Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
126° (2008), Vol. XXXII, P. II, pp. 39-47

GIUSEPPE MARRUCCI *

La materia morbida (soft matter) in natura e nelle tecnologie **

Vengono qui brevemente ricordate alcune proprietà generali che caratterizzano la soft matter (materia molle), attingendo largamente dalla letteratura del settore [1, 2], e vengono poi passati in rassegna, altrettanto brevemente, pochi aspetti particolari che sono stati oggetto di studio nel gruppo di ricerca del Dipartimento di ingegneria chimica dell'Università di Napoli Federico II.

Molte cose che ci circondano e che utilizziamo quotidianamente fanno parte della soft matter, a partire dai nostri stessi tessuti molli (e degli animali in genere) e dalle cellule del sangue. Molti altri esempi troviamo sia in natura, come la polpa dei frutti, il latte e i derivati, il miele, la gelatina, il caucciù, ecc., sia tra i prodotti industriali, come le gomme, le plastiche espanse che imbottiscono i nostri divani, i detergenti, le pomate e le creme di bellezza, la pasta dentifricia, le pitture e vernici, ecc. È anche il caso di ricordare che Pierre Gille de Gennes dell'Ecòle de France, premio Nobel per la Fisica nel 1991, ha tenuto la sua lezione magistrale proprio sulla soft matter [3], citando in copertina (da una stampa del '700 di una «Souffleuse de savon») l'esempio solo apparentemente banale delle bolle di sapone.

Per rendere quantitativo il concetto di morbidezza (softness) o del suo opposto, la rigidità, si utilizza il modulo di elasticità, G, che è il rapporto tra la forza applicata all'unità di superficie di un corpo che si vuole deformare e l'entità della deformazione generata. Valori elevati di G implicano rigidezza e, al contrario, valori bassi di G sono caratteristici della soft matter. È facile verificare che G ha le dimensioni di energia/volume, ed infatti rappresenta proprio quanta energia di legame è contenuta nell'unità di volume del materiale considerato.

* Socio XL. Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università degli studi di Napoli Federico II. E-mail: marrucci@unince.it

** Relazione tenuta in occasione della Seconda Assemblea annuale dei Soci. Roma, 13 novembre 2008, Biblioteca dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Scuderie Vecchie di Villa Torlonia.

Per capire come G possa cambiare da un materiale all'altro, anche di molti ordini di grandezza, si consideri l'esempio di una struttura cristallina, come schematizzata in Figura 1. Le sferette della figura possono rappresentare gli atomi di un cristallo atomico o molecolare, ed in tal caso la dimensione della cella è dell'ordine degli Ångstrom, oppure possono essere interpretate come particelle colloidali, ed in tal caso la cella cristallina ha dimensioni dell'ordine dei micron. L'energia che tiene insieme il cristallo può facilmente stimarsi considerando il livello di energia termica necessario a disintegrare il cristallo stesso, che è di ordine kT_f (per ogni elemento del cristallo) se k è la costante di Boltzmann e T_f la temperatura di fusione. Ne risulta che il modulo è esprimibile come kT_f/a^3, in cui *a* è la dimensione caratteristica della sferetta della figura, che si tratti di atomo ovvero di particella colloidale. È ora opportuno notare che, escludendo le sostanze che cristallizzano solo a temperature bassissime, il numeratore della frazione è sempre dello stesso ordine di grandezza, T_f variando tra 100 K e 1000 K. Il denominatore viceversa è sensibilissimo alla dimensione *a*. Passando dai cristalli atomici a quelli di particelle colloidali, cioè dagli Ångstrom ai micron, *a* aumenta di un fattore 10^4 e quindi il modulo G si riduce di un fattore enorme, di ordine 10^{12}: *La materia diventa morbida*.

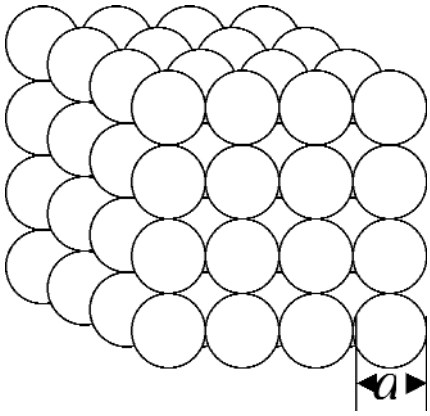

Fig. 1. Schema di una struttura cristallina. Gli elementi del cristallo possono essere atomi, oppure particelle colloidali.

