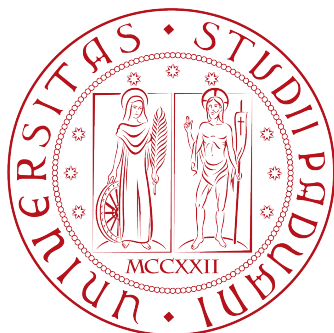


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**Dipartimento di Fisica e Astronomia  
"Galileo Galilei"**



Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA

**Misure di scivolamento di gocce  
di gel polimerici su superfici  
chimicamente omogenee**

**Relatore:** Prof. Matteo Pierno

**Laureanda:** Chiara Guidolin

Anno Accademico 2015/2016



## INDICE

<i>Introduzione</i> . . . . .	5
1. <i>Cenni teorici</i> . . . . .	7
1.1 Scivolamento di gocce su superfici omogenee . . . . .	7
1.1.1 Bagnabilità e angolo di contatto statico . . . . .	7
1.1.2 Goccia su un piano inclinato . . . . .	8
1.2 Reologia di fluidi complessi . . . . .	10
1.2.1 Shear thinning e shear thickening . . . . .	10
1.2.2 Fluidi viscoelastici e normal stress difference . . . . .	11
1.3 Soluzioni polimeriche e fluidi di Boger . . . . .	13
1.3.1 Poliacrilammide . . . . .	14
2. <i>Apparato strumentale</i> . . . . .	17
2.1 Preparazione delle soluzioni . . . . .	17
2.2 Apparato per le misure di scivolamento . . . . .	17
2.3 Apparato per le misure di angoli di contatto . . . . .	18
2.4 Acquisizione ed analisi di immagini . . . . .	19
3. <i>Risultati sperimentali</i> . . . . .	21
3.1 Dettagli sperimentali . . . . .	21
3.2 Misure di scivolamento . . . . .	22
3.3 Forma delle gocce . . . . .	25
3.4 Gelificazione del PVA e problematiche riscontrate . . . . .	29
<i>Conclusioni</i> . . . . .	31
<i>Bibliografia</i> . . . . .	34



## INTRODUZIONE

La microfluidica studia il comportamento dei fluidi su scala micrometrica e nanometrica, utilizzando dispositivi in grado di gestire volumi dell'ordine del microlitro. A queste dimensioni, i fluidi rivelano comportamenti differenti da quelli che manifestano su scala macroscopica, causati dalla prevalenza delle forze interfacciali, come la capillarità e le forze di adesione, sulla gravità. Si tratta di un settore di ricerca interdisciplinare in continuo sviluppo, che coinvolge conoscenze in ambito fisico, chimico e ingegneristico, e consente lo sviluppo di dispositivi utilizzati in svariati ambiti di ricerca scientifica.

La microfluidica si suddivide in microfluidica *chiusa*, che si occupa dello studio di liquidi confinati all'interno di canali, e microfluidica *aperta*, che consente una diretta manipolazione delle gocce grazie alla presenza di un'interfaccia liquido-gas.

Come testimoniano i numerosi articoli pubblicati negli ultimi anni, il crescente interesse verso la microfluidica aperta ha portato ad indagare in modo sistematico lo scivolamento di gocce di fluidi Newtoniani [2] e non [9], sia su superfici omogenee [7] sia su superfici chimicamente strutturate [10] [11]. Particolare attenzione è stata rivolta allo scivolamento di gocce di soluzioni polimeriche, fluidi tipicamente caratterizzati da comportamenti reologici complessi.

In un recente articolo [13] si è studiato lo scivolamento di gocce di soluzioni acquose di Xanthan su superfici di policarbonato. Lo Xanthan è un polisaccaride che, disciolto in acqua, presenta viscosità fortemente dipendente dalla velocità e, ad alte concentrazioni, manifesta anche l'insorgenza di effetti elastici. Da tale studio emerge come, a piccole inclinazioni, la velocità media adimensionalizzata (*numero capillare*) scali linearmente con la componente adimensionalizzata delle forze di volume (*numero di Bond*), analogamente al caso di fluidi newtoniani, ma si discosti dalla linearità a numeri di Bond più elevati, fino ad una vera e propria saturazione nel caso di soluzioni molto concentrate. Le simulazioni numeriche contestualmente effettuate tendono ad attribuire tale comportamento all'elasticità del fluido piuttosto che al forte *shear thinning* che lo caratterizza.

Tale studio è stato successivamente esteso allo scivolamento di gocce di soluzioni acquose di Poliacrilammide (PAA) [12], polimero che presenta un'elevata elasticità e una dipendenza della viscosità dal tasso di deformazione più debole rispetto allo Xanthan. I dati ottenuti hanno confermato quelli dell'articolo precedente: i risultati sono infatti riconducibili all'elasticità del polimero, oltre che allo *shear thinning* intrinsecamente presente.

Il presente lavoro di tesi si propone di investigare questi comportamenti elastici, ripercorrendo la strada seguita dagli articoli [13] [12]. Vengono utilizzate soluzioni di PAA in acqua e glicerolo a diverse concentrazioni, per vedere l'effetto della sovrapposizione delle catene polimeriche (*entanglement*). Esse sono state scelte in quanto presentano un'elevata elasticità e, al contempo, una viscosità debolmente dipendente dal gradiente di velocità, grazie alla presenza del glicerolo. Tale proprietà consente, in linea di principio, di separare il contributo elastico da eventuali altri comportamenti non newtoniani del fluido. Sono state preparate anche soluzioni acquose di alcol polivinilico (PVA), un polimero anch'esso elastico, successivamente gelificate con l'aggiunta di borace [5], allo scopo di permettere una concatenazione delle catene polimeriche (*cross-linking*) e studiarne gli effetti sullo scivolamento.

La tesi è strutturata nel modo seguente:

- nel primo capitolo è brevemente illustrata la teoria sulla statica e dinamica di gocce su superfici omogenee, nonché le principali caratteristiche reologiche dei fluidi complessi;
- nel secondo capitolo è descritto l'apparato utilizzato per acquisire ed analizzare i dati;
- nel terzo capitolo sono invece presentati i risultati ottenuti dalle misure sperimentali, cercando di fornire un'interpretazione attendibile alla luce delle problematiche sorte in fase di acquisizione.

## 1. CENNI TEORICI

### 1.1 Scivolamento di gocce su superfici omogenee

In questo capitolo saranno brevemente introdotti alcuni concetti fondamentali che permetteranno di descrivere il comportamento di gocce su superfici omogenee, sia dal punto di vista statico sia da quello dinamico.

#### 1.1.1 Bagnabilità e angolo di contatto statico

Quando la goccia viene depositata sulla superficie, le tre fasi coesistenti solido/liquido/gas interagiscono tra loro fino a raggiungere una situazione di equilibrio. La linea di contatto che separa tali fasi, e delimita la porzione di superficie bagnata dalla goccia, è detta *linea tripla* [8]. Raggiunta la configurazione di equilibrio, la goccia forma con la superficie sottostante un angolo  $\theta_C$ , detto *angolo di contatto statico*, che è dunque frutto del bilanciamento delle forze interfacciali.

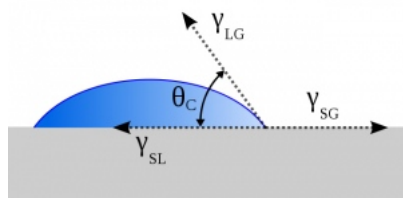


Fig. 1.1: Angolo di contatto

Prima di scrivere la formula per l'equilibrio meccanico, si introduce di seguito la nozione di *tensione superficiale*. Una molecola all'interno di un liquido interagisce con tutte le molecole vicine, mentre una molecola in superficie perde la metà di queste interazioni: sia  $U$  l'energia di coesione per una molecola all'interno del liquido, per una molecola in superficie essa è  $U/2$ . Se la molecola ha area esposta  $a$ , la tensione superficiale è definita come  $\gamma = U/(2a)$ , e ha quindi le dimensioni di energia su area, o di forza su lunghezza.

