



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

## Moto di gocce visco-elastiche su superfici impregnate con un lubrificante

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore

Dr. Davide Ferraro

Laureando

Marco Dassie

Anno Accademico 2018/2019



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>1 Cenni di teoria</b>	<b>3</b>
1.1 Gocce statiche . . . . .	3
1.2 Gocce in scivolamento . . . . .	6
1.3 Fluidi viscoelastici . . . . .	8
1.4 Superfici impregnate con un lubrificante . . . . .	10
<b>2 Materiali e metodi</b>	<b>12</b>
2.1 Soluzioni utilizzate . . . . .	12
2.2 Dimensioni caratteristiche . . . . .	14
2.3 Preparazione delle LIS . . . . .	14
2.4 Apparato di misura e di acquisizione . . . . .	15
2.5 Analisi dei dati . . . . .	17
<b>3 Risultati</b>	<b>20</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>28</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>29</b>

## Introduzione

La *microfluidica* è la scienza che si occupa del comportamento di un fluido a volumi nell'ordine dei microlitri o dei nanolitri. Ha riscontrato un crescente interesse negli ultimi anni, attestato da numerosissime pubblicazioni sull'argomento; uno dei motivi è la complessità dei problemi che si presentano per esempio quando vi sono tre fasi – liquida, solida e gassosa – nel sistema in esame, e una o più interfacce tra di essi è libera. La classe di problemi che riguardano gocce su superfici aperte è denominata *microfluidica aperta*, per distinguerla dalla *microfluidica chiusa*, che studia la dinamica di uno o più fluidi confinati in canali.

I problemi sollevati non solo sono in gran parte ancora non compresi, ma racchiudono notevoli potenziali applicazioni tecniche. Alcune di esse riguardano per esempio la microbiologia, in cui vengono utilizzati fluidi con proprietà meccaniche specifiche per le colture di cellule [1]. In molti casi si studia la bagnabilità, per esempio per produrre superfici estremamente scivolose, o per controllare la stabilità di un rivestimento liquido (si pensi alle vernici e ai pesticidi).

Anche l'altro argomento toccato dalla tesi, ovvero le proprietà viscoelastiche di una soluzione polimerica, nasconde un vasto campo di applicazioni, che spaziano da processi di produzione industriale come stampaggio o estrusione [2], fino alla bonifica, alla stabilizzazione meccanica o all'aumento della ritenzione idrica del suolo [3] [4].

Molti lavori sono stati pubblicati sullo scivolamento di gocce in generale [5] [6] [7] [8], su superfici caratterizzate da un pattern con due materiali differenti [9] [10], su superfici liquide [11] [12], in concomitanza con vibrazioni del substrato o su substrato sagomato [13], e sulla dinamica di gocce di fluidi complessi (viscoelastici) [14] [15] [16] [17]. Poco è stato fatto unendo superfici impregnate con un lubrificante (LIS) e gocce di soluzioni polimeriche viscoelastiche. Questo permette di indagare con maggiore precisione il moto proprio del liquido riducendo l'interferenza del substrato. Il lavoro presente si propone di porre le basi per uno studio sperimentale del particolare comportamento oscillatorio riscontrato in alcune brevi prove precedenti. Nella prima parte sono presenti cenni teorici e definizioni utili riguardo lo scivolamento, la viscoelasticità e le LIS. Nella seconda parte sono descritti apparato e metodi di misura utilizzati. Nella terza parte sono presentati e commentati i risultati.

# Capitolo 1

## Cenni di teoria

In questo capitolo vengono analizzate le forze a cui è sottoposta una goccia deposta su un piano, dapprima in condizione statica, e successivamente in condizione di scivolamento. Sono presenti inoltre due sezioni riguardanti i materiali utilizzati per le misure, ovvero i fluidi viscoelastici e le LIS. Qui si pone l'accento sulle particolari proprietà che giustificano la scelta di tali materiali.

### 1.1 Gocce statiche

La dinamica di gocce di liquido depositate su una superficie omogenea inclinata è governata principalmente da tre tipi di forze. Innanzitutto risente delle forze di volume, nella maggior parte dei casi rappresentate dalla sola forza gravitazionale. In secondo luogo vi sono le forze viscosi, legate allo sforzo di taglio sulla superficie di contatto della goccia con il solido e in ogni punto interno alla goccia. Infine si osservano forze capillari, che si manifestano sulla linea tripla o di contatto, dove il liquido, il gas e il solido si toccano o in alternativa come tensione superficiale sull'interfaccia tra il liquido e il gas. Le prime forze, di volume, dominano nel mondo macroscopico, dal momento che dipendono dal cubo della lunghezza caratteristica del sistema e non dal suo quadrato o dalla sua prima potenza. Lavorando con sistemi “piccoli” il contributo più rilevante è dato dalle forze capillari e viscosi.

La tensione superficiale è un effetto della coesione intermolecolare del liquido. Ogni sua particella risente del potenziale attrattivo di quelle vicine. L'energia media di legame per una particella in una regione interna della goccia sia  $E$ : allora una particella in superficie, avendo mediamente la metà dei legami

disponibili nel *bulk*, sarà legata con energia  $\frac{E}{2}$ . Questo significa che riducendo la superficie esterna il fluido guadagna energia di legame. Per quantificare la propensione a minimizzare la superficie si utilizza la tensione superficiale  $\gamma$ , definita come il rapporto tra l'energia spesa per generare nuova superficie e l'incremento d'area:  $\gamma = \frac{E}{2a^2}$ . Se si assume che le forze intermolecolari agiscano solo tra molecole a contatto si può interpretare  $a^2$  come l'area occupata dalla singola molecola in superficie.

$\gamma$  può anche essere considerata come forza per unità di lunghezza. Si consideri infatti una pellicola piana di liquido in un gas tesa tra quattro sbarrette. Una di queste sia mobile, tale da poter allungare e accorciare la pellicola in una direzione. Per muoverla in direzione parallela all'interfaccia liquido-gas, sarà necessaria un lavoro  $dW = 2\gamma L ds$ , dove  $L$  è la lunghezza sbarretta e  $ds$  è lo spostamento ad essa perpendicolare, uscente rispetto alla superficie. Di conseguenza la forza esercitata dalla pellicola, con verso entrante rispetto a essa, è  $F = 2\gamma L$ , dove il fattore 2 è dovuto alla doppia interfaccia superiore e inferiore.

Ulteriore effetto della tensione superficiale è la differenza di pressione – detta di Laplace – attraverso una superficie curva. Si consideri una superficie di un liquido con la sezione mostrata nello schema di figura 1.1, e senza curvatura nella direzione  $\hat{z}$  ortogonale al piano di sezione. La tensione superficiale esercita una forza pari a  $F = 2\Delta z\gamma \sin(\varphi)$  e diretta verso il centro di curvatura sulla porzione sommitale di superficie larga  $\Delta z$ . L'angolo  $\varphi$  è l'inclinazione di ciascuno dei bordi della superficie considerata rispetto alla direzione orizzontale  $\hat{x}$ . Tuttavia una porzione molto piccola di superficie può sempre essere approssimata in ogni sua sezione da un arco di circonferenza di lunghezza  $l$  e raggio  $R$ . Così facendo  $\varphi$  corrisponde a metà dell'angolo al centro individuato dall'arco di circonferenza, ed è approssimabile con  $\varphi \approx \frac{l}{2R}$ . La differenza di pressione risulta  $\Delta P = P_{in} - P_{out} = \frac{\gamma}{R}$ , dove  $R$  è positivo se il centro è sul lato interno. Se vi è curvatura in entrambi i piani di sezione ortogonali si sommano i due contributi, e vale la legge seguente:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

Naturalmente in una goccia sono presenti due forze di pressione: quella gravitazionale ( $\Delta P = \rho g \Delta h$ ) e quella capillare; eguagliandole e considerando  $R \sim \Delta h$  – stima sicuramente valida per una goccia semisferica – si ottiene  $R \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} =: l_c$ , definita lunghezza capillare, che rappresenta approssimativamente la dimensione della goccia per la quale i due contributi alla pressione

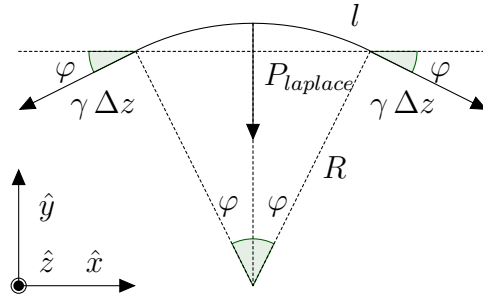


Figura 1.1: sezione di una superficie con raggio di curvatura  $R$ , e relativa pressione di Laplace.

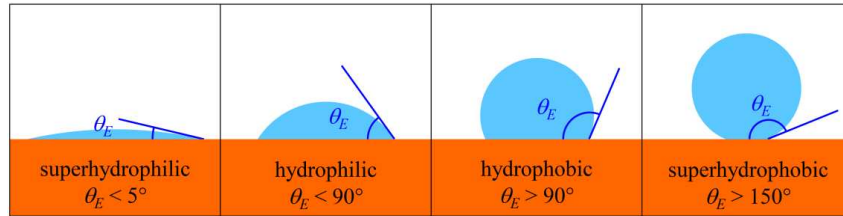


Figura 1.2: rappresentazione dell'angolo di contatto di equilibrio nel di caso una goccia di acqua depositata su varie superfici [13].

hanno il medesimo ordine di grandezza. Se le lunghezze in gioco sono ragionevolmente più piccole di essa il sistema si trova in regime capillare, e la pressione gravitazionale è trascurabile. Di conseguenza la goccia assume realmente la forma di una calotta sferica.

Fino ad ora si è considerato per semplicità che le molecole di fluido su una superficie generica di liquido non avessero legami con il materiale circostante. Questo non è vero, in particolare nel caso di contatto tra liquidi e solidi. Vi sarà quindi in generale una tensione superficiale per ogni tipo di interfaccia del sistema. Questo dà origine, tra l'altro, a vari fenomeni di adesione capillare.

Per definizione l'angolo di contatto  $\theta$ , in una proiezione del profilo della goccia, è misurato tra l'interfaccia solido-liquido e l'interfaccia liquido-gas, con vertice sulla linea di contatto (cfr. figura 1.2); Il bilanciamento a riposo delle componenti parallele al piano delle tre tensioni superficiali presso la linea tripla genera un angolo di contatto ben determinato, indipendente dal volume della goccia (1.2).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta) \quad (1.2)$$

Strettamente connesso all'angolo di contatto è lo *spreading parameter*  $S = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} - \gamma_{SL}$ . Esso misura il guadagno energetico per unità d'area nel ricoprire una superficie inizialmente asciutta (interfaccia “SG”) con un liquido (interfacce “LG” e “SL”). Perciò, quando  $S$  è positivo, il fluido tende a ricoprire tutto il substrato.

## 1.2 Gocce in scivolamento

Qualora il piano su cui è depositata la goccia sia in pendenza entra in gioco la forza gravitazionale (cfr. schema in figura 1.3a). Se il piano fosse una superficie ideale permetterebbe lo scivolamento con inclinazione arbitrariamente piccola. A causa della dissipazione interna alla goccia, questa raggiunge presto una velocità asintotica. La forza gravitazionale  $\rho g V \sin(\alpha)$  è allora bilanciata dalla forza viscosa  $c(\theta_d) \eta U V^{1/3}$  [9], dove con  $c(\theta_d)$  è stato indicato un coefficiente dipendente dall'angolo di contatto dinamico lungo tutta la linea tripla, per tenere in considerazione che angoli di contatto piccoli causano un maggiore sforzo viscoso<sup>1</sup>.

In molti casi, in fluidodinamica, è utile introdurre dei parametri adimensionali per confrontare osservazioni svolte a scale diverse. Definendo quindi il *numero di Bond*  $Bo_\alpha := \frac{\rho g V^{2/3}}{\gamma} \sin(\alpha)$ , che rappresenta il rapporto tra la forza gravitazionale e la forza capillare  $F_c \propto \gamma V^{1/3}$ , e il *numero capillare*  $Ca := \frac{\eta U}{\gamma}$ , che esprime il rapporto tra la forza viscosa e la stessa forza capillare, la dinamica è descritta dalla legge seguente:

$$Ca \propto \frac{Bo}{c(\theta_d)} \quad (1.3)$$

Su superfici reali le imperfezioni e le impurità tendono a generare *pinning*: la linea di contatto si blocca sull'impurità e l'angolo di contatto, localmente, viene modificato. Di conseguenza la resistenza al moto aumenta e la goccia rimane ferma fino a quando l'inclinazione non supera un angolo critico  $\alpha_c$ .

---

<sup>1</sup>si pensi per esempio al caso di un angolo di contatto molto grande  $\theta \lesssim 180^\circ$ : se  $V^{1/3} < l_c$  (in regime capillare) la goccia è praticamente sferica, dunque può compiere un moto di puro rotolamento. Questo permette contemporaneamente di eliminare la dissipazione viscosa, in quanto nessun elemento interno di fluido si deforma, e di rispettare la *no-slip condition* al contatto con la superficie



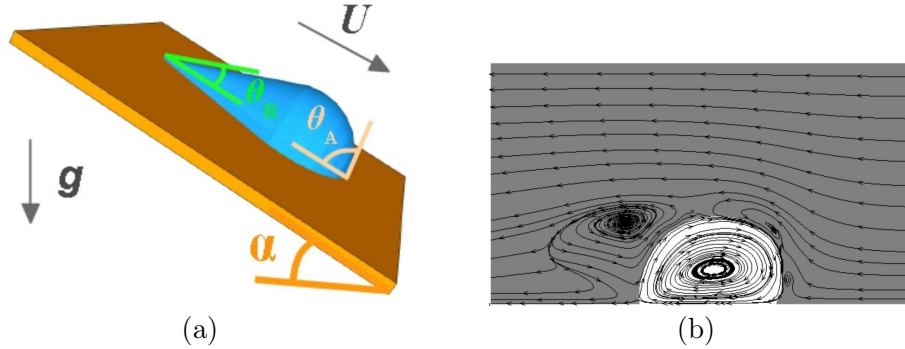


Figura 1.3: (a) schema grafico di una goccia in scivolamento lungo un piano inclinato [9]; (b) raffigurazione del moto interno della goccia nel caso il rotolamento sia dominante [18].

Il *pinning*, nella dinamica della goccia, è rappresentato dal *numero di Bond* critico  $Bo_c = \frac{\rho g V^{2/3}}{\gamma} \sin(\alpha_c)$ , che, inserito nell'equazione (1.3), fornisce la legge seguente:

$$Ca \propto \frac{Bo - Bo_c}{c(\theta_d)} \quad (1.4)$$

Si definisce *advancing contact angle*  $\theta_A$  (risp. *receding contact angle*  $\theta_R$ ) l'angolo di contatto massimo (risp. minimo) osservabile su una goccia in condizione statica, superato il quale la linea di contatto avanza (risp. retrocede). La differenza  $\theta_A - \theta_R$  è detta isteresi dell'angolo di contatto, ed è una misura del massimo attrito statico sviluppabile dal piano. Da essa dipende il *numero di Bond* critico; esso non è altro che un'espressione alternativa della forza capillare statica  $\Delta_\theta \gamma V^{1/3}$ , il cui coefficiente  $\Delta_\theta$  dipende dall'isteresi dell'angolo di contatto, oltre che dalla geometria della goccia in generale.

Per quanto riguarda la dinamica interna vi sono generalmente due casi [18] [19] [20]:

- se il fluido da cui è composta la goccia è più viscoso del fluido circostante allora il primo compie un moto di rotolamento come in figura 1.3b; nel caso in esame la dinamica è di questo tipo, come si verifica anche dai filmati quando sono presenti impurità.
- se il fluido circostante è più viscoso allora il fluido interno alla goccia compie un moto di traslazione; questo avviene, per esempio, nel caso di bolle d'aria immerse in acqua.

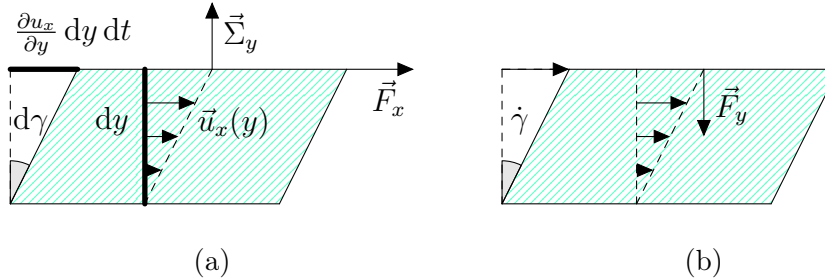


Figura 1.4: (a) elemento infinitesimo di fluido sottoposto ad uno sforzo di taglio esterno (costituito dalla forza  $\vec{F}_x$ ). Con  $\vec{u}_x(y)$  è stato indicato il campo di velocità relativa alla base del volumetto, mentre  $dy$  è l'altezza dello stesso, e  $\vec{\Sigma}_y$  la superficie superiore uscente. L'angolo  $d\gamma$  misura la deformazione del liquido che avviene in un intervallo di tempo infinitesimo  $dt$ ; (b) rappresentazione dello sforzo normale generato da uno *shear rate*  $\dot{\gamma}$  costante. Per coerenza è stato indicato con  $\vec{F}_y$  lo sforzo esercitato dall'esterno sul liquido e non viceversa.

### 1.3 Fluidi viscoelastici

La caratterizzazione reologica di un fluido permette di determinare come esso risponde a sollecitazioni di vario tipo. La proprietà più semplice è la viscosità  $\eta$ . Si consideri un elemento di fluido sufficientemente piccolo come mostrato in figura 1.4a; si definisca lo sforzo di taglio  $\tau_{yx}$  (*shear stress*), con  $\hat{x} \perp \hat{y}$  generici, come il rapporto tra la forza in direzione  $\hat{x}$  e la superficie  $\Sigma_y$ , ortogonale a  $\hat{y}$ , sulla quale è esercitata. Il tasso di deformazione, o *shear rate*, sia pari alla derivata prima dell'angolo  $\gamma$  nel tempo, o equivalentemente alla derivata  $\frac{\partial u_x}{\partial y}$  del campo di velocità. La viscosità è definita allora come il coefficiente di proporzionalità tra uno sforzo di taglio e il tasso di deformazione, nel caso la relazione tra i due sia lineare (fluido *Newtoniano*):

$$\tau_{yx} = \eta \dot{\gamma} \tag{1.5}$$

Gran parte dei fluidi in natura sono però *non-Newtoniani*. Ciò significa che la relazione (1.5) cessa di essere lineare, e  $\eta(\dot{\gamma})$  dipende dal tasso di deformazione. Tra di essi si possono distinguere i fluidi dilatanti o *shear thickening*, la cui viscosità cresce all'aumentare di  $\dot{\gamma}$ , e i fluidi pseudoplastici o *shear thinning*, la cui viscosità decresce all'aumentare di  $\dot{\gamma}$ . Le soluzioni acquose di PAA o PEO qui utilizzate fanno parte di quest'ultima classe di fluidi. Il loro compor-

tamento *non-Newtoniano* è dovuto al fatto che le lunghe catene polimeriche a riposo sono intrecciate; per far sì che gli “strati” di fluido scorrano agevolmente tra loro è necessario applicare una sollecitazione iniziale maggiore, con cui il polimero si svolga e si disponga in modo ottimale.

Altra proprietà delle soluzioni complesse è l’elasticità. Ve ne sono due manifestazioni diverse, di cui la più intuitiva, rilevante per piccole deformazioni [21] [22], è il legame tra lo sforzo di taglio  $\tau_{yx}$  e la deformazione statica dell’elemento di fluido  $\gamma$ . In generale, a differenza di quanto accade nei solidi, la relazione dipende dallo *shear rate*:  $\tau_{yx} = \tau_{yx}(\gamma, \dot{\gamma})$ . Più precisamente la resistenza elastica ad una deformazione del fluido dipende dalla velocità con cui è stata ottenuta la deformazione, quindi dalla “storia” del fluido. Questo perché il polimero ha un suo tempo di rilassamento caratteristico, necessario per orientarsi nuovamente in modo casuale dopo uno sforzo.

Il secondo effetto elastico è lo sforzo normale (*normal stress*)  $\tau_{yy}$  generato da uno *shear rate*  $\dot{\gamma}$ , perpendicolare al piano di scorrimento  $\Sigma_y$  e ad esso applicato (cfr. figura 1.4b). Questo si esprime comunemente tramite due *normal stress differences*:  $N_1 = \tau_{yy} - \tau_{xx}$  e  $N_2 = \tau_{zz} - \tau_{yy}$ . Tali grandezze dipendono quadraticamente dallo *shear rate* del volumetto di fluido con un coefficiente  $\Phi$ :

$$N_i = \Phi \dot{\gamma}^2 \tag{1.6}$$

La *normal stress difference* fu notata per la prima volta da Weissenberg<sup>2</sup> nel 1948 [23]; nelle soluzioni polimeriche allora utilizzate la rotazione di un’asta immersa in esse provocava la risalita del fluido sulla superficie dell’asta stessa a causa dello sforzo normale elastico. L’effetto è dovuto ad uno *shear rate*  $\dot{\gamma}$  costante nel tempo, che quindi tende a generare una deformazione arbitrariamente grande, contrariamente al caso precedente. La causa deve essere cercata nel moto *Browniano* delle catene polimeriche in concomitanza con l’applicazione di uno *shear rate* [24] [25] [26].

È possibile infine separare gli effetti elastici da quelli viscosi producendo soluzioni cosiddette *di Boger*. Un fluido si dice *di Boger* quando presenta effetti elastici visibili a fronte di un comportamento *shear thinning* (o *shear thickening*) trascurabile. Un metodo per la produzione di un fluido simile è l’aggiunta ad una soluzione viscoelastica di un liquido molto viscoso, che tende a mascherare la dipendenza della viscosità dallo *shear rate* [17].

---

<sup>2</sup>nel suo esperimento inserì un fluido elastico tra due dischi orizzontali, ma a contatto con l’atmosfera ai lati; applicando una rotazione al solo disco inferiore riuscì a sollevare il disco superiore osservando allo stesso tempo che il liquido rimaneva confinato all’interno dell’apparato nonostante la forza di gravità e l’effetto centrifugo.

## 1.4 Superfici impregnate con un lubrificante

Un modo per minimizzare il *pinning* di gocce è l'utilizzo di superfici impregnate con un lubrificante (*Liquid Infused Surfaces*). Tali superfici sono trattate in modo da poter essere impregnate stabilmente con l'olio lubrificante. Spesso il trattamento viene svolto rendendo l'interfaccia rugosa a scala nanometrica, o in alternativa riproducendo su di essa un pattern regolare (per esempio con fori o colonne) [27].

Il principio alla base del procedimento appena descritto è il seguente. Se si considera lo *spreading factor* del liquido lubrificante sull'interfaccia solida  $S = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})r - \gamma_{GL}$  è necessario moltiplicare i primi due termini di tensione superficiale per la rugosità  $r > 1$ , definita come il rapporto tra la superficie effettiva e la corrispondente superficie piana. Questo equivale a conferire maggior importanza all'interfaccia con il solido a scapito di quella tra liquido e gas. Di conseguenza angoli di contatto  $\theta < 90^\circ$  (superfici *liofile*) diminuiscono con la rugosità a causa del bilancio delle forze precedentemente citato, fino alla condizione di impregnazione stabile, quando la configurazione solido - liquido - gas è energeticamente la migliore. Al contrario, sempre per lo stesso motivo, angoli di contatto  $\theta > 90^\circ$  (superfici *liofobe*) aumentano con la rugosità [28].

La superficie liquida ha il vantaggio di essere piana e uniforme a livello atomico. Perciò l'attrito sviluppato con lo scivolamento è fortemente ridotto, come si può verificare dalla bassa isteresi dell'angolo di contatto. Questo permette naturalmente di effettuare misure con soluzioni che su substrati solidi faticerebbero a muoversi [17]. Oltre a ciò una superficie liquida possiede la capacità di ricoprire le imperfezioni della superficie, e di rimarginare eventuali danneggiamenti come le scie di scivolamento, riducendo così il rumore durante le misure.

Il film di lubrificante in presenza della goccia di liquido può avere diverse configurazioni stabili [27], di cui le più comuni sono riportate nello schema di figura 1.5. È singolare il caso in cui lo *spreading factor* dell'olio sul liquido soprastante in presenza di vapore è positivo: la configurazione energeticamente più favorevole richiede allora il rivestimento completo della goccia da parte dell'olio. Questo prende il nome di *cloaking*, e accade anche nel caso di acqua su pellicola di olio silconico. Tra le conseguenze vi è un maggiore deterioramento del film di lubrificante, e l'impossibilità di evaporazione e condensazione sulla goccia (nel caso in esame non rilevante a causa dei tempi tipicamente molto brevi di una misura).

Un aspetto interessante delle LIS è la varietà dei regimi di dissipazione

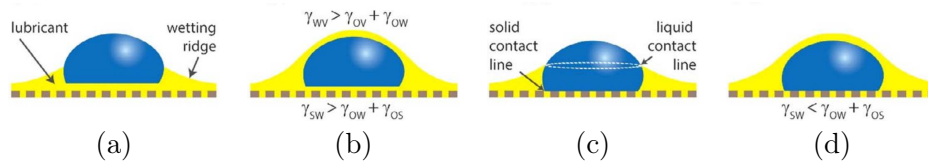


Figura 1.5: schema delle più comuni configurazioni stabili di una goccia depositata su una LIS [27]); in (b) e in (d) è presente il *cloaking*, ovvero la goccia è rivestita da una pellicola di olio

durante lo scivolamento [11]. Se la viscosità dell'olio lubrificante è minore di quella del liquido della goccia la dissipazione avviene all'interno di quest'ultima. Lo sforzo di taglio dipende linearmente dalla velocità, dunque la velocità limite di scivolamento deve essere a sua volta proporzionale alla forza gravitazionale parallela al piano, dato confermato dagli esperimenti. Se invece la viscosità dell'olio è superiore a quella del liquido soprastante si osserva che la dissipazione non avviene né all'interno della goccia (perché dipende in misura trascurabile dalla viscosità della soluzione), né all'interno del film di lubrificante sotto di essa (perché la dipendenza della velocità dall'inclinazione non è lineare: si ha infatti  $v \sim \sin(\alpha)^{3/2}$ ). In effetti responsabile della dissipazione è il menisco di olio che si forma in prossimità della linea di contatto. In tale condizione si possono distinguere due diversi regimi a seconda della velocità della goccia. Se l'avanzamento è sufficientemente rapido, infatti, il menisco è continuamente formato e rigettato dalla goccia, e la legge di scala della velocità diviene  $v \sim \sin(\alpha)^3$  anziché  $v \sim \sin(\alpha)^{3/2}$ .

# Capitolo 2

## Materiali e metodi

In questo capitolo vengono presentate le soluzioni utilizzate con le loro proprietà reologiche. Per avere un'idea dell'ordine di grandezza della viscosità tuttavia è necessario stimare alcune delle dimensioni caratteristiche del sistema, come la velocità di scivolamento e il raggio della goccia; perciò è stata aggiunta la sezione 2.2. In seguito è descritto l'apparato di misura, includendo le LIS e il loro processo di fabbricazione. Infine è stato riportato il metodo utilizzato per ricavare il periodo delle oscillazioni studiate, lo sfasamento, e i loro errori.

### 2.1 Soluzioni utilizzate

Nella maggior parte delle misure eseguite è stata utilizzata una soluzione acquosa di poliacrilammide (PAA) ad “alto” peso molecolare ( $M \approx 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ ), ovvero a catena lunga. È stata preparata in un'unica concentrazione, pari a 2500 ppm in peso, suggerita anche da misure preliminari. Le quantità di soluto e solvente sono state determinate con una bilancia avente un'incertezza nell'ordine di 0,1 mg, per un peso pari o superiore a 40,0 mg. L'errore relativo sulla concentrazione è dunque nell'ordine dell'1%. La soluzione è stata lasciata su uno *stirrer* ad ancoretta magnetica per più di 24 ore.

La soluzione appena descritta è *shear thinning*; dalla caratterizzazione mostrata in figura 2.1 si deduce che la viscosità è approssimativamente pari a  $\eta \approx 14 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s} \left(\frac{\dot{\gamma}}{30 \text{ s}^{-1}}\right)^{-0,69}$ , misurata tra  $\dot{\gamma} \approx 10 \text{ s}^{-1}$  e  $\dot{\gamma} \approx 300 \text{ s}^{-1}$  [16]. L'elasticità cresce anch'essa con lo *shear rate*, partendo da un valore  $N_1 \approx 25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  per  $\dot{\gamma} \approx 10 \text{ s}^{-1}$ , che raddoppia per  $\dot{\gamma} \approx 50 \text{ s}^{-1}$  e raggiunge  $N_1 \approx 275 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  per  $\dot{\gamma} \approx 300 \text{ s}^{-1}$ .

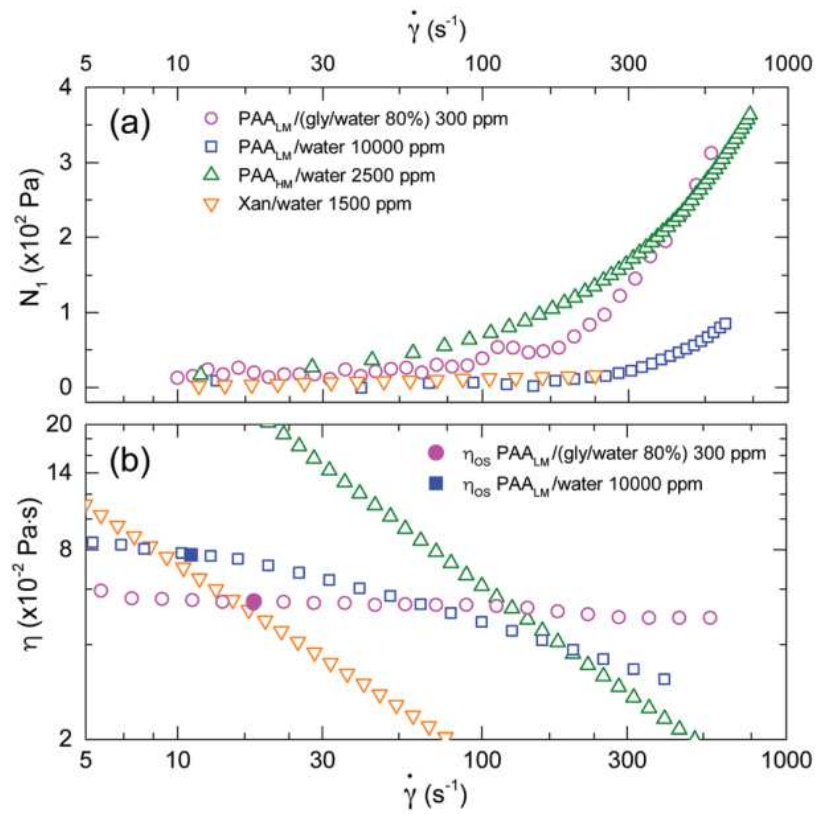


Figura 2.1: caratterizzazione di soluzioni polimeriche, tra cui quella di PAA/acqua 2500 ppm (w/w), in verde, e quella del fluido *di Boger* PAA/(glicerolo/acqua 80%) 300 ppm (w/w), in viola [16].

Oltre a questa sono state utilizzate altre tre soluzioni: una *Newtoniana* di glicerolo in acqua al 70% in peso (con viscosità  $\eta = 23 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$  [29]), una di glicole polietilenico (PEO) in acqua all'1%, e una soluzione *di Boger* composta da PAA a catena più corta ( $M \approx 5 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ) disciolto in una soluzione glicerolo/acqua (80%) con concentrazione di 300 ppm, tutto espresso in peso. Le proprietà reologiche di quest'ultima sono anch'esse mostrate in figura 2.1.

## 2.2 Dimensioni caratteristiche

Sono state osservate per lo più gocce da  $15 \mu\text{l}$ , con diametro della superficie di contatto  $L \approx 3,5 \text{ mm}$ , fino a  $30 \mu\text{l}$ , con  $L \approx 4,5 \text{ mm}$ , anche se in alcune circostanze si è giunti a  $10 \mu\text{l}$  nel piccolo e a  $40 \mu\text{l}$  nel grande. Tenendo presente che la lunghezza capillare, per l'acqua o per la soluzione di PAA, è  $l_c \approx 2,7 \text{ mm}$ , si conclude che il raggio ne è a ridosso:  $L/2 \lesssim l_c$ . L'angolo di contatto di equilibrio sulla LIS con olio siliconico a  $\eta \approx 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  è  $\theta = (108 \pm 1)^\circ$ .

È possibile allora estrarre una stima (solo approssimativa) dello *shear rate* immaginando che nella metà inferiore di una goccia semisferica la velocità vari uniformemente da zero a  $U$ , ottenendo  $\dot{\gamma} \approx \frac{U}{L/4}$ . Lo spettro delle velocità spazia da  $U \approx 0,5 \text{ mm s}^{-1}$  a  $U \approx 100 \text{ mm s}^{-1}$ , giungendo a  $U \approx 300 \text{ mm s}^{-1}$  per alcune misure esplorative. Secondo le stime precedenti per la soluzione di PAA si dovrebbe osservare una viscosità compresa tra  $\eta \approx 2,4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (che peraltro risulta un dato estrapolato) per basse velocità, e  $\eta \approx 0,06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  per alte velocità ( $\eta \approx 0,03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  per misure esplorative). Naturalmente si tenga presente che lo *shear rate* non è uniforme all'interno della goccia, e d'altra parte una dinamica interna di rotolamento potrebbe ridurlo considerevolmente.

## 2.3 Preparazione delle LIS

Per produrre le LIS è stato sfruttato il metodo seguente [30]: un vetrino pulito con acetone viene cosparso di olio siliconico a bassa viscosità  $\eta \approx 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  e scaldato a  $300^\circ\text{C}$  per 15 minuti. L'olio si degrada con il calore, per cui le catene polimeriche vengono probabilmente spezzate, e una parte di esso evapora. Dopo un secondo lavaggio con acetone rimane una pellicola di spessore  $\approx 2 \text{ nm}$  di olio siliconico reticolato. Questo rivestimento offre la rugosità e la porosità desiderate per l'impregnazione e permette di massimizzare la stabilità anche tramite la medesima composizione chimica di lubrificante e substrato.



In seguito il vetrino viene cosparso di olio silconico, in genere più viscoso ( $\eta \approx 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ), e lasciato sgocciolare sotto l'azione della gravità per più di mezz'ora.

## 2.4 Apparato di misura e di acquisizione

L'apparato di misura è costituito dagli strumenti seguenti:

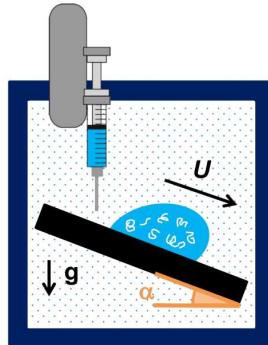
- un supporto per la LIS, con inclinazione regolata al decimo di grado da un dispositivo elettronico;
- un led posto dietro a tale supporto lungo il lato inclinato;
- una videocamera “Phantom v7.3, Vision Research”, con massima frequenza di acquisizione pari a 8000 immagini al secondo (fps), e massima risoluzione 800 x 600 pixel;
- obiettivo macro “Navitar 7000”;
- una micropipetta con range  $2 \div 20 \mu\text{l}$  (*A*) e una più grande, con range  $10 \div 100 \mu\text{l}$  (*B*).

In figura 2.2a è riportato uno schema dell'apparato di misura come viene visto dall'obiettivo della videocamera.

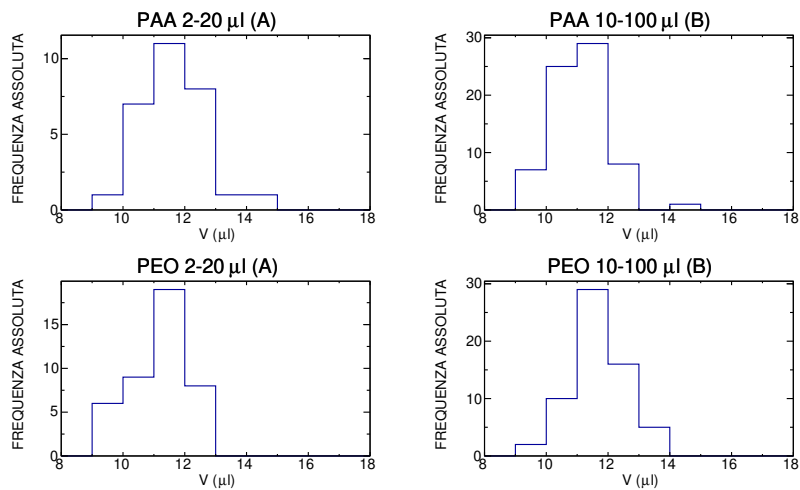
La retroilluminazione della LIS permette di distinguere i bordi della goccia depositata, che appaiono più scuri grazie alla rifrazione della luce sulla superficie del liquido. La netta differenza di luminosità è infatti un parametro che può essere sfruttato con facilità anche da un algoritmo automatico.

Nelle misure effettuate sono stati utilizzati tipicamente tempi di esposizione tra  $100 \mu\text{s}$  e  $500 \mu\text{s}$ . La frequenza di acquisizione è stata regolata in modo tale da ottenere circa  $400 \div 700$  fotogrammi per ogni filmato; il *range* sfruttato va da 20 fps a 2000 fps. Per l'analisi delle lunghezze del moto è necessario eseguire una calibrazione: viene misurata la larghezza in pixel di un oggetto di dimensioni note e con questa calcolato il coefficiente con cui moltiplicare i dati grezzi.

La lunghezza massima retroilluminabile della LIS è circa pari a 5 cm, a causa delle caratteristiche dell'apparato. Tale limitazione naturalmente ha giocato un ruolo nella scelta della soluzione di PAA nella concentrazione sopra riportata, dal momento che questa presenta una dinamica interessante su una scala di lunghezza di circa 8 mm.



(a)



(b)

Figura 2.2: (a) schema dell'apparato di misura visto dall'obiettivo della videocamera [10]. La goccia è depositata sulla LIS inclinata da una pipetta (nel caso in esame manuale); lo schermo LED retrostante serve per l'illuminazione. Particolare cura è adottata per far sì che quando la goccia entra nel campo visivo della videocamera sia già nel regime di velocità limite; quindi la prima porzione della LIS è stata dedicata alla fase di accelerazione. Si verifica in seguito tramite l'interpolazione della legge oraria che la velocità sia effettivamente costante; (b) caratterizzazione della micropipetta con *range* 2 ÷ 20 μl (A) e della micropipetta con *range* 10 ÷ 100 μl (B) con le soluzioni di PEO e di PAA: istogrammi del volume della goccia misurato con una bilancia una volta impostato un il volume nominale a 15 μl.

La deposizione delle gocce è stata effettuata manualmente per mezzo di micropipette. Il limite della procedura manuale è un minore controllo del volume, pertanto si è deciso di effettuare una caratterizzazione delle dimensioni delle gocce prodotte per entrambe le soluzioni polimeriche utilizzate. In figura 2.2b sono mostrati gli istogrammi della distribuzione del volume effettivo di gocce misurato con una bilancia<sup>1</sup>. La distribuzione è approssimativamente gaussiana per tutte le misure, con una deviazione standard tra 0,8  $\mu\text{l}$  (in particolare per la pipetta ( $B$ ) con PAA) e 1  $\mu\text{l}$ . Nella lettura della scala graduata il volume è sistematicamente sovