sul modello realizzato per calcolare l'energia superficiale dei materiali e l'energia interfacciale.

V.5 Validazione sperimentale del nuovo modello per calcolare l'energia superficiale su differenti tipologie di materiali

L'attendibilità del modello è stata verificata attraverso una attività sperimentale su varie tipologie di materiali; in particolare è stata effettuata una analisi comparativa tra i valori di energia superficiale ottenuti tramite test effettuati utilizzando il modello sviluppato con i dati sperimentali ottenuti tramite il nanoindentatore e quelli ottenuti con la classica misura dell' angolo di contatto.

V.5.1 Identificazione dei materiali e pianificazione dell'attività sperimentale

I materiali impiegati per tale sperimentazione sono stati polimeri termoplastici commerciali, come il Policarbonato Lexan (PC) e il Polimetil-metacrilato (PMMA), e puri (Goodfellow) quali Polipropilene (PP), Politetrafluoroetilene (PTFE) e Acrilonitrile-Butadiene-Stirene (ABS).

Altri materiali analizzati sono stati Silicio (Si) e metalli non ferrosi puri (al 99,9%) quali Titanio (Ti), Alluminio (Al) e Molibdeno (Mo).

I polimeri sono stati lavati ad ultrasuoni in etanolo per circa cinque minuti e successivamente incollati sullo stub del nanoindentatore.

I metalli non ferrosi sono stati inglobati in una resina polimerica e lucidati con carte abrasive (sequenzialmente P180, P400, P800, P1200) quindi lappate con sospensione diamantata Southbaytech da 6, 3 e 1 μm ; infine è stata utilizzata una sospensione diamantata Syton da 0.05 μm . Tutti i campioni sono stati lavati in etanolo in vasca ad ultrasuoni per 5 minuti.

Prima di effettuare i test, tutte le superfici dei campioni sono state scaricate, collegandole tramite un cavo elettrico a massa, al fine di rimuovere possibili cariche elettrostatiche, che avrebbero potuto alterare le misure.

Le prove di nanoindentazione sono state effettuate impostando i parametri di prova come riportati in tabella V-2. Prima di effettuare i test, la punta impiegata, è stata pulita ad ultrasuoni per circa 30 minuti per rimuovere tutte le possibili impurità e detriti, al fine di ottenere un grafico evidente della forza di attrazione. Infatti è stato riscontrato che la pulizia della punta è fondamentale nella misura di tale forza; è stato visto che in caso di

punta sporca, è difficile estrapolare i valori di forza di attrazione e spostamento poiché risultano confusi nel rumore dovuto non solo all'elettronica dello strumento e ai parametri ambientali (temperatura ed umidità), ma anche al valore alterato di energia superficiale della punta a seguito di contaminanti superficiali.

Per ciascun campione è stato effettuato un array di 12 nanoindentazioni distanti tra loro 100 µm (Figura V.33).

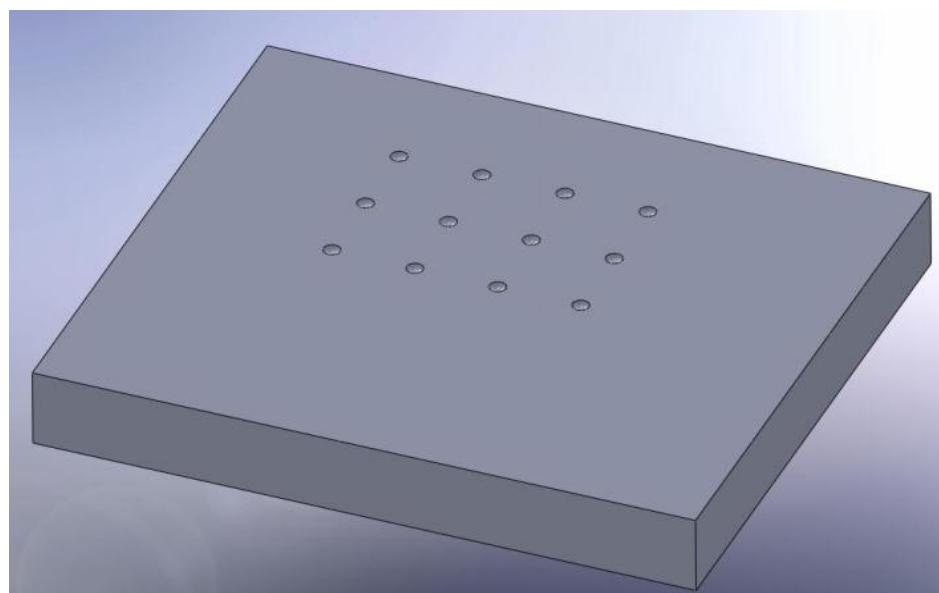


Figura V.33 Matrice di indentazioni 3x2

Sui medesimi campioni sono state effettuate delle misure di energia superficiale tramite il metodo classico della misura dell'angolo di contatto. In particolare è stato impiegato, per la misura dell'energia superficiale, il modello di Owens-Wendt (vedi paragrafo I.3.4) utilizzando tre liquidi di cui due polari, l'acqua distillata e la glicerina ed uno apolare, il diiodometano.

Tutti i test con entrambe le tecniche sono stati condotti ad una temperatura di 22 °C e umidità del 30%.

V.5.2 Analisi comparativa dei risultati ottenuti con entrambe le tecniche

Su una media di 12 nanoindentazioni su campione, è stato estrapolato il valore di energia superficiale minimo, massimo e medio, come riportato nella tabella V-3.

SFE value [mJ/m ²] (Proposed methodology)	PC	PMMA	PP	PTFE	ABS	Si	Al	Mo	Ti
Maximum	111,2	100,4	131,5	28,8	68,1	136,4	88,1	93,5	102,4
Minimum	36,5	43,1	8,4	16,0	7,2	97,7	51,4	60,8	49,3
Average	80,1	74,8	39,7	20,4	44,6	115,2	66,7	73,3	71,2
Standard Deviation	21,7	17,9	36,1	4,9	20,6	13,7	12,0	11,5	17,3

Tabella V-3

Le misure di angolo di contatto per calcolare l'energia superficiale con il metodo classico, sono mostrate in Tabella V-4, esplicitando in particolare i valori delle componenti polari e disperse dell'energia superficiale di tutti i campioni.