L'equilibrio meccanico alla linea tripla si raggiunge quando si annulla la somma vettoriale delle forze interfacciali, proiettate sull'asse orizzontale:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_C = 0$$

Dove  $\gamma_{SG}$  è la tensione superficiale relativa all'interfaccia solido-gas,  $\gamma_{SL}$  la tensione interfacciale solido-liquido e  $\gamma_{LG}$  quella tra liquido e gas.

Dall'equazione di equilibrio si ricava facilmente la *legge di Young-Dupré* per l'angolo di contatto statico:

$$\cos \theta_C = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$

L'angolo di contatto statico consente di stabilire una convenzione per classificare le superfici in base alla loro bagnabilità: si definiscono *liofile* le superfici con  $\theta_C < 90^\circ$ , *liofobe* quelle con  $\theta_C > 90^\circ$  e *superliofobe* quelle con  $\theta_C > 150^\circ$

### 1.1.2 Goccia su un piano inclinato

Una goccia di liquido posta su un piano inclinato ha, per effetto della forza gravitazionale, un angolo di contatto diverso da quello statico. Essa infatti assume una forma asimmetrica, rigonfia davanti e assottigliata dietro. L'angolo di contatto anteriore della goccia, quando essa inizia a muoversi lungo il piano, è detto *angolo di avanzamento*  $\theta_A$ , mentre l'angolo posteriore, osservato nella stessa situazione, è detto *angolo di ritiro*  $\theta_R$ . La differenza fra questi due angoli viene chiamata *isteresi* dell'angolo di contatto.

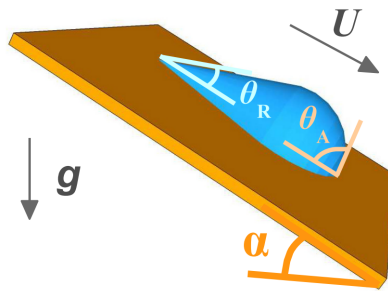


Fig. 1.2: Angoli di avanzamento e di ritiro.

Il moto di una goccia lungo un piano inclinato dipende sia dall'inclinazione del piano sia dal volume della goccia. La componente della forza gravitazionale aumenta con l'angolo di inclinazione, la velocità della goccia



è dunque maggiore ad angoli più elevati, ma al di sotto di un certo angolo critico, detto *angolo di scivolamento*, le forze capillari sono più forti della gravità e la goccia resta ferma. È stato dimostrato che tale comportamento è legato all'isteresi dell'angolo di contatto: maggiore è l'isteresi, maggiore è la tendenza della goccia a restare attaccata alla superficie. Analogamente se il volume della goccia è troppo piccolo, le forze di adesione alla superficie prevalgono su quelle gravitazionali e la goccia non si muove, mentre all'aumentare del volume la goccia inizia ad espandersi.

Quando la goccia inizia a muoversi, il suo moto è governato da tre forze:

- la forza gravitazionale  $\approx \rho V g \sin(\alpha)$
- la forza viscosa  $\approx -\eta U V^{1/3}$
- la forza interfacciale  $\approx -\gamma V^{1/3} \Delta_\theta$

Dove  $\rho$  è la densità del fluido,  $\eta$  la sua viscosità,  $V$  il volume della goccia,  $U$  la velocità della goccia,  $\gamma$  la tensione superficiale,  $\alpha$  l'inclinazione del piano, mentre  $\Delta_\theta$  è un parametro adimensionale che dipende dalla distribuzione dell'angolo di contatto lungo la linea tripla [8].

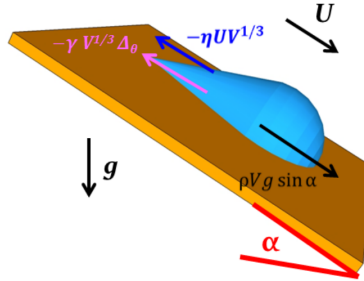


Fig. 1.3: Schema delle forze agenti sulla goccia.

È utile, per descrivere il moto, definire le seguenti quantità adimensionali:

- il *numero di Bond*,  $Bo_\alpha = Bo \sin(\alpha) = V^{2/3}(\rho g/\gamma)\sin(\alpha)$ , che quantifica il rapporto tra forza di gravità e forza capillare;
- il *numero capillare*,  $Ca = \eta U/\gamma$  che rappresenta il rapporto tra il contributo viscoso e il contributo capillare.

Dal bilancio delle forze si ricava che la legge del moto della goccia è descrivibile in funzione del numero di Bond e del numero capillare:

$$Ca \simeq Bo_\alpha - Bo_c$$

dove  $Bo_c$ , detto *Bond critico*, è una costante legata all'isteresi della goccia.

Se si considerano fluidi classici, Newtoniani, la viscosità  $\eta$  indicata nelle formule precedenti è indipendente dal gradiente di velocità ed è quindi costante. Nel caso di fluidi complessi, invece, la viscosità può dipendere dal tasso di deformazione e possono emergere anche effetti elastici. Le conseguenze dovute alla comparsa di questi comportamenti sono approfondite nel paragrafo successivo.

## 1.2 Reologia di fluidi complessi

Quando si parla di misure reologiche [4] si intende studiare il comportamento dei fluidi sottoposti a sollecitazioni. Un reometro è uno strumento in grado di misurare le proprietà reologiche di fluidi complessi in funzione del tasso o della frequenza di deformazione. I dispositivi più semplici inducono il fluido a scorrere e misurano gli sforzi risultanti dal flusso, o in alternativa, esercitano uno sforzo di taglio e misurano il conseguente tasso di deformazione.

### 1.2.1 Shear thinning e shear thickening

Per evidenziare i comportamenti caratteristici dei fluidi complessi è necessario confrontarli con i fluidi classici, Newtoniani, come l'acqua a temperatura ambiente. La caratteristica principale che distingue un fluido non newtoniano da un fluido *water-like* è la dipendenza della viscosità dal tasso di deformazione, detto anche *shear rate*, ossia la velocità di deformazione di un fluido sottoposto a sforzo di taglio. Un fluido newtoniano manifesta una dipendenza lineare tra la viscosità  $\eta$  e lo shear rate  $\dot{\gamma}$ .

La viscosità di un fluido non newtoniano generalmente non dipende linearmente dallo shear rate: sperimentalmente si trova che essa segue una legge di potenza. Se si definisce lo sforzo di taglio  $\sigma$ , o *shear stress*, come la forza per unità d'area che un fluido esercita su una superficie in direzione parallela al flusso, si può definire la viscosità in funzione dello shear rate come segue:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

dove  $\sigma = k\dot{\gamma}^n$  e l'esponente  $n$  è caratteristico del fluido in esame. Si ricava facilmente:

$$\eta(\dot{\gamma}) = k(\dot{\gamma})^{n-1}$$

È opportuno accorgersi come la dipendenza lineare tipica dei fluidi newtoniani sia un caso particolare ( $n=1$  e  $k = \eta$ ) di questa equazione più generale. I due comportamenti non newtoniani più frequenti sono l'assottigliamento (*shear thinning*) e l'ispessimento (*shear thickening*) sotto sforzi di taglio. Lo shear thinning comporta una diminuzione della viscosità all'aumentare dello sforzo di taglio applicato, la condizione per cui ciò avvenga è dunque  $n < 1$ . Un fluido di questo tipo è detto *pseudoplastico*. Lo shear thickening, invece, comporta un aumento della viscosità all'aumentare dello shear rate, e si ha dunque per  $n > 1$ . In questo caso il fluido viene detto *dilatante*.