La soft matter è caratterizzata dall'essere costituita da particelle che interagiscono sulla scala della dimensione colloidale. In altre parole, essa costituisce una specie di «mondo di mezzo» [4], a metà strada tra la dimensione atomica e quella macroscopica, sulla scala che va da alcuni nanometri fino ad alcuni micron. È questa una dimensione per la quale i moti termici rimangono importanti (il famoso moto Browniano) ma le cinetiche sono più lente delle cinetiche atomiche, e pertanto è più facile che si possano stabilizzare strutture che non sono di equilibrio termodinamico. Inoltre molte correlazioni sono di tipo «universale», cioè prescindono dalla particolare costituzione chimica, Torneremo su questo concetto in

seguito quando verrà discusso l'esempio dei polimeri. Inoltre, e questo è certamente un aspetto di grande importanza, le interazioni fra particelle di scala colloidale si articolano su una casistica molto più ricca di quelle su scala atomica e, soprattutto, sono manipolabili.

A titolo di esempio si considerino particelle rigide, elettricamente neutre. A causa delle forze attrattive di Van der Waals, la sospensione di queste particelle non è stabile, le particelle si aggregano, come schematizzato in Figura 2(a), e rapidamente si forma un gel. Tuttavia, se sulle stesse particelle sono state adsorbite corte molecole di un polimero solubile nel liquido sospendente la sospensione diventa stabile, Fig. 2(b). L'interazione di volume escluso tra i polimeri crea una barriera di potenziale repulsivo di tipo hard-core. Se però i polimeri adsorbiti sono più lunghi, come in Fig. 2(c), il potenziale repulsivo diventa più graduale o «soft». Infine, in entrambi i casi (b) e (c), se la qualità del sovente diminuisce, ad esempio a seguito di una diminuzione di temperatura, la corona protettiva di polimero collassa e si ha nuovamente formazione di gel. La casistica delle possibili interazioni e delle relative manipolazioni si arricchisce ancora se si mettono in gioco cariche elettriche dovute a ioni adsorbiti sulla superficie delle particelle, oppure se si utilizzano polielettroliti.

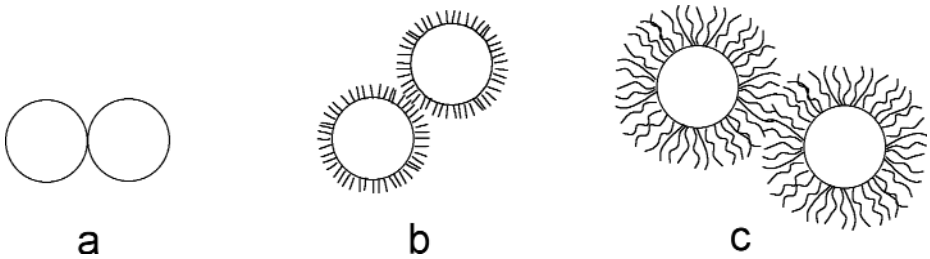

Fig. 2. a) particelle colloidali elettricamente neutre; b) le stesse particelle ricoperte di corti polimeri in buon solvente; c) il caso in cui i polimeri sono più lunghi.

Storicamente, anche se parliamo di storia recente, il ricco mondo della soft matter nasce dalla confluenza di tre culture tecnico-scientifiche, che inizialmente si sono sviluppate in modo separato. I tre vertici del «triangolo magico» della soft matter riportato in Figura 3 si riferiscono, rispettivamente, alle sospensioni colloidali, ai polimeri e agli anfifili, cioè a molecole composte da due parti aventi proprietà molto diverse tra loro, o addirittura antagoniste. Tipico esempio di molecole anfifiliche sono i tensioattivi, con una parte polare o ionica, e quindi idrofilica, ed una parte affine agli oli e ai grassi, e quindi idrofobica. Sebbene i polimeri, i colloidi e i tensioattivi siano stati a lungo studiati e sviluppati in modo indipendente, si è poi riconosciuto che, di fatto, esiste un continuum tra i tre vertici del triangolo. Ad esempio, sul lato che congiunge i colloidi ai polimeri, si passa con gradualità da particelle di forma sferica o sferoidale, a particelle allungate o cilindriche, al virus rod-like del mosaico del tabacco (circa 300 nm di lunghezza $\times$ 18 nm di larghezza),