Materials	Water CA [°]	Glycerol CA [°]	Methylene Iodide CA [°]	γ_d [mJ/m ²]	γ_p [mJ/m ²]
PC	73.5±2.1	53.2±5.3	26±0.5	45.8	4.5
PMMA	67.8±0.8	68.3±1.8	29.5±1.3	39	6.3
PP	87.9±0.9	82.7±1.3	36.2±0.9	37.5	0.9
PTFE	108.7±1.4	114.8±1.3	69.5±1.3	20.1	0
ABS	69.2±1.1	65.4±0.7	33.7±2.6	38.6	6.3
Si	38.6±4.3	43.7±1.7	35.1±1.8	37	21.9
Al	9.1±0.2	7.5±1.1	27.7±2.9	41.2	31.6
Mo	5.8±0.5	8.9±0.6	21.9±0.6	42.8	30.8
Ti	16.9±2.4	12.9±1.1	26.2±1.5	41.9	29.6

Tabella V-4

Come mostrato in Figura V.34 e Tabella V-5, comparando i valori di energia superficiale ottenuti con entrambe le tecniche, si evidenzia una buona sovrapposizione dei risultati ottenuti. Inoltre i risultati ottenuti sono in accordo con i valori di energia superficiale presenti in letteratura [114,115].

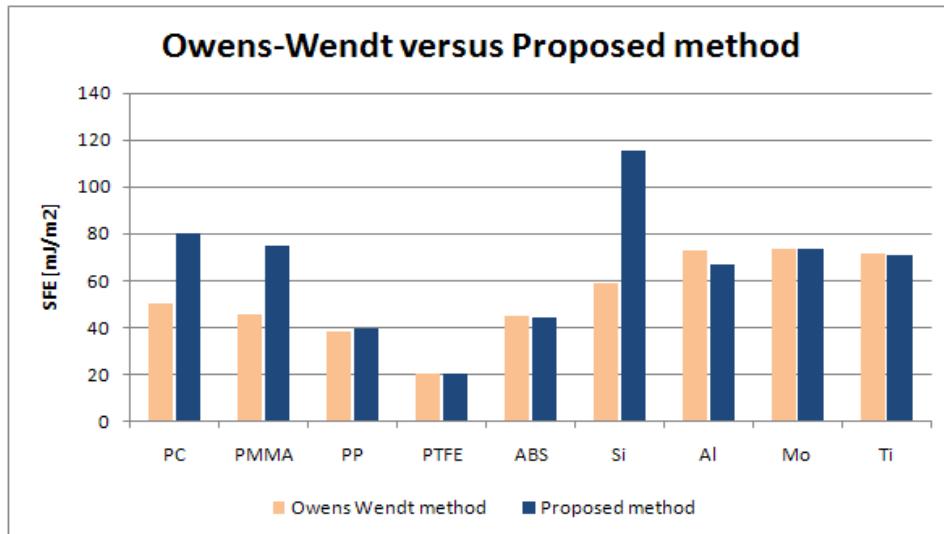


Figura V.34 Confronto tra l'energia superficiale calcolata attraverso la misura dell'angolo di contatto (usando il modello di Owens-Wendt) e il nuovo metodo sviluppato.

Materials	Owens-Wendt method [mJ/m ²]	Proposed methodology [mJ/m ²]	Percentage difference [%]
PC	50.3	80.1	59
PMMA	45.3	74.8	65
PP	38.4	39.7	3.4
PTFE	20.1	20.4	1.5
ABS	44.9	44.6	-8.7
Si	58.9	115.2	95.5
Al	72.8	66.7	-8.3
Mo	73.6	73.3	-4
Ti	71.5	71.2	-3.7

Tabella V-5

In particolare si evidenzia una ottima convergenza dei risultati nel caso dei metalli non ferrosi e dei polimeri, infatti per la quasi totalità di essi la differenza percentuale di valori di energia superficiale ottenuti con entrambe le tecniche è minore del 9%.

Tuttavia nel caso di tre materiali, PC, PMMA e Si, la differenza percentuale di energia superficiale ottenuta con le due tecniche, è particolarmente elevata.

Per investigare tale discrepanza nei risultati, è stata effettuata una analisi profilometrica su tutte le superfici dei campioni, misurando la rugosità (S_a) e il periodo di rugosità (RS_m), (tabella V-6).

Materials	S_a [nm]	RS_m [nm]
PC	4.9	58.2
PMMA	1.2	42.5
PP	68	88.5
PTFE	150	73
ABS	178	66
Si	1.0	46.6
Al	16.6	84.3
Mo	40.1	69.5
Ti	34.6	143

Tabella V-6

È stata quindi effettuata una correlazione tra la differenza percentuale in energia superficiale e i due dati profilometrici di S_a e RS_m , come mostrato in figura V.35 (a) e (b).

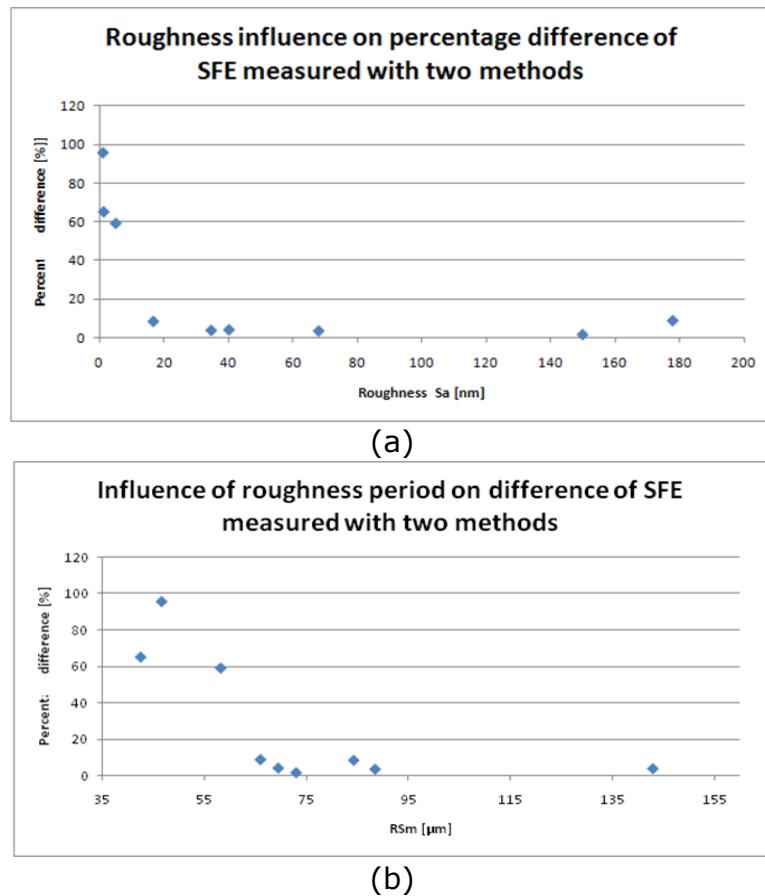


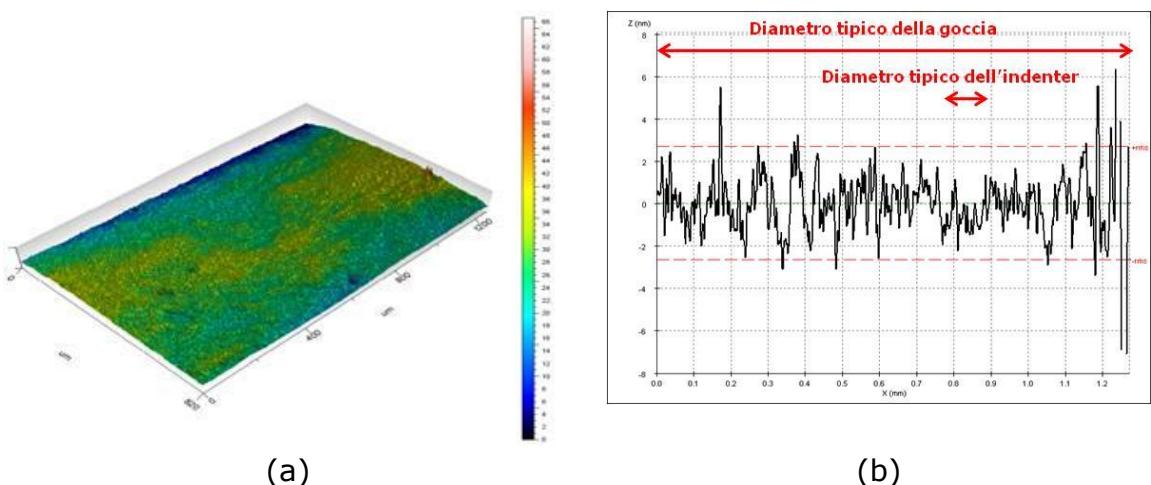
Figura V.35 (a) influenza della rugosità in funzione della differenza percentuale di energia superficiale. (b) influenza del periodo di rugosità sulla differenza percentuale di energia superficiale.

Si dimostra che per tutti i campioni l'energia superficiale misurata con le due tecniche è la stessa variando la rugosità; quindi la rugosità è ininfluente sulla misura di energia superficiale fino ad un certo valore (intorno a 10 nm) al di sotto del quale, si hanno elevate variazioni percentuali di energia superficiale.

Tuttavia tali considerazioni risultano in contraddizioni con gli studi presenti in letteratura, secondo i quali, variazioni di energia superficiale con la misura dell'angolo di contatto sono tanto più marcate, quanto maggiore è la rugosità. Si ricorda infatti che per superfici idealmente lisce il contatto tra goccia e superficie è completo, mentre all'aumentare della rugosità, possono insorgere comportamenti di Wenzel (goccia che bagna tutta la superficie rugosa) e di Cassie-Baxter (goccia che bagna solo le creste, mentre gli interstizi rimangono non bagnati).

Per capire meglio la discrepanza di energia superficiale tra i due modelli, si può vedere come essa aumenta al diminuire del periodo di rugosità (Figura V.35 (b)), mentre per elevato periodo, tale fenomeno non è riscontrato.

Una possibile spiegazione fisica di questo comportamento nelle misure, può essere effettuata mettendo a paragone il profilo di un campione (PMMA) avente bassa rugosità e basso periodo e quello di un campione (Ti) avente alta rugosità ed alto periodo. Su ciascun profilo di rugosità, come mostrato in Figura V.36, è riportato anche il diametro tipico di una goccia e il diametro della punta dell'indenter.