### 1.2.2 Fluidi viscoelastici e normal stress difference

Alcuni fluidi, oltre a manifestare effetti viscosi non newtoniani, presentano anche comportamenti elastici. Per osservare effetti di questo tipo è conveniente studiare il tasso di riordinamento strutturale del fluido sottoposto a piccoli sforzi di taglio periodici, servendosi ad esempio di un reometro con geometria cono-piatto (figura [1.4]).

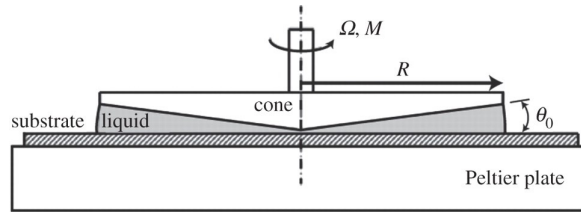


Fig. 1.4: Schema di un reometro con geometria cono-piatto

Ruotando il cono attorno al suo asse con una velocità angolare periodica  $\Omega(t) = \Omega_0 \cos(\omega t)$ , si ottiene uno shear rate pari a  $\dot{\gamma}(t) = \frac{\Omega_0 \cos(\omega t)}{\tan(\alpha)}$ , dove  $\alpha$  è l'angolo di inclinazione del cono rispetto al piatto e  $\omega$  è la frequenza dell'oscillazione. Integrando lo shear rate rispetto al tempo, si ricava lo *shear strain*, ossia la deformazione applicata al fluido,  $\gamma = \frac{\Omega_0 \sin(\omega t)}{\omega \tan(\alpha)} = \gamma_0 \sin(\omega t)$ . Se l'ampiezza delle deformazioni è sufficientemente piccola ( $\gamma_0 \ll 1$ ) in modo che la struttura del fluido non sia eccessivamente disturbata dalla deformazione, allora lo sforzo misurato durante le oscillazioni è controllato dal tasso di riordinamento spontaneo o rilassamento del fluido all'equilibrio. In questo caso lo sforzo di taglio prodotto è periodico e proporzionale in modulo all'ampiezza delle deformazioni, rispetto alle quali, però, risulta generalmente sfasato. Si può dunque scrivere lo shear stress nella forma:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]$$

dove il coefficiente  $G'(\omega)$  prende il nome di *storage modulus* ed è in fase con lo shear strain, mentre il coefficiente  $G''(\omega t)$  è detto *loss modulus* ed è in fase con lo shear rate.

Lo storage modulus rappresenta l'energia elastica immagazzinata nel fluido, mentre il loss modulus rappresenta la dissipazione di questa energia dovuta ad effetti viscosi.

Si consideri ora un volumetto all'interno del fluido in movimento. Esso sarà soggetto a delle forze di superficie oltre che ad eventuali forze di volume. Se  $\mathbf{F}$  è la forza per unità di superficie ortogonale a un versore diretto esternamente  $\mathbf{n}$  allora:

$$\mathbf{F} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}$$

dove  $\mathbf{T}$  è il  *tensore degli sforzi* , definito come:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{bmatrix}$$

Il più semplice tensore degli sforzi si ha quando il volumetto è soggetto alla sola pressione idrostatica, nel qual caso si ha:  $\mathbf{T} = -p\mathbb{1}$ , dove  $\mathbb{1}$  è la matrice identità.

Per modificare il moto di un fluido incomprimibile è necessario applicare *differenze* di pressione, ovvero si può di fatto sommare un qualsiasi tensore diagonale senza modificare il moto del sistema. Ciò significa che il caso in cui sia presente uno stress isotropico è analogo al caso in cui non sia presente alcuno stress. È pertanto lecito dividere il tensore  $\mathbf{T}$  in una parte isotropica, che descrive il comportamento idrostatico, e una parte che descrive invece il comportamento degli sforzi tangenziali agenti sul volumetto considerato:

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\sigma} - p\mathbb{1}$$

L'isotropia del materiale implica la conservazione del momento angolare, che a sua volta comporta che la matrice  $\boldsymbol{\sigma}$  sia simmetrica, ovvero  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ . I termini diagonali di tale matrice sono detti *normal stress*.

Per un liquido isotropico e incomprimibile il tensore degli sforzi ha almeno due componenti del tensore  $\boldsymbol{\sigma}$  non nulle, più il termine di pressione idrostatica. Nel caso di un fluido newtoniano esse sono le uniche componenti diverse da zero, mentre i termini di normal stress sono tutti nulli.

Per i fluidi non newtoniani invece le componenti diagonali non sono tutte nulle, in quanto il tensore degli sforzi è definito a meno di un tensore isotropico e pertanto sono misurabili solo le differenze di normal stress:  $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$

e  $N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$ . Nel caso del reometro cono-piatto la *first normal stress difference* si misura quantificando la forza che tende ad allontanare il cono dal piatto. La normal stress difference presenta una dipendenza quadratica dallo shear rate e, se il fluido è viscoelastico, si può scrivere la relazione:  $N_1 = \Phi \dot{\gamma}^2$ , dove  $\Phi$  è un coefficiente legato allo *storage modulus* a frequenza infinitesima.

### 1.3 Soluzioni polimeriche e fluidi di Boger

La maggior parte dei fluidi elastici sono soluzioni polimeriche, dunque intrinsecamente *shear thinning* [3]. In una soluzione polimerica, infatti, le catene polimeriche sono solitamente attorcigliate, aggrovigliate tra loro e orientate in maniera casuale. Applicando uno sforzo di taglio le catene tendono ad allinearsi lungo la direzione di questo, e tale orientazione tende a diminuire la resistenza del fluido a sforzi tangenziali. La distensione e l'allineamento delle catene aumenta all'aumentare del gradiente di velocità, per tale motivo una soluzione polimerica è sempre *shear thinning*. Tuttavia, se la soluzione è sufficientemente diluita, il contributo alla viscosità da parte del polimero è solo una piccola frazione della viscosità totale, dunque la variazione della viscosità all'aumentare del gradiente di velocità è sufficientemente piccola da poter essere considerata di fatto costante.

Un fluido elastico che presenta viscosità costante, al variare dello shear rate, viene detto *fluido di Boger*. Questi fluidi acquistano notevole importanza grazie a questa loro peculiarità che consente di separare gli effetti elastici dagli effetti viscosi presenti negli esperimenti con fluidi viscoelastici. Per un fluido viscoelastico non di Boger risulta infatti difficile determinare se un effetto non newtoniano osservato è causato dallo *shear thinning*, dall'elasticità o da entrambi. La separazione tra i due effetti è possibile, almeno in principio, se l'esperimento è condotto con due fluidi: un fluido di Boger ed un fluido Newtoniano con la stessa viscosità. In questo modo l'eventuale differenza nell'esito è imputabile alla sola elasticità del fluido in esame.

Per ottenere un fluido di Boger è sufficiente realizzare una soluzione diluita di un polimero ad elevato peso molecolare, utilizzando un solvente caratterizzato da una viscosità abbastanza elevata.