allo fd-virus che infetta l'E-coli e che è ancora più lungo e sottile (880 nm × 7 nm), alla actina fibrillare, ai polimeri semiflessibili, al DNA, ed infine ai polimeri interamente flessibili di molti materiali plastici e delle gomme. Così pure, a metà strada tra i polimeri e i tensioattivi, troviamo tutto lo spettro dei copolimeri a blocchi, che pur essendo simili ai normali polimeri per molti aspetti, partecipano come gli anfifili alla formazione spontanea di strutture sopramolecolari. Infine all'interno del triangolo troviamo le proteine, che sono infatti macromolecole come i polimeri industriali, ma al tempo stesso contengono parti idrofiliche e parti idrofobiche come gli anfifili, ed hanno – spesso – struttura globulare come i colloidi. Oggi, la ricerca sulla soft matter è spesso rivolta a sistemi complessi che includono diversi costituenti simultaneamente presenti e cooperanti: i cosiddetti Soft Matter Composites.

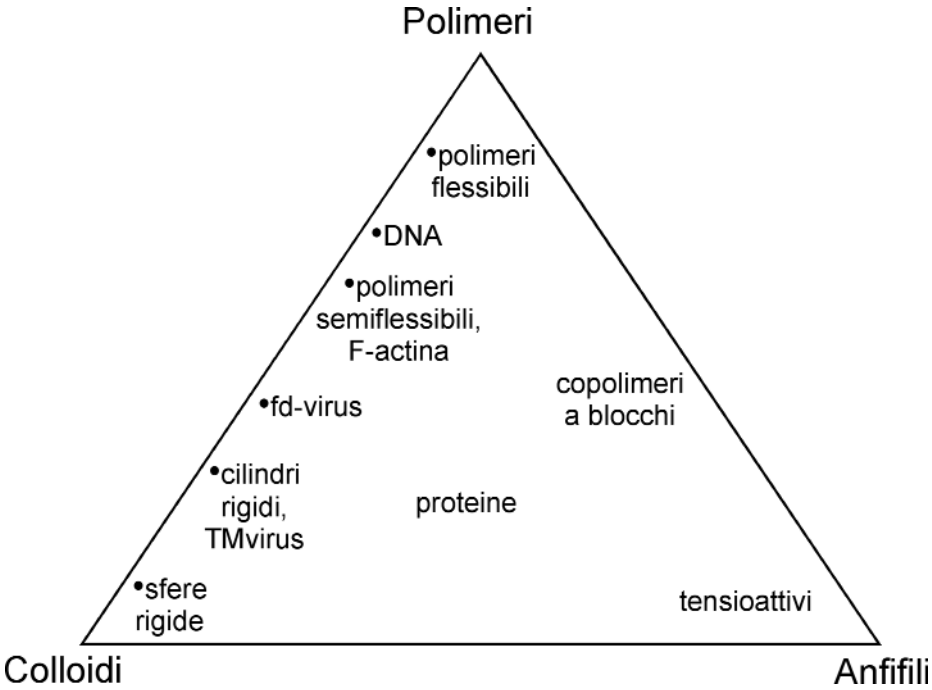

Fig. 3. Il triangolo «magico» della soft matter.

Come prima detto, le molecole di un tensioattivo hanno una «testa» idrofilica ed una «coda» idrofobica (talvolta due code), e pertanto vanno a disporsi alla interfaccia tra due fasi del tipo acqua/olio, svolgendo spesso una funzione emulsionante, cioè stabilizzando sia emulsioni del tipo A/O acqua in olio (come la maionese) ovvero del tipo O/A olio in acqua (come il latte). Ma un aspetto essenziale degli anfifili è la tendenza a formare strutture sopramolecolari. Se infatti molecole anfifiliche sono confinate all'interno di una fase, ad esempio acquosa, la loro parte