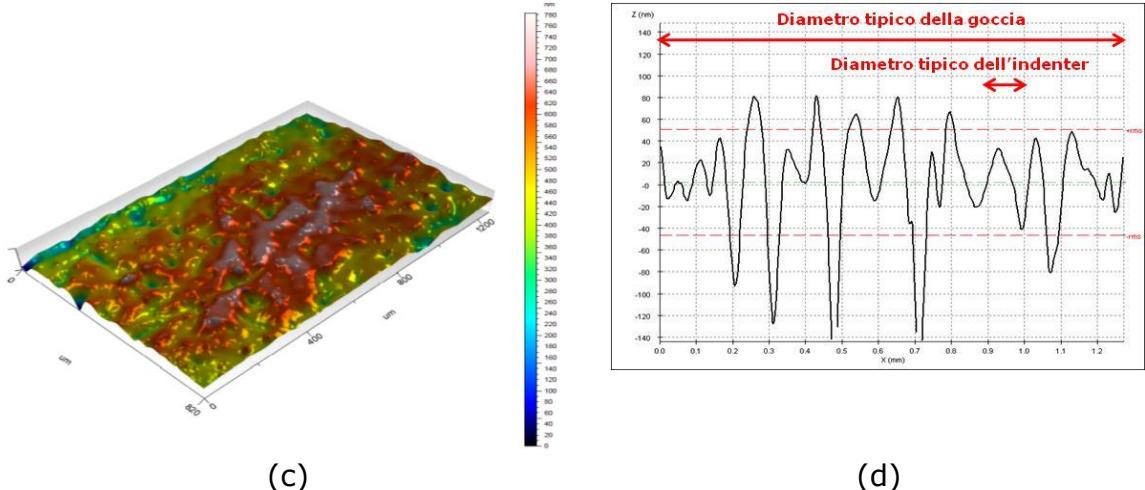


Figura V.36 (a) Rendering 3D della rugosità del PMMA. **(b)** profilo medio di rugosità del Titanio. **(c)** Rendering 3D della rugosità del Titanio. **(d)** profilo medio di rugosità del Titanio.

Probabilmente nel caso del PMMA, quando è stata effettuata la sperimentazione tramite l' angolo di contatto, la goccia di liquido appoggiata sulla superficie, a causa della sua tensione superficiale, rimane in contatto con la superficie del campione solo sulle creste più alte stabilendo dei necks tra punta e punta; di conseguenza la goccia non bagna le creste più piccole, stabilendo così un regime simile a quello di Cassie-Baxter. Al contrario la punta del nanoindentatore, a causa delle sue piccole dimensioni, riesce a venire in contatto sia con le creste più alte che con quelle più basse, fornendo quindi un valore più veritiero dell'energia superficiale. È per questo motivo che l'energia superficiale ottenuta tramite il nanoindentatore ha un valore maggiore di quella ottenuta con l'angolo di contatto.

Contrariamente nel caso del Titanio, la rugosità presenta un periodo più grande e quindi il susseguirsi di creste e valli è più morbido; in questo caso la goccia di liquido depositata sulla superficie, segue meglio la morfologia del campione, venendo a contatto con più punti della superficie, similmente alla punta del nanoindentatore. Per tale motivo, l' energia superficiale ottenuta con il nanoindentore è paragonabile a quella ottenuta con il metodo classico della misura dell' angolo di contatto.

Poiché il modello matematico è stato sviluppato su considerazioni di tipo energetico, considerando una geometria nota del sistema (sfera-piano), è universalmente applicabile a qualsiasi analisi strumentata nella quale è possibile ricavare valori di forza e spostamento di un probe in fase di approccio sulla superficie di un materiale. Per tale ragione, questo

modello può essere applicato, impiegando misure di Microscopia a Forza Atomica, ricavando in tal modo l'energia superficiale su aree nanometriche.

V.5.3 Analisi della robustezza ed affidabilità del modello

Sulla base dei risultati ottenuti, si è effettuata una analisi statistica multivariata al fine di valutare l'affidabilità, la sensibilità e la robustezza del modello sviluppato. Per tale motivo è stata realizzata una analisi dei dati non strutturati relativi al valore di energia superficiale, forza, spostamento con il software di analisi statistica Jump di SAS.

Materials	Force	Displacement
PC	5,58E-07	1,53E-08
PMMA	5,1E-07	1,36E-08
PP	5,28E-07	2,83E-08
PTFE	4,01E-07	3,01E-08
ABS	4,07E-07	1,63E-08
Si	7,06E-07	1,48E-08
Al	4,28E-07	1,14E-08
Mo	4,1E-07	9,23E-09
Ti	4,34E-07	1,07E-08

Tabella V-7

Da una prima analisi relativa alle distribuzioni, è stato evidenziato che esiste una correlazione diretta con la forza ed inversa con lo spostamento, tuttavia una analisi monovariata non spiega in modo completo la relazione tra energia superficiale e i dati sperimentali poiché non si tiene conto dei parametri di interazione. Per tale ragione è stata effettuata una analisi dei minimi quadrati ordinari al fine di realizzare una completa analisi multivariata, sviluppando in tal modo un modello che spieghi l'interazione dei due dati sperimentali con l'energia superficiale.

L'analisi più completa è stata ottenuta utilizzando un modello del secondo ordine che tiene conto degli effetti di interazione e degli effetti quadratici di forza e spostamento.

Riepilogo della stima

R-quadro	0,999237
R-quadro corretto	0,998475
Scarto quadratico medio	1,069663
Media della risposta	65,10659
Osservazioni (o somma pesata)	9

Tabella V-8

Analisi della varianza

Origine	DF	Somma dei		Media quadratica	Rapporto F
		quadrati	quadratica		
Modello	4	5997,0190	1499,25	1310,332	
Errore	4	4,5767	1,14	Prob > F	
C. totale	8	6001,5957		<,0001 *	

Tabella V-9

Stime dei parametri

Termine	Stima	Errore std	Rapporto T	Prob> t
Intercetta	15,498465	2,223714	6,97	0,0022 *
forza	210761963	4528786	46,54	<,0001 *
spostamento	-3,523e+9	1,102e+8	-31,97	<,0001 *
(spostamento-1,66e-8)*(spostamento-1,66e-8)	1,121e+17	1,24e+16	9,01	0,0008 *
(forza-4,87e-7)*(spostamento-1,66e-8)	-5,22e+15	8,55e+14	-6,11	0,0036 *

Tabella V-10

Prob>|t|

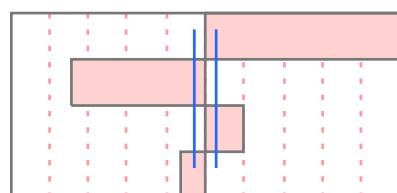


Figura V.37 Grafico di pareto

In Tabella V-8, si dimostra che il modello sviluppato segue molto bene i dati sperimentali, infatti si ha un coefficiente di determinazione elevato ($r^2=0,999237$). Inoltre dal test ANOVA (tabella V-9) è evidente un parametro di valenza del modello sufficientemente piccolo da indicare una significatività molto alta del modello.