L'elasticità del fluido è legata all'estensione delle catene polimeriche e ai moti Browniani del solvente; questi infatti si oppongono all'allineamento delle molecole e tendono a mantenerle in una configurazione casuale. Durante un flusso il grado di estensione delle molecole dipende da quanto il contributo delle forze viscosi domina su quello dovuto ai moti Browniani. Quando lo sforzo applicato viene interrotto, il flusso termina e le catene tendono a rag-

giungere uno stato di equilibrio. La velocità con la quale tale equilibrio viene raggiunto è dettata dal tempo di rilassamento caratteristico del fluido, che è nullo per i Newtoniani mentre è ovviamente maggiore di zero per le soluzioni polimeriche, e costituisce dunque un indice dell'elasticità del fluido.

La natura elastica dei fluidi di Boger può essere dimostrata tramite misure di normal stress difference. Tale proprietà, misurata a velocità costanti, è definita come la differenza tra lo sforzo normale nella direzione del flusso e lo sforzo normale nella direzione trasversale. Per le soluzioni diluite di Boger quest'ultimo è molto piccolo, pertanto tale differenza coincide di fatto con lo sforzo sviluppato in direzione del flusso, riflette quanto le catene polimeriche vengono distese dal flusso e costituisce dunque un ulteriore indice di elasticità.

### 1.3.1 Poliacrilammide

Il poliacrilammide (PAA) è un polimero ottenuto dalla gelificazione dell'acrilammide, una neurotossina facilmente assorbibile attraverso la pelle nella forma non polimerizzata, ma che perde di fatto la sua tossicità una volta avvenuta la gelificazione. Trova il suo maggior impiego come reattivo coagulante o flocculante nella chiarificazione delle acque.

Il PAA è altamente solubile in acqua e ha un peso molecolare pari a  $4 \cdot 10^6 Da$  [6]. La sua concentrazione di overlap, ovvero la concentrazione minima per cui le code dei polimeri iniziano a sovrapporsi, è pari a circa 400 ppm. Superata tale concentrazione le catene polimeriche non riescono più a muoversi liberamente perchè iniziano ad annodarsi tra loro.

Le proprietà reologiche delle sue soluzioni [12] lo rendono particolarmente interessante per lo studio degli effetti elastici: si tratta, infatti, di un polimero flessibile, che manifesta l'insorgenza di normal stress difference se sottoposto a sforzi di taglio elevati (figura [1.5]).

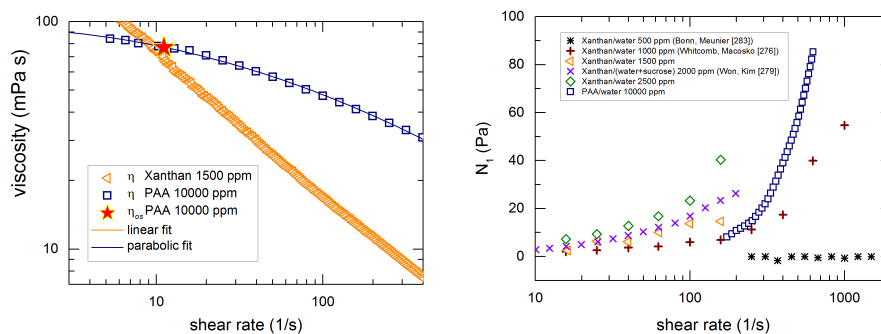


Fig. 1.5: Confronto tra la reologia di PAA/acqua 10000 ppm e soluzioni acquose di Xanthan [12]

Dallo studio di scivolamento di gocce di soluzioni acquose di PAA [12] è emersa una saturazione del numero capillare all'aumentare del numero di Bond, come si può vedere dal grafico sotto riportato (figura [1.6]).

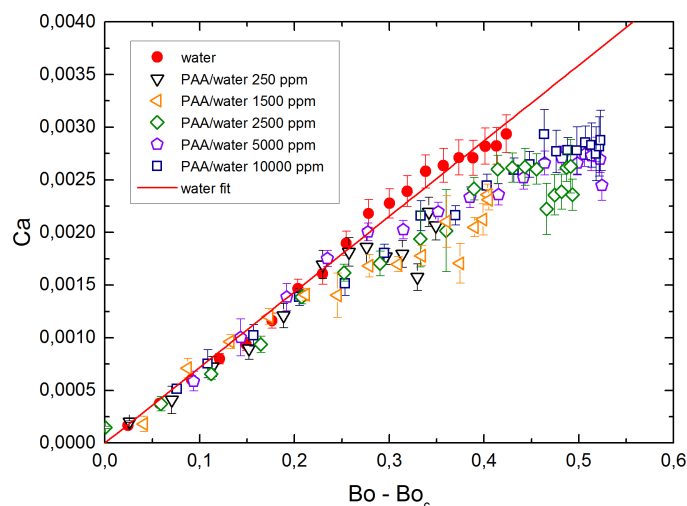


Fig. 1.6: Risultati ottenuti per le soluzioni acquose di PAA [12]

Il plateau emergente è riconducibile all'elasticità delle soluzioni, nonostante sia presente, seppur debolmente, lo shear thinning. L'allontanamento dal comportamento newtoniano del solvente, tuttavia, non è ben marcato, data la mancanza di punti per quest'ultimo a Bond più elevati.

Lo shear thinning manifestato dalle soluzioni acquose di PAA è agevolmente rimediabile introducendo la giusta quantità di glicerolo che, con la sua viscosità elevata, tende a stabilizzare la viscosità della soluzione rendendola un fluido di Boger.

Il presente lavoro di tesi verterà proprio su questo: percorrendo la strada aperta dallo studio precedentemente citato [12], si effettueranno misure di scivolamento utilizzando soluzioni di PAA in acqua e glicerolo, approssimabili a fluidi di Boger.





## 2. APPARATO STRUMENTALE

Questo capitolo si propone di illustrare la strumentazione utilizzata per la preparazione delle soluzioni, gli apparati impiegati per le misure di scivolamento e di angoli di contatto, nonché i programmi adottati per l'acquisizione di immagini e l'elaborazione dei dati ottenuti.

### 2.1 *Preparazione delle soluzioni*

Per la preparazione delle soluzioni si è usata una bilancia di precisione, mediante la quale si sono pesate le quantità desiderate di solvente e di soluto, con un errore dell'ordine del decimo di milligrammo. Le soluzioni sono state poi mescolate immergendo in esse un'ancoretta magnetica, un piccolo magnete cilindrico rivestito di teflon, e ponendo successivamente il becher su uno *stirrer* magnetico, ovvero uno strumento in grado di produrre un campo magnetico variabile che pone in rotazione l'ancoretta, permettendo così un'efficace miscelazione.

### 2.2 *Apparato per le misure di scivolamento*

L'apparato utilizzato per le misure di scivolamento è dotato di un supporto dove adagiare il campione di PC, la cui inclinazione è regolabile con una precisione del decimo di grado. A lato è collocata una lampada LED di intensità regolabile al fine di consentire un'adeguata illuminazione del campione. Per depositare la goccia sul campione si è utilizzata una pompa siringa verticale (World Precision Instrument, Inc.), in grado di controllare il volume della goccia con errore inferiore al microlitro (circa 3%). Si può eventualmente annessere all'apparato un'ulteriore lampada LED da posizionare sopra al campione e uno specchio da fissare ad un angolo di  $45^\circ$  sotto al campione, permettendo così di acquisire non solo il profilo della goccia durante lo scivolamento ma anche il suo contorno. L'acquisizione delle immagini è stata effettuata grazie ad una telecamera (CMOS MV-D1024E Camera Link) dotata di un obiettivo telescopico (Navitar 7000) dal quale si può regolare

direttamente l'apertura, l'ingrandimento e la messa a fuoco.