idrofobica vorrà segregarsi per evitare il contatto con l'acqua, formando quindi strutture stabili multi-molecolari che a seconda delle condizioni prendono la forma di micelle sferiche, oppure cilindriche, o ancora di lamelle (vedi Figura 4). Queste micelle e/o lamelle a loro volta possono entrare a far parte di strutture più complesse come aggregati esagonali di micelle cilindriche, o multistrati lamellari, ecc. Una struttura molto importante, sia in natura che nelle moderne tecnologie, è quella che si ottiene quando una lamella si richiude su se stessa in una vescicola, così inglobando un piccolo volume di liquido al suo interno. Anche se ovvio, è importante sottolineare che questa configurazione svolge un ruolo centrale in natura, costituendo la struttura portante delle membrane cellulari (insieme con proteine e altro), e nelle biotecnologie con i liposomi. Questi ultimi sono usati per il trasporto ed il rilascio di principi attivi e per la trasfezione cellulare [5]. Anche delle forme lamellari multistrato, denominate «cipolle» [6], sono usate ad esempio nell'industria dei profumi, per il rilascio lento del principio attivo.

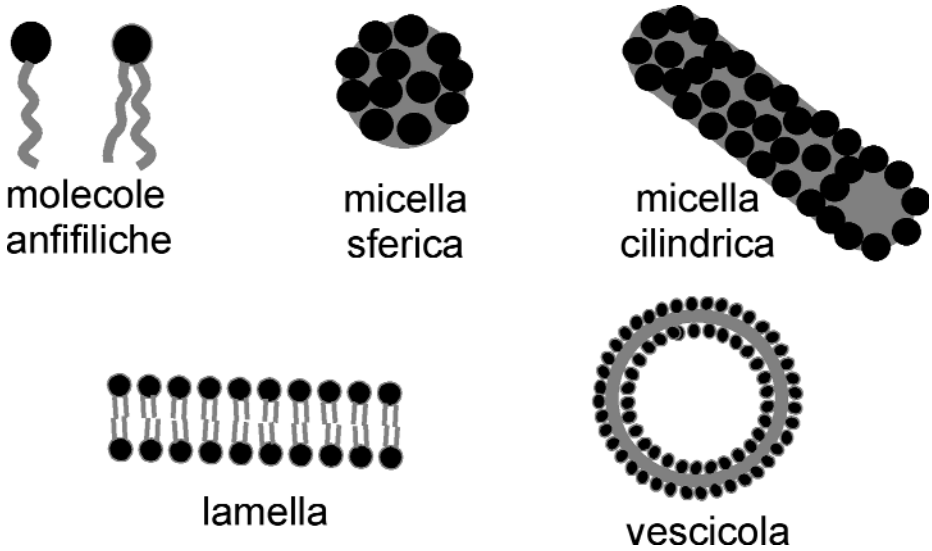

Fig. 4. Le molecole anfifiliche si auto-organizzano in strutture sovramolecolari.

È altresì evidente che queste strutture della soft matter sono molto deformabili. La deformabilità delle membrane cellulari gioca un ruolo cruciale in molti processi biologici vitali. Basta pensare al passaggio dei globuli rossi nei capillari, che sono più piccoli della dimensione del globulo a riposo. È anche ben noto che alcune patologie alterano proprio la deformabilità dei globuli rossi [7]. Studi per caratterizzare le proprietà reologiche del sangue e la deformabilità dei globuli rossi sono in corso presso il nostro laboratorio [8]. La deformabilità della membrana è anche importante per la motilità cellulare [9, 10].