La stima dei parametri (Tabella V-10) ed il grafico di Pareto (Figura V.37) mostrano che i dati sperimentali di forza, rappresentano i valori più influenti sulla variazione di energia superficiale, anche se i dati sullo spostamento sono anch'essi significativi.

Di minor influenza, ma sempre da considerare, sono il fattore quadratico dello spostamento e il fattore di interazione forza-spostamento. Il fattore quadratico della forza non viene riportato perché non significativo, infatti il suo valore è al di sotto della soglia di significatività assegnata.

Attraverso questo modello è stato possibile realizzare dei profiler di previsione che correlano l'energia superficiale simultaneamente con la forza e lo spostamento. A titolo di esempio si riportano nella Figura V.38 tre condizioni di forza (bassa (a), media (b) ed alta (c)) ed i corrispettivi andamenti di spostamento e valori di energia superficiale.

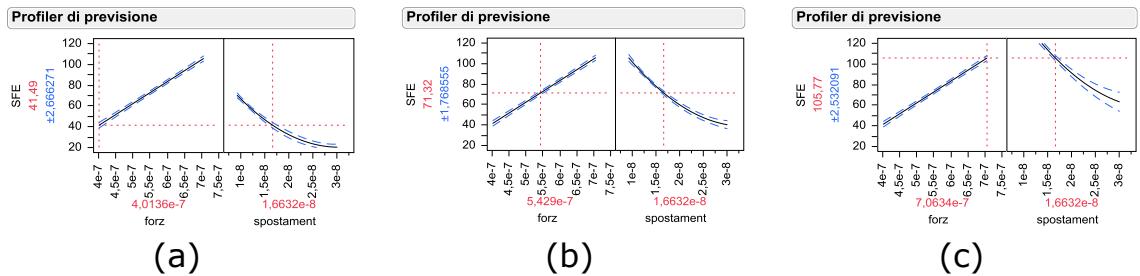


Figura V.38 profiler di previsione dello spostamento ad un basso valore della forza (a). profiler di previsione dello spostamento ad un medio valore della forza (b). profiler di previsione dello spostamento ad un alto valore della forza (c).

Si dimostra che la forza ha una correlazione lineare diretta con l'energia superficiale; la retta presenta un coefficiente angolare di circa 45° gradi pertanto si dimostra la buona sensibilità per calcolare l'energia superficiale attraverso il modello analitico sviluppato nel paragrafo V.5.1. Per quanto concerne lo spostamento, è stato ricavato un andamento quasi lineare, leggermente parabolico, con correlazione inversa; anche in questo caso la pendenza dello spostamento è circa 40° .

Infine la perfetta interpretazione dei dati sperimentali tramite questa analisi statistica, è confermata dall'andamento 3D della superficie di risposta in figura V.39, nella quale si dimostra che tutti i punti sperimentali (relativi a forza e spostamento), ricavati per ciascun materiale, sono perfettamente posizionati sulla superficie.

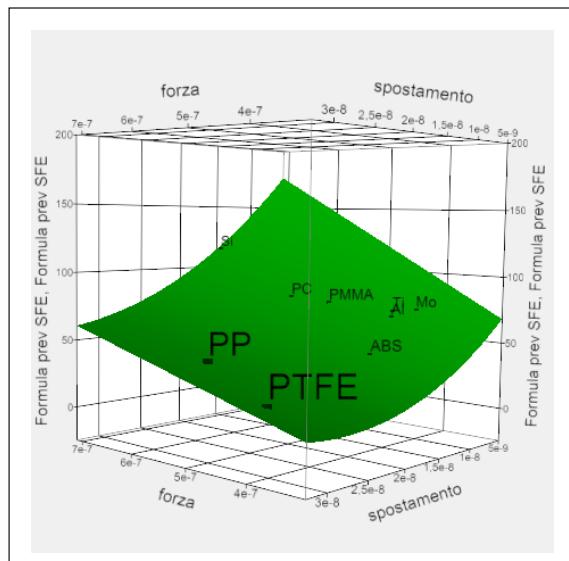


Figura V.39 analisi della superficie di risposta

VI. CONCLUSIONI

La difficoltà di prevedere l'adesione tra due materiali o di un rivestimento su un substrato è connessa alle proprietà chimico-fisiche superficiali dei due materiali a contatto, oltre alle variabili ambientali, quali temperatura e umidità, nonché quelle legate all'esperienza dell'operatore (sequenza e scelta dei parametri tecnologici).

In questa attività di dottorato sono stati studiati due indici prestazionali fondamentali per la caratterizzazione delle superfici dei materiali al fine di valutare i fenomeni adesivi: la bagnabilità e l'energia superficiale. La metodologia per calcolare questi due indici si basa sulla misura dell'angolo di contatto di opportuni liquidi applicati sulla superficie del materiale.

Il valore di energia superficiale, misurato sperimentalmente (energia superficiale "reale"), è tipicamente funzione sia dello stato chimico della superficie sia della rugosità del materiale. È per questo motivo che per aumentare tale indice prestazionale si cerca di modificare opportunamente questi due parametri.

In questa attività di dottorato è stato affrontato in particolare lo studio dei fenomeni adesivi su componenti polimerici. È noto infatti che l'accoppiamento dei materiali polimerici con altri materiali rappresenta una problematica attuale, particolarmente critica in diversi settori industriali, come ad esempio i componenti polimerici (compositi fibro-rinforzati in kevlar, carbonio, ecc...) nel settore aerospaziale che vengono accoppiati e assemblati solo ed esclusivamente tramite incollaggio, i rivestimenti decorativi nel settore automotive come le cromature delle modanature delle automobili. Infine l'ultima frontiera nelle problematiche adesive è il caso di protesi polimeriche biocompatibili in cui viene opportunamente ingegnerizzata l'adesione e la crescita cellulare.

L'utilizzo di questi due indici prestazionali è fondamentale per capire, interpretare ed approfondire i fenomeni adesivi.

Se da un lato i materiali polimerici presentano scarse proprietà adesive, legate alla presenza di distaccanti o contaminanti superficiali, dall'altro risultano particolarmente versatili per quanto riguarda la loro modifica superficiale tramite differenti processi. Tali processi possono comportare una modifica della superficie senza apporto di materiale (attivazione tramite processi chimici, fisici o meccanici) o con apporto di materiale (rivestimenti PVD, galvanici, ecc...).

L'attività di dottorato si è focalizzata sullo studio delle modifiche apportate da trattamenti fisici quali il flame treatment su differenti materiali polimerici.

Attraverso uno studio sistematico effettuato tramite la correlazione dei parametri di processo del trattamento con gli indici prestazionali relativi ai fenomeni adesivi (bagnabilità ed energia superficiale) e gli indici prestazionali relativi alle modifiche morfologiche e microstrutturali dei materiali, è stato possibile interpretare e comprendere l'influenza del contributo legato allo stato chimico e alla morfologia (attraverso il loro disaccoppiamento) sulle proprietà superficiali.

Da questa attività è emerso che la rugosità gioca un ruolo fondamentale sul valore dell'energia superficiale "reale" e sulla bagnabilità rispetto alla chimica. Infatti modificando opportunamente la morfologia della superficie è possibile ottenere proprietà estreme di idrofilia o idrofobia molto interessanti per differenti applicazioni industriali (proprietà antisporcamento, antighiaccio, ecc...).

Una volta identificata l'importanza della morfologia sulle proprietà superficiali, è stato effettuato uno studio sulle differenti tecniche per effettuare una modifica superficiale senza alterare lo stato chimico, al fine di ottenere una superficie a rugosità controllata a livello micro e nanometrico.

Da questo studio e dallo sviluppo di dispositivi sempre più piccoli quali ad esempio gli stent per applicazioni biomedicali, è nata l'esigenza di studiare metodi che consistono nel valutare l'energia superficiale su piccole aree senza alterare la morfologia. Infatti allo stato dell'arte, sono presenti metodologie di misura dell'energia superficiale su piccole aree tramite microscopia a forza atomica o tecniche di nanoindentazione che prevedono la misura della forza di estrazione della punta o indenter dal materiale. È evidente che in questo caso il valore misurato sarà relativo alla energia superficiale intrinseca del materiale e non terrà conto della morfologia.

Sulla base dei limiti riscontrati, è stato sviluppato un modello del tutto originale che si basa su misure con tecniche di tipo nanoindentazione o microscopia a forza atomica che permette di determinare l'energia superficiale a livello submicrometrico, senza alterare le superfici dei materiali. Tale metodo si basa sulla misura della forza di attrazione e del relativo spostamento della punta o indenter durante la fase di approccio verso la superficie del materiale.

Questo modello è stato opportunamente testato e validato su differenti tipologie di materiali al fine di valutarne l'affidabilità, la sensibilità e la riproducibilità.

Il modello rappresenta un valido strumento di caratterizzazione che consentirà un più approfondito studio su questa tematica di frontiera.

Infatti attraverso questo modello sviluppato, è possibile effettuare uno studio sinergico tra il **classico misuratore dell'angolo** di contatto che consente di determinare l'energia superficiale “reale” mediata su una grande superficie (dell'ordine dei mm^2), il **nanoindentatore** che consente di effettuare misure di energia superficiale (“reale”) senza alterare la superficie, su aree dell'ordine dei μm^2 e l'**AFM** per misurare questo indice prestazionale su superfici di nm^2 .

In questo modo, studiando le variazioni delle misure di energia superficiale mediate su una grande area o misure puntuali su piccole aree, è possibile effettuare delle analisi multiscala (macro, micro e nanometrica) al fine di ampliare la conoscenza delle fenomenologie che regolano questo indice prestazionale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Zenkiewicz, Journal of Achievements in Mat. and Manufact. Eng. 24, 137-145, 2007.
- [2] M. Zenkiewicz, Polymer Testing 26, 14-19, 2007
- [3] E.McCafferty, J. Adhesion Sci Technology 16, n.3, 239-255 (2002)
- [4] I.A. Starostina, E. V. Burdova, V. Ya. Kustovskii, O. V. Stoyanov, Polymer Science 49, n. 2, 139-144 (2007)
- [5] Z. Xu, Q. Liu, J. Ling, Langmuir 11, 1044-1046, 1995
- [6] S. Siboni, C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara, Journal of Colloid and Interface Science 271, 454-472, 2004
- [7] J. Genzer, K. Efimenko, Biofouling 22, 339-360, 2006
- [8] G. Wolansky, A. Marmur, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects 156, 381-388, 1999
- [9] D. Quéré, Physica A313, 32-46, 2002
- [10] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni, Colloids and Surfaces A: Phys Eng Aspects 206, 47-67, 2002
- [11] A. I. ElSherbini, A. M. Jacobi, Journal of Colloid and Interface Science 273, 556-565, 2004
- [12] A. J. Griggs, A. Z. Zinchenko, R. H. Davis, International Journal of Multiphase Flow 34, 408-418, 2008
- [13] U. Thiele, K. Neuffer, M. Bestehorn, Y. Pomeau, M.G. Velarde, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects 206, 87-104, 2002
- [14] S. D. Iliev, Journal of Colloid and Interface Science 194, 287-300, 1997