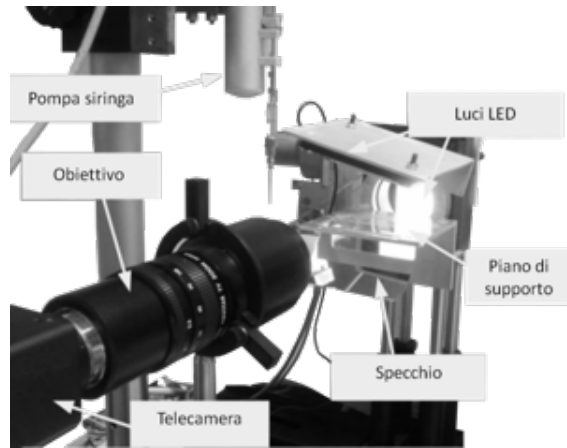


Fig. 2.1: Apparato per le misure di scivolamento.

### 2.3 Apparato per le misure di angoli di contatto

L'acquisizione di immagini per le misure di angoli di contatto statici, di avanzamento e di ritiro, è stata effettuata sfruttando un apparato simile al precedente, costituito da una telecamera (Manta G-146, Allied Vision Technologies), un obiettivo telecentrico per la messa a fuoco, un supporto orizzontale sul quale collocare il campione, una lampada LED con luce collimata e una pompa siringa (World Precision Instruments, Inc.) per depositare la goccia sul campione.

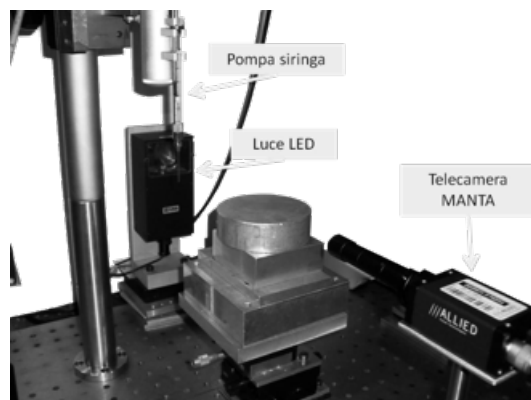


Fig. 2.2: Apparato per le misure di angoli di contatto.

## 2.4 Acquisizione ed analisi di immagini

Prima dell'acquisizione sono stati regolati i parametri della fotocamera al fine di raggiungere condizioni di misura ottimali. Si è regolato l'ingrandimento della fotocamera in modo da visualizzare la maggior porzione di piano possibile. Inoltre, poiché è di fondamentale importanza, in fase di analisi, vedere nitidamente il contorno della goccia, si è regolata la messa a fuoco in modo da ottenere un buon contrasto tra la goccia e lo sfondo bianco retrostante. In questa fase si è utilizzato come riferimento un piccolo oggetto di dimensioni note, e si è successivamente cercato di mantenere il fuoco costante durante l'intera acquisizione. In questo modo si è potuta sfruttare l'immagine acquisita dell'oggetto di riferimento per la calibrazione delle immagini.

L'apertura dell'otturatore dell'obiettivo è stata impostata ad un valore che consentisse una buona profondità di campo, oltre ad un'adeguata luminosità delle immagini. Per regolare la luminosità in fase di acquisizione si è preferito agire variando l'intensità della luce LED, mantenendo l'otturatore al valore fissato inizialmente.

La telecamera permette di acquisire singole immagini, sequenze di immagini o video. È possibile impostare il *frame rate* tramite il computer a cui è collegata, regolando il tempo di esposizione e l'intervallo di tempo tra due frame consecutivi, in modo da disporre di un numero di immagini ragionevole per ciascuna inclinazione.

L'analisi delle immagini è stata invece effettuata grazie ad un programma scritto in linguaggio LabVIEW, sviluppato in precedenza appositamente per questo tipo di misure. Esso permette di regolare la luminosità e il contrasto delle immagini per agevolare la ricognizione del profilo della goccia da parte del programma. A tale scopo si possono variare anche altri parametri quali la differenza minima tra le gradazioni di grigio affinché il programma riconosca il bordo della goccia, ed il numero di pixels mediati per delinearlo. Il programma permette poi di ruotare le immagini e di posizionare un rettangolo con base passante per i due punti di contatto della goccia con la superficie. Dopodiché effettua un'interpolazione polinomiale dei punti del profilo individuati, restituendo i punti di contatto anteriore e posteriore e i relativi angoli di contatto.



### 3. RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo vengono brevemente esposte le condizioni sperimentali scelte e in seguito sono presentati i risultati ottenuti dalle acquisizioni.

#### 3.1 *Dettagli sperimentali*

Le misure sono state effettuate su una superficie omogenea di policarbonato (PC). Sono state preparate soluzioni con diverse concentrazioni di PAA disciolto in acqua e glicerolo, di cui si riportano i valori:

- PAA/(glicerolo/acqua 80%) 300 ppm (*Boger*)
- PAA/(glicerolo/acqua 76%) 300 ppm
- PAA/(glicerolo/acqua 76%) 150 ppm
- PAA/(glicerolo/acqua 76%) 75 ppm

Esse sono state confrontate con i rispettivi solventi che, data l'assenza del polimero, risultano essere fluidi newtoniani. La prima soluzione, PAA 300ppm in glicerolo/acqua 80%, è stata scelta perché si tratta, con buona approssimazione, di un fluido di *Boger*.

Si è poi deciso di preparare le altre soluzioni con una percentuale inferiore di glicerolo, per capire come questo incida sull'andamento del numero capillare in funzione del numero di Bond. Sono state preparate con diverse concentrazioni di PAA [1] per indagare se al variare della quantità di polimero disciolto emergono effetti elastici.

Le misure di scivolamento sono state effettuate con gocce di volume pari a  $30 \mu\text{L}$ , con un'incertezza inferiore al microlitro, depositate sulla superficie di policarbonato a diverse inclinazioni. La velocità della goccia è stata ricavata mediante interpolazione lineare della legge oraria del punto di contatto anteriore. Da queste misure si è potuto risalire anche alla lunghezza della goccia durante lo scivolamento, calcolando la differenza dei punti di contatto anteriore e posteriore e mediando i valori ottenuti. In questa fase si sono tenuti in considerazione solo le inclinazioni in cui la goccia rimaneva compatta,

assumendo un allungamento grosso modo costante, prima cioè che iniziasse a manifestarsi il fenomeno chiamato *pearling* [2].

Le misure di angolo di contatto sono state effettuate, invece, depositando gocce di  $3 \mu\text{L}$  su diversi punti della superficie posta orizzontalmente. Per l'angolo di contatto statico sono stati mediati i valori misurati sulla goccia ferma. Gli angoli di avanzamento e di ritiro sono stati invece misurati gonfiando e sgonfiando la goccia e individuando quando il punto di contatto iniziava a spostarsi.

### 3.2 Misure di scivolamento

Vengono ora riportati i dati acquisiti relativi alle misure di scivolamento delle gocce di PAA/(glicerolo/acqua 80%). Nel grafico in figura [3.1], dove sono riportati due set di misure, si vede come la velocità delle gocce aumenti al crescere del seno dell'angolo di inclinazione. Si può notare inoltre come nel primo tratto tale dipendenza sia approssimativamente lineare, mentre ad angoli maggiori si abbiano evidenti fluttuazioni, dovute principalmente al fenomeno del *pearling*. La differenza tra i due set di misure è imputabile all'instabilità del fluido presente a queste concentrazioni.

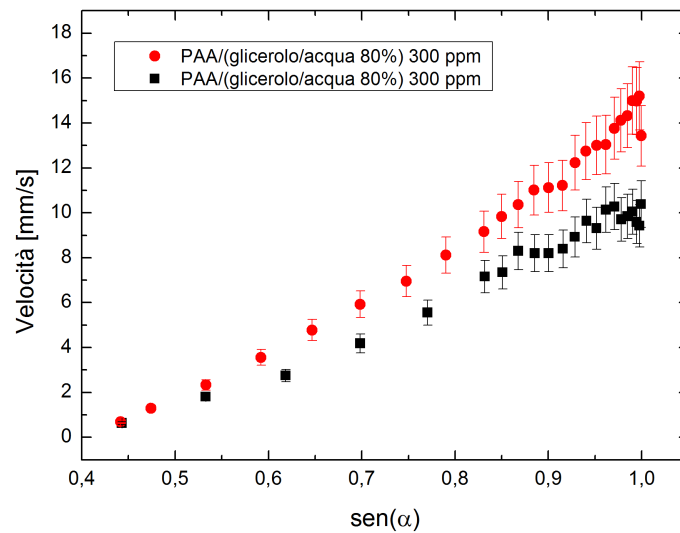


Fig. 3.1: Velocità della goccia in funzione del seno dell'angolo di inclinazione.

Si riporta anche il grafico relativo al numero capillare in funzione del numero di Bond:

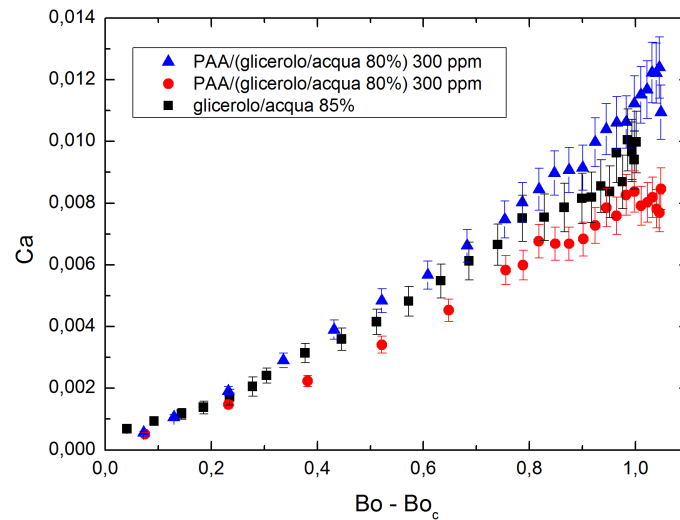


Fig. 3.2: Numero capillare in funzione del numero di Bond.

Come si può facilmente notare, l'andamento è simile al grafico precedente. In figura [3.2] sono riportati anche i dati relativi ad una soluzione di glicerolo in acqua all'85%, per consentire un confronto visivo con un fluido newtoniano. Si vede come nel primo tratto la soluzione di PAA e il solvente abbiano approssimativamente lo stesso andamento lineare, mentre ad angoli maggiori i due set di misure di PAA si discostino dalla linearità.

Si riportano nella pagina seguente i medesimi grafici con i dati relativi alle soluzioni di PAA in glicerolo/acqua 76%, anch'esse confrontate con il solvente newtoniano.

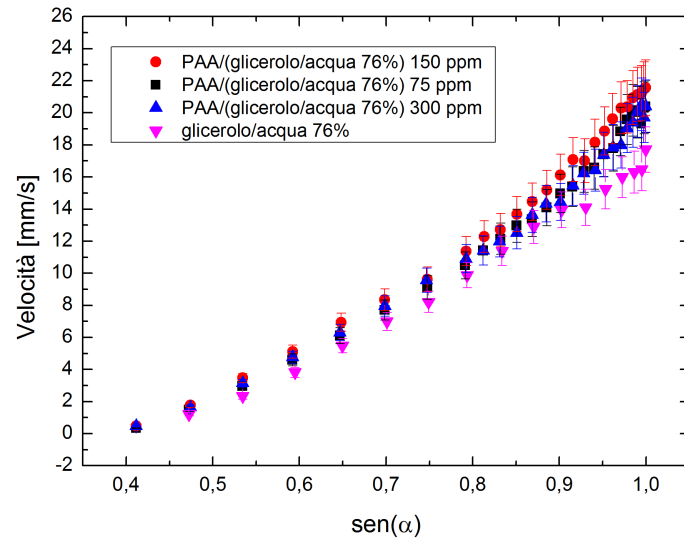


Fig. 3.3: Velocità delle gocce in funzione del seno dell'angolo di inclinazione per le diverse concentrazioni di PAA.

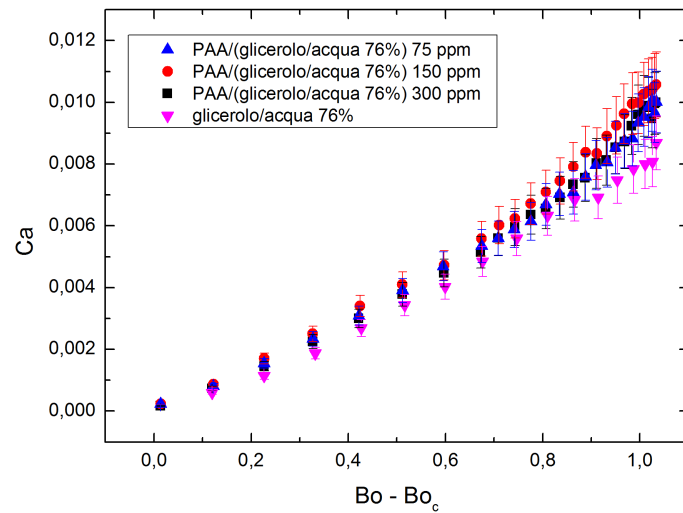


Fig. 3.4: Numero capillare in funzione del numero di Bond per le diverse concentrazioni di PAA.



### 3.3 Forma delle gocce

Si riportano i dati relativi alla lunghezza delle gocce durante lo scivolamento. Come già detto sono stati considerati solo i casi in cui la goccia manteneva un'allungamento costante, escludendo dunque i casi di pearling presenti ad inclinazioni maggiori. Come stima dell'errore sulla lunghezza è stata usata la semidisperzione massima.

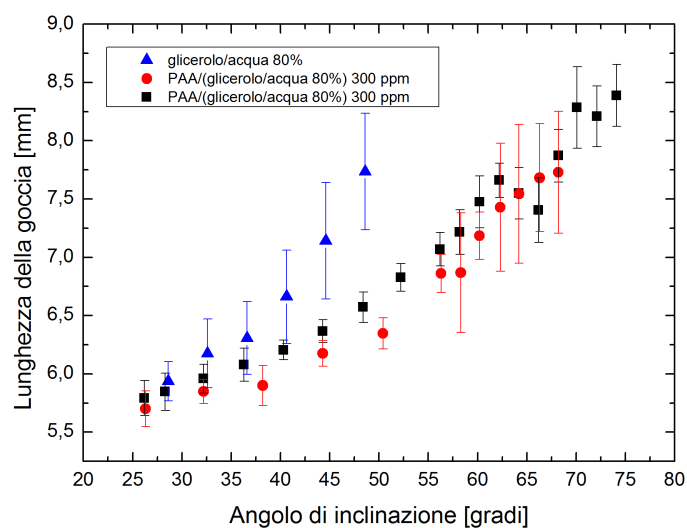


Fig. 3.5: Lunghezza della goccia in mm al variare dell'angolo di inclinazione.

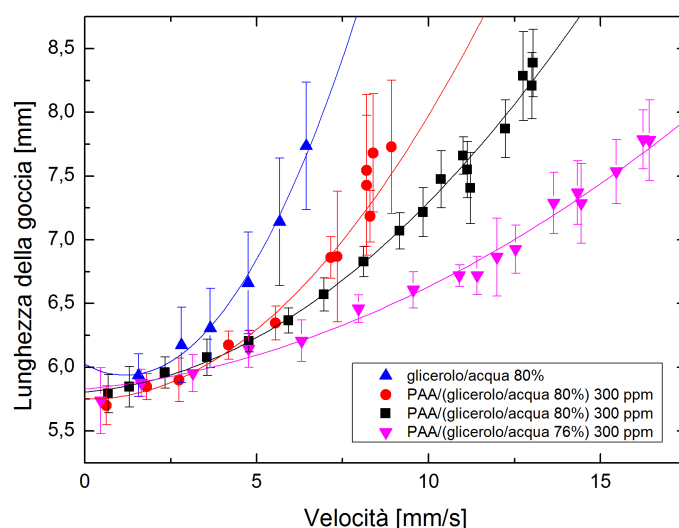


Fig. 3.6: Lunghezza della goccia in mm al variare della sua velocità lungo il piano.

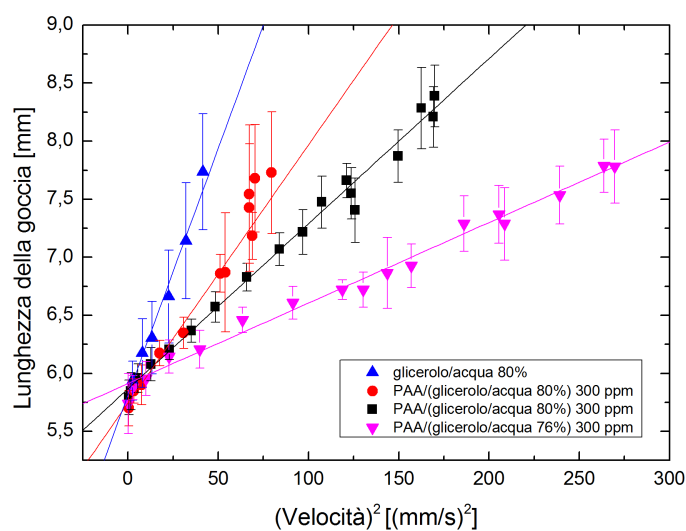


Fig. 3.7: Lunghezza della goccia in mm al variare del quadrato della velocità.

La figura [3.5] evidenzia come la lunghezza della goccia aumenti con l'angolo di inclinazione e come, tuttavia, non emerga nessuna particolare dipendenza. La lunghezza è in realtà funzione della velocità: dalla relazione che lega la differenza di sforzo normale con il tasso di deformazione ( $N_1 = \phi \dot{\gamma}^2$ ) risulta una dipendenza quadratica della lunghezza dalla velocità della goccia. L'allungamento della goccia è infatti proporzionale alla normal stress difference, mentre la velocità è proporzionale allo shear rate. Tale dipendenza quadratica è evidenziata in figura [3.6] ed è confermata dalla linearizzazione effettuata in figura [3.7].

Si riportano i medesimi grafici anche per le altre soluzioni di PAA in glicerolo/acqua 76%.

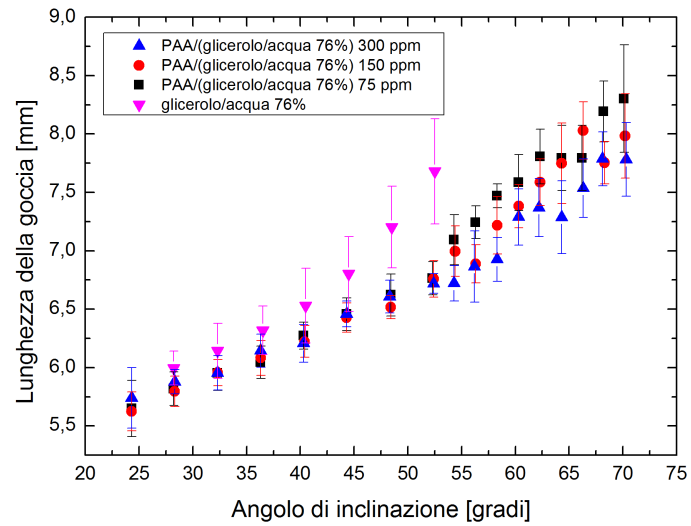


Fig. 3.8: Lunghezza della goccia in mm al variare dell'angolo di inclinazione.

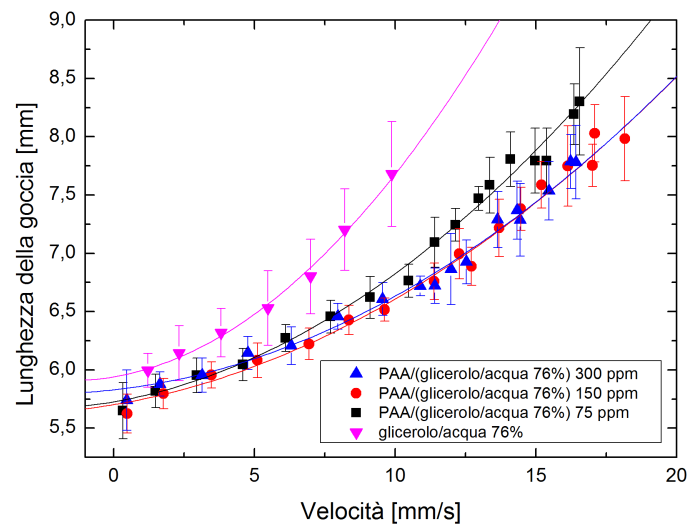


Fig. 3.9: Lunghezza della goccia in mm al variare della sua velocità lungo il piano.

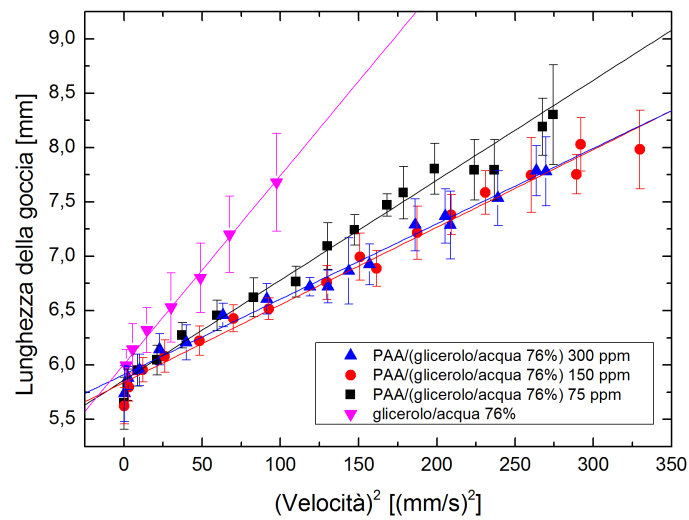


Fig. 3.10: Lunghezza della goccia in mm al variare del quadrato della velocità.

In tutti i grafici emerge come il solvente newtoniano presenti un maggiore allungamento rispetto alle soluzioni contenenti il polimero PAA. Questo effetto può essere dovuto alla presenza del glicerolo, che determina una maggiore adesione delle gocce alla superficie. La presenza del polimero evidentemente contrasta questo effetto, agevolando lo scivolamento della goccia.

### 3.4 Gelificazione del PVA e problematiche riscontrate

Non essendo emersi particolari effetti elastici dalle misure di scivolamento con le soluzioni di PAA, si è rivolto l'interesse verso un altro polimero elastico: il PVA o alcol polivinilico (peso molecolare:  $5 \cdot 10^4$  Da).