Per quanto riguarda i polimeri, gli studi in corso presso il nostro laboratorio sono di reologia di polimeri fusi e in soluzione. L'importanza applicativa di questi studi è legata al fatto che tutti i prodotti in plastica che, nel bene e nel male, compongono gran parte degli oggetti intorno a noi sono fabbricati a partire dallo stato liquido. La reologia di questi sistemi, cioè il loro comportamento in flusso – ovvero la risposta ad una deformazione – sono tuttavia interessanti anche dal punto di vista scientifico, e per una serie di motivi, il primo dei quali è che la risposta è viscoelastica. A causa della struttura filiforme delle molecole di polimero, quando il sistema è concentrato, esso assume una sovrastruttura a reticolo, simile ai reticoli delle gomme vulcanizzate. La differenza sta nel fatto che, nelle gomme, i nodi del reticolo sono ottenuti con legami covalenti e sono quindi permanenti, mentre nei liquidi polimerici concentrati i nodi del reticolo sono costituiti dagli «entanglements», e cioè dalla impossibilità delle catene di polimero di attraversarsi. La risposta del sistema ad una deformazione è quindi elastica a tempi brevi. Se, cioè, subito dopo la deformazione eliminiamo la forza deformante, il materiale recupera rapidamente la forma originaria come se fosse un pezzo di gomma. In corso di tempo, viceversa, proprio perché gli entanglements non sono legami permanenti, le molecole di polimero potranno slittare reciprocamente, e la risposta del sistema a tempi lunghi sarà viscosa. Il tempo di rilassamento può in qualche caso essere molto lungo, ovvero la struttura di non-equilibrio creatasi con la deformazione rilassa con una cinetica molto lenta. Ciò è dovuto alla presenza degli entanglements, a causa dei quali la molecola non cambia facilmente conformazione. Per farlo in modo significativo deve diffondere longitudinalmente lungo se stessa, un moto chiamato da de Gennes «reptation» in quanto ricorda lo scivolare dei serpenti. Per effetto della reptation, in corso di tempo gli entanglements si rinnovano, e con essi la conformazione dell'intero reticolo.

Un'ulteriore complicazione è rappresentata dalla nonlinearità della risposta reologica, che è tipica dei sistemi morbidi, capaci di grandi deformazioni, a seguito delle quali (e per effetto della lentezza della cinetica di rilassamento), le conformazioni possono allontanarsi molto dall'equilibrio. Ad esempio (vedi Figura 5) in un flusso di scorrimento – o di shear – sufficientemente veloce, le molecole del polimero si orientano nella direzione del flusso. Ciò rende più agevole lo scorrimento relativo dei piani di shear, e la viscosità diminuisce. Al contrario, in un flusso di stiro, l'orientamento molecolare fa aumentare la viscosità perché in questo caso le molecole allineate si comportano come funi tese, e quindi si oppongono efficacemente ad un ulteriore stiro.

La dinamica molecolare nei liquidi polimerici può essere descritta con dei modelli fisico-matematici che portano a previsioni circa il comportamento macroscopicamente osservabile di questi sistemi. Tuttavia le equazioni sono molto complesse, e per la loro soluzione è necessario effettuare approssimazioni dal significato incerto. Inoltre, in ogni caso la risoluzione richiede l'uso del calcolo numerico. Pertanto una valida alternativa è quella di ricorrere alle simulazioni molecolari. Quella da noi svi-

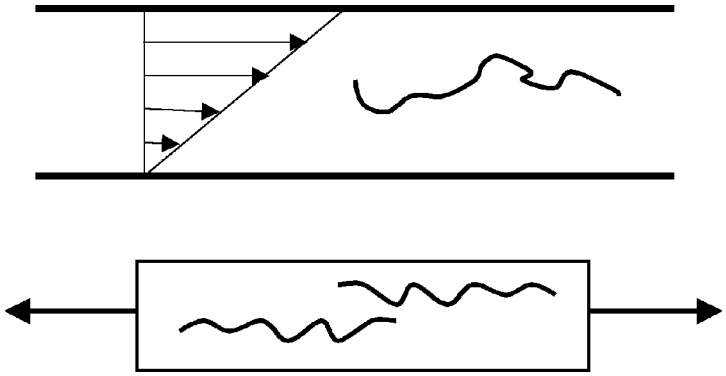

Fig. 5. In un flusso di shear (in alto) le molecole di polimero si orientano favorendo lo scorrimento. Viceversa, in un flusso estensionale (in basso) l'orientamento molecolare fa aumentare la viscosità elongazionale.

luppata, in collaborazione con ricercatori giapponesi [11], è una simulazione di dinamica Browniana del reticolo molecolare. A differenza delle ordinarie simulazioni di dinamica molecolare, le simulazioni di dinamica Browniana consentono di raggiungere tempi di risposta molto più lunghi, che sono indispensabili per il caso di liquidi polimerici i quali, come detto, hanno un rilassamento lento. La contropartita è che la simulazione è «coarse-grained», cioè non descrive il dettaglio atomico locale, ma ben rappresenta la conformazione molecolare su una scala più grande.

La simulazione usa delle equazioni tipo Langevin per il moto dei nodi del reticolo (gli entanglements) nello spazio 3D e per lo scivolamento 1D della catena lungo se stessa attraverso gli slip-links costituiti dagli stessi entanglements. Le equazioni evolutive sono equazioni differenziali del primo ordine nel tempo, ma contengono un termine stocastico di forza Browniana. I risultati delle simulazioni effettuate si confrontano bene con i dati disponibili su vari polimeri con poche eccezioni. Ad esempio in Figura 6 vengono confrontati i moduli della viscoelasticità lineare G' e G" previsti dalla simulazione con dati sperimentali di poli-isoprene fuso a 40°C riportati in letteratura [12] Va anche detto che, con lievi modifiche dello stesso codice, si possono simulare anche blend polimerici [13, 14], copolimeri a blocchi [15], ed altro.

Prima di concludere, è opportuno ricordare anche l'aspetto di universalità di molte correlazioni della soft matter. Ad esempio la viscosità dei polimeri varia con il peso molecolare M secondo leggi di scala uguali per tutti i polimeri lineari a catena flessibile. A bassi valori di M, la viscosità è proporzionale a M, mentre al disopra di un valore critico M_c – che per ogni polimero corrisponde alla formazione degli entanglements – la viscosità aumenta molto più rapidamente al crescere di M, con una potenza di circa 3,4 [16]. Tuttavia l'architettura molecolare gioca un ruolo molto importante. I polimeri ramificati si comportano in modo diverso da quelli a catena lineare. Ad esempio la viscosità di un polimero a stella cresce espo-

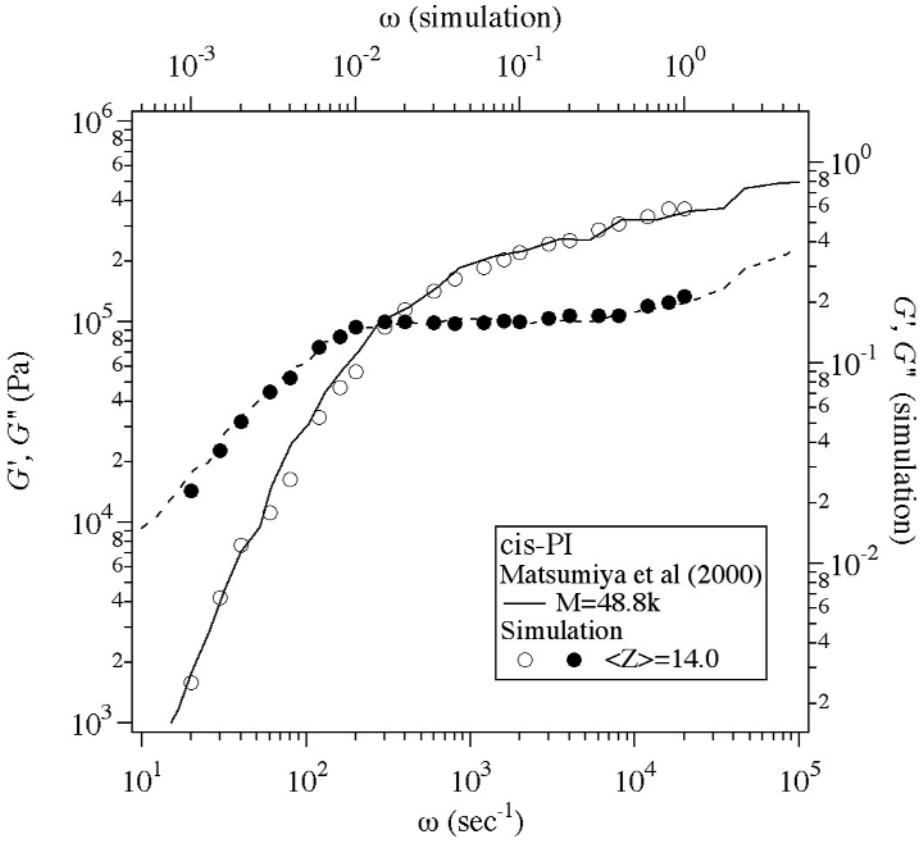

Fig. 6. Confronto fra simulazione coarse-grained e dati di viscoelasticità da [12].

nenzialmente con il peso molecolare dei bracci della stella, mentre è indipendente dal numero di bracci [17].

Si noti infine come la struttura molecolare, e le conseguenti proprietà reologiche, possano influire in maniera determinante sulla processabilità di un polimero. Ad esempio, un polipropilene lineare ha tipicamente una viscosità elongazionale che al crescere della deformazione raggiunge un valore di plateau. Con tale polipropilene risulta impossibile ottenere buoni manufatti con la tecnica del soffiaggio in stampo. Viceversa, introducendo piccole quantità di polipropilene ad altissimo peso molecolare (o anche introducendo delle ramificazioni), la risposta elongazionale si modifica nel verso di un effetto noto come «strain-hardening» [18], e lo stampaggio diventa possibile con ottimi risultati.

Il mondo delle proprietà chimico-fisiche della soft matter è troppo vasto perché possa efficacemente riassumersi in una breve presentazione. Si spera che questo veloce excursus serva a farsene un'idea di massima e a stimolare i necessari approfondimenti.

BIBLIOGRAFIA CITATA

[1] J.K.G. Dhont, G. Gompper, D. Richter, «Soft Matter: complex materials on mesoscopic scale», Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Materie und Material, Volume 10, ISBN 3-89336-297-5 (2002).
[2] R. Borsali, R. Pecora, «Soft Matter Characterization» , Springer, ISBN 978-1-4020-8290-0 (2008).
[3] P.G. de Gennes, «Soft Matter», Science, 495-497 (1992).
[4] H. Mark, «Middle World: the restless heart of matter and life», Macmillan, Londra, ISBN 1-4039-8603-7 (2007).
[5] V.P. Torchilin, «Multifunctional nanocarriers», Advanced Drug Delivery Reviews, 58, 1532-55 (2006).
[6] L. Ramos, D. Roux, P.D. Olmsted, M.E. Cates, «Equilibrium onions?», Europhysics Letters, 66, 888-894 (2004).
[7] N. Mohandas, P. G. Gallagher, «Red cell membrane: past, present, and future», Blood, 112, 3939-48 (2008).
[8] G. Tomaiuolo, V. Preziosi, M. Simeone, S. Guido, R. Ciancia, V. Martinelli, C. Rinaldi, B. Rotoli, «A methodology to study the deformability of red blood cells flowing in microcapillaries in vitro», Ann. Ist. Super. Sanità, 43, 186-192 (2007).
[9] S. Guido, R. T. Tranquillo, «A methodology for the systematic and quantitative study of cell contact guidance in oriented collagen gels. Correlation of fibroblast orientation and gel birefringence», J. Cell Sci., 105, 317-331 (1993).
[10] S. Li, J.-L. Guan, S. Chien, «Biochemistry and biomechanics of cell motility», Ann. Rev. Biomed. Eng., 7, 105-150 (2005).
[11] Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, G. Ianniruberto, G. Marrucci, F. Greco, «Brownian simulations of a network of reptating primitive chains», J. Chem. Phys., 115, 4387-94 (2001); Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco, and G. Marrucci, «Entanglement molecular weight and frequency response of sliplink networks», ibidem, 119, 6925-30 (2003); Y. Takatoshi, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, «Statics, linear, and nonlinear dynamics of entangled polystyrene melts simulated through the primitive chain network model», ibidem, 128, 154901-11 (2008).
[12] Y. Matsumiya, H. Watanabe, K. Osaki, «Comparison of Dielectric and Viscoelastic Relaxation Functions of cis-Polyisoprenes: Test of Tube Dilation Molecular Picture», Macromolecules, 33, 499-506 (2000).
[13] Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, «Molecular simulations of the long-time behaviour of entangled polymeric liquids by the primitive chain network model», Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 12, S91- S100 (2004).
[14] Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, «Comparison among Slip-Link Simulations of Bidisperse Linear Polymer Melts», Macromolecules, 41, 8275-8280 (2008).
[15] Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, «Primitive Chain Network Model for Block Copolymers», J. Non-Crystal. Solids, 352, 5001-5007 (2006).
[16] J.D. Ferry, «Viscoelastic Properties of Polymers (3a ed.)», Wiley, New York (1980).
[17] T.C.B. McLeish, «Tube theory of entangled polymer dynamics», Advances in Physics, 51, 1379-1527 (2002).
[18] M. Sugimoto, Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, «Melt Rheology of Polypropylene Containing Small Amounts of High-Molecular-Weight Chain. 2. Uniaxial and Biaxial Extensional Flow», Macromolecules, 34, 6056-63 (2001).