- [15] Q. Liao, X. Zhu, S.M. Xing, H. Wang, Experimental Thermal and Fluid Science 32, 1647-1654, 2008
- [16] E. Pierce, F.J. Carmona, A. Amirfazli, Colloids and Surface A: Phys Eng. Aspects 323, 73-82, 2008
- [18] A. Lawal, R. A. Brown, Journal of Colloid and interface Science 89, 346-352, 1982
- [19] R. Tadmor, Langmuir 20, 7659-7667, 2004
- [20] D. Quéré, Langmuir 14, 2213-2216, 1998
- [21] N. M. Dingle, M. T. Harris, Journal of Colloid and Interface Science 286, 670-680, 2005
- [22] J. M. Alvarez, A. Amirafzli, A. W. Neumann, Colloids and Surface A: Phys. Eng. Aspects 156, 163-176, 1999
- [23] S. Iliev, N. Pesheva, Journal of Colloid and Interface Science 301, 667-684, 2006
- [25] A. Marmur, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects 136, 209-215, 1998
- [26] H. Tavana, C. N. C. Lam, K. Grunke, P. Friedel, D. Y. Kwok, M. L. Hair, A. W. Neumann, Journal of Colloid and Interface Science 279, 493-502, 2004
- [27] E. Moy, P. Cheng, Z. Policova, S. Treppo, D. Kwok, D. R. Mack, P. M. Sherman, A. W. Neumann, Colloids and Surface 58, 215-227, 1991
- [28] R. Tadmor, Surface Science 602, L108-L111, 2008
- [29] R. Tadmor, K. Chaurasia, P. S. Yadav, A. Leh, P. Bahadur, L. Dang, W. R. Hoffer, Langmuir 24, 9370-9374, 2008
- [30] A. Amirafzli, J. Graham-Eagle, S. Pennell, A. W. Neumann, Colloids and Surface A: Phys. Eng Aspects 161, 63-74, 2000
- [31] M. Hoofifar, M. A. Kurz, A. W. Neumann, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects 260, 277-285, 2005

- [32] S. Schurch, H. Bachofen, F. Possmayer, Comparative Biochemistry Part A 129, 195-207, 2001
- [33] A. Marmur, Colloids and Surfaces A: Phys and Eng. Aspects 136, 209-215, 1998
- [34] J.F. Padday, Pure & Appl. Chem, 48, 485-494, 1976
- [35] S. Schurch, F.H.Y Green, H. Bachofen, Biochimica & Biophysica Acta, 180-202, 1998
- [36] D. C. Montgomery, Controllo statistico della qualità, Mc Graw Hill, 2000
- [37] E. McCafferty, J. Adh. Sci. Tech. 16, 239-255, 2002
- [38] A.P. Pijpers, and R.J. Meier, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 12, 299-313, 2002
- [39] R.Sharma, S.A. Sims, M.K. Mazumder, Conference record of the 2002 IEEE Industry Applications Conference 1, 610-613, 2002
- [40] M. D. Duca, and C.L. Plosceanu, T. Pop, Pol. Degr. Stab. 61, 65-72, 1998
- [41] D.M Brewis, I. Mathieson, and M. Wolfensberger, Int. J. Adh. Adhesives 15, 87-90, 1995
- [42] E. Papirer, D.Y. Wu and J. Schultz, J. Adh. Sci. Tech. 7, 343, 1993
- [43] M. Strobel, M. Ulsh, and C. Stroud, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 121, 299-313, 2001
- [44] I. Sutherland, E. Sheng, and D.M. Brewis, J. Adhesion 44, 17-27, 1994
- [45] D.M. Brewis and D. Briggs, Polymer 22, 7, 1981
- [46] D. Briggs, Polymer 25, 1379, 1984
- [47] A.P. Pijpers and W.A.B. Donners, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 23, 453, 1985
- [48] A.P. Pijpers and R.J. Meier, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 43, 131, 1987.

- [49] R. Holm and S. Storp, *Surf. Interf. Anal.* 2, 96, 1980
- [50] H.Kim, S.J.Jung, Y.H.Han, H.Y.Lee, J.N.Kim,D.S. Jang, J.J.Lee, *Thin Solid Film* 516, 3530 – 3533, 2008
- [51] Y. Xia, D. Qin, Y Yin, *Current Opinion in Colloid & Inter. Sci.* 6, 54-64, 2001
- [52] M.J.P. Biggs, R.G. Richards, N. Gadegaard, C. D.W. Wilkinson, M.J. Dalby, *Journal of Orthopaedic Research*, 273-283, 2007
- [53] Y.C. Jung, B. Bhushan, *Langmuir* 24, 6262-6269, 2008
- [54] N. Gadegaard, E. Martines, M.O. Riehle, K. Seunarine, C. D. W. Wilkinson, *Microelectronic engineering* 83, 1577-1581, 2006
- [55] N. Gadegaard, S. Thoms, D.S. Macintyre, K. Mcghee, J. Gallagher, B. Casey, C. D. W. Wilkinson, *Microelectronic Engineering*, 67-68, 162-168, 2003
- [56] J. Comelles, M. Estevez, E. Martinez, J. Samitier, *Nanodicine: Nanotech., Biology and Medicine* 2009 article in press
- [57] N. Gadegaard, M. J. Dalby, E. Martines, K. Seunarine, M. O. Riehle, A.S.G. Curtis, C.D.W. Wilkinson, *Advanced in Science and Tech.* 53, 107-115, 2006
- [58] W. Senaratne, L. Andruzzi, C. K. Ober, *Biomacromolecules* 6, 2427-2448, 2005
- [59] Z. Ma, Z. Mao, C. Gao, *Colloids and Surfaces B: Biointerface* 60, 137-157, 2007
- [60] B.D. Boyan, T. W. Hummert, D. D. Dean, Z. Schwartz, *Biomaterials* 17, 137-146, 1996
- [61] N. Gadegaard, S. Mosler, N. B. Larsen, *Macromol. Mater. Eng.* 288, 76-83, 2003
- [62] M. Ma, R. M. Hill, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 11, 193-202, 2006
- [63] K. Y. Suh, J. Seong, A. Khademhosseini, P. E. Laibinis, R. Langer, *Biomaterials* 25, 557-563, 2004

- [64] W. Li, G. Lalev, S. Dimov, H. Zhao, D.T. Pham, Applied Surface Science 253, 3608-3614, 2007
- [65] Y. Akita, Y. Kato, M. Hosaka, Y. Ono, S. Suzuki, A. Nakajima, M. Yoshimoto, Materials Science and Engineering B 161, 151-154, 2009
- [66] H. Schift, C. David, M. Gabriel, J. Gobrecht, L.J. Heyderman, W. Kaiser, S. Koppel, L. Scandella, Microelectronic Engineering 53, 171-174, 2000
- [67] K. Anselme, Biomaterials 21, 667-681, 2000
- [68] Y. C. Jung, B. Bhushan, Scripta Materialia 57, 1057-1060, 2007
- [69] G. Whyman, E. Bormashenko, T. Stein, Chemical Physic. Letters 450, 355-359, 2008
- [70] T. Uelzen, J. Muller, Thin Solid Films 434, 311-315, 2003
- [71] G. Palantzas, J. M. De Hosson, Acta Materialia 49, 3533-3538, 2001
- [72] H. Nakae, M. Yoshida, M. Yokota, Journal of Materials Science 40, 2287-2293, 2005
- [73] H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata, H. Saito, Acta Materialia 7, 231\3-2318, 1998
- [74] M.H. Blees, G. B. Winkelman, A.R. Balkenende, J.M.J. den Toonder, Thin Solid Films 359, 1-13, 2000
- [75] Y. Xia, D. Qin, Y. Yin, Current Opinion in Colloid & Interface Science 6, 54-64, 2001
- [76] W. He, K. Gonsalves, N. Batina, D. B. Poker, E. Alexander, M. Hudson, Biomedical Microdevices 5:2, 101-108, 2003
- [77] D. Tabor, Hardness of Metals, Clarendon Press, Oxford, 1951
- [78] K- L- Johnson, Contact Mechanics, Cambridge University Press, 1986
- [79] A. C. Fisher Cripps, Nanoindentation, Springer Editor, 2004

- [80] Hay JL, Pharr GM, In: ASM Handbook Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation, 10 ed., 232-243. Materials Park, OH, 2000
- [81] W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res 7, No. 6, June 1992
- [82] W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 1, 2004
- [82] G.M. Pharr, A. Bolshakov, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 10, 2002
- [83] J.B. Pethica, R. Hutchings., and W.C. Oliver, Philos. Mag. A 48, 593, 1983
- [84] X. Li, B. Bhushan, Materials Characterization 48, 11 – 36, 2002
- [85] A. Bolshakov, G. M. Pharr, J. Mater. Res., Vol. 13, No. 4, 1998
- [86] K. Kese, Z.C. Li, Scripta Materialia 55, 699–702, 2006
- [87] S. J. Bull, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R393–R413, 2005
- [88] M.F. Doerner, W.D. Nix, J. Mater. Res. 1, 601, 1986
- [89] H. Gao, C-H. Chiu, J. Lee, Int. J. Solids Struct. 29, 2471, 1992
- [90] B. Jönsson, S. Hogmark, Thin Solid Films 114, 257–69, 1984
- [91] D. Chicot, J. Lesage, Thin Solid Films, 245, 123-30, 1995
- [92] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, Surface & Coatings Technology 99, 171-183, 1998
- [93] E.S. Puchi-Cabrera, Surface and Coatings Technology 160, 177–186, 2002
- [94] D. B. Marshall, A. G. Evans, J. Appl. Phys. 56 10, 2632-2638, 1984
- [95] L. G. Rosenfeld et Al. J. Appl. Phys. 67, 3291-3296, 1990
- [96] G. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn, D. B. Marshall, J. Amer. Cer. Soc., 64 (9) 533-538, 1981
- M.T. Laugier, New, Journal of Materials Science Letters 6, 355–356, 1987

- [97] J. Chen, S. J. Bull, *Thin Solid Films* 517, 2945–2952, 2009
- [98] E.G. Herbert, W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 074021, 2008
- [99] E.G. Herbert, W.C. Oliver, Lumsdaine, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, Vol. 24, No. 9, 2009
- [100] D.L. Joslin and W.C. Oliver, *J. Mater. Res.* 5, 123, 1990
- [101] A. Relini, S. Sottini, S. Zuccotti, M. Bolognesi, A. Gliozzi, R. Rolandi, *Langmuir* 18, 2908-2912, 2003
- [102] J. Drelich and K.L. Mittal (Eds.) *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies*, VSP, Utrecht, 2005
- [103] F.M. Borodich and B.A. Galanov, *Proc. Royal Soc. A*, 464, 2759-2776, 2008
- [104] I. L. Jager, *Surface Sci.* 565, 173-179, 2004
- [105] U. Landman, W.D. Luedtke, N. A. Burnham, and R.J. Colton, *Science* 248, 454-461, 1990
- [106] S.A.S. Asif, R.J. Colton, and K. J. Wahl, To be published in “*Interfacial Properties on the Submicron Scale*,” J. Frommer and R. Overney, eds., ACS Books, 2000
- [107] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, *Progr. Polym. Sci.* 34, 948-968, 2009
- [108] W.W. Gerberich, and M.J. Cordill, *Report Progr. Phys.* 69, 2157-2203, 2006
- [109] J. Song, and G. J. Vancso, *Langmuir* 24, 4845-4852, 2008
- [110] F.M. Borodich and B.A. Galanov, *Proc. Royal Soc. A*, 464, 2759-2776, 2008
- [111] D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.* 58 ,2-13, 1977
- [112] M. Wang, K.M. Liechti, J. M. White, and R.M. Winter, *J. Mech. Phys. Solids* 52, 2329-2354, 2004

- [113] Y. Cao, D. Yang, and W. Soboyejoy, J. Mater. Res. 20, 2004-2011, 2005
- [114] L. Boulangè-Pettermann, J. Joud, and B. Baradoux in: Contact Angle, Wettability and Adhesion, 5, K. L. Mittal (Ed.), 139-151, VSP 2008
- [115] C. Della Volpe, and S. Siboni, J. Colloid Interface Sci. 195, 121-136, 1997