Si è pensato infatti di indagare gli effetti dovuti non tanto all'elasticità della singola catena polimerica, quanto all'elasticità dell'intera rete di polimeri. Per farlo si è aggiunto in soluzione una percentuale di borace (tetraborato di sodio decaidrato), che consente il *cross-linking* delle catene di PVA dando origine ad un gel elastico.

Si è realizzata inizialmente una soluzione di PVA in acqua [5] con una concentrazione pari al 4%. Al contrario del PAA, il PVA non è facilmente solubile in acqua, la soluzione è pertanto rimasta sullo stirrer per almeno 24 ore. Usufruento di questa soluzione, si è proceduto con la gelificazione del PVA aggiungendo una quantità di borace/acqua 4% determinata empiricamente. Sono state effettuate delle prove di scivolamento sulla superficie di policarbonato, dapprima con la soluzione iniziale di PVA/acqua 4%, in seguito con il gel prodotto. Sono però emerse delle problematiche che non hanno consentito di effettuare misure di scivolamento: le gocce di PVA rimanevano aggrappate alla superficie fino ad inclinazioni elevate e, superato l'angolo di scivolamento, esse iniziavano a muoversi lasciando una scia evidente sulla superficie, come si può vedere in figura [3.11].

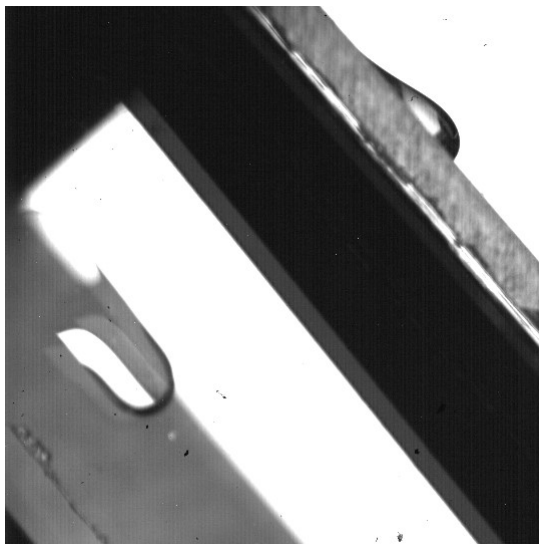


Fig. 3.11: Immagine della goccia di PVA.

---

Si è provato a diluire la soluzione per cercare una concentrazione che consentisse di procedere con la misura di scivolamento, tuttavia tutte le soluzioni diluite preparate presentavano lo stesso comportamento, rendendo impossibile effettuare l'acquisizione. Lo stesso problema è stato riscontrato anche con il gel di PVA e borace. Si è indagato sulla causa di questo comportamento misurando gli angoli di avanzamento e di ritiro di questa soluzione sulla superficie di policarbonato. Da queste misure è emerso come l'angolo di ritiro sia molto basso, circa  $16.8^\circ \pm 1.9^\circ$ , ciò giustifica la scia lasciata dalle gocce sulla superficie durante lo scivolamento. L'angolo di avanzamento è risultato invece pari a  $80.8^\circ \pm 1.3^\circ$ . L'isteresi risultante influenza l'angolo di scivolamento e pertanto giustifica la tendenza della goccia a rimanere aggrappata alla superficie fino ad inclinazioni elevate. L'angolo di contatto statico misurato è pari a  $80.9^\circ \pm 0.9^\circ$ .

## CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si è studiato lo scivolamento di gocce di Poliacrilamide in una miscela di acqua e glicerolo a diverse concentrazioni, per indagare le conseguenze della sovrapposizione delle catene polimeriche in condizioni di Boger, ovvero quando un fluido viscoelastico ha viscosità indipendente dallo shear rate. Lo scopo consisteva nell'osservazione di eventuali effetti elastici di tali soluzioni di PAA sullo scivolamento lungo un piano inclinato, estendendo dunque i risultati ottenuti dagli studi precedenti a regimi di numeri capillari più alti [13] [12].

I dati ottenuti dalle misure di scivolamento, tuttavia, non hanno evidenziato particolari effetti dovuti all'elasticità delle catene polimeriche di PAA. Dal confronto della lunghezza delle gocce durante lo scivolamento a diverse inclinazioni, è invece emerso come il solvente presenti un allungamento maggiore rispetto alla soluzione contenente il polimero, e come questo diminuisca all'aumentare della quantità di PAA disciolta. La presenza del glicerolo in soluzione determina evidentemente una maggiore adesione della goccia alla superficie, mentre la presenza del polimero la contrasta favorendone lo scivolamento. In tale direzione si effettueranno ulteriori indagini, al fine di comprendere le motivazioni di tale comportamento.

Il tentativo svolto con le soluzioni di PVA e relativi gel, volto a studiare l'effetto della reticolazione delle catene polimeriche sullo scivolamento, ha purtroppo mostrato un'instabilità perfino superiore, a causa della forte riduzione dell'angolo di contatto dinamico posteriore.

Come sviluppo futuro ci si potrà concentrare sugli effetti di bagnabilità delle superfici, sul cross-linking delle catene di PAA e sull'utilizzo di altri fluidi viscoelastici, come le cosiddette *micelle giganti* che presentano anche fasi di cristalli liquidi. In tal senso il presente elaborato costituisce una base di partenza per lo scivolamento a numeri capillari più elevati ( $\gtrsim 10^{-2}$ ) in presenza di sovrapposizione e reticolazione di catene polimeriche.





## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Caserta, V. Preziosi, A. Pommella, and S. Guido. **Non-Newtonian Liquid-Liquid Fluids in Kenics Static Mixers.** *Chemical Engineering Transactions*, 32, 2013.
- [2] N. L. Grand, A. Daerr, and L. Limat. **Shape and motion of drops sliding down an inclined plane.** *Journal of Fluid Mechanics*, 541, 2005.
- [3] D. F. James. **Boger Fluids.** *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2009.
- [4] R. G. Larson. **The structure and rheology of complex fluids.** Oxford university press, New York, 1999.
- [5] K. W. McLaughlin, N. K. Wyffels, A. B. Jentz, and M. V. Keenan. **The Gelation of Poly(Vinyl Alcohol). Killing Slime.** *Journal of Chemical Education*, 74, 1997.
- [6] M. Minchio. **Scivolamento di gocce non newtoniane.** Bachelor thesis. Università degli Studi di Padova, 2013/2014.
- [7] H. Morita, S. Plog, T. Kajiyama, and D. M. **Slippage of a Droplet of Polymer Solution on a Glass Substrate.** *Journal of the Physical Society of Japan*, 2009.
- [8] D. Q. Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart. **Capillarity and Wetting Phenomena. Drop, Bubble, Pearls, Waves.** Springer, 2003.
- [9] S. Rafai, D. Bonn, and A. Boudaoud. **Spreading of non-Newtonian fluids on hydrophilic surfaces.** *Journal of Fluid Mechanics*, 2004.
- [10] M. Sbragaglia, L. Biferale, G. Amati, S. Varagnolo, D. Ferraro, G. Mistura, and M. Pierno. **Sliding drops across alternating hydrophobic and hydrophilic stripes.** *Physical Review*, (89), 2014.
- [11] S. Varagnolo. **Sliding of droplets on chemically patterned surfaces.** Master thesis. Università degli Studi di Padova, 2011/2012.

- 
- [12] S. Varagnolo. ***Study and control of drop motion on inclined surfaces***. PhD thesis, Università degli Studi di Padova, 2016.
- [13] S. Varagnolo, G. Mistura, M. Pierno, and M. Sbragaglia. **Sliding droplets of Xanthan solutions: a joint experimental and numerical study**. *Eur. Phys. J. E*, 38, 2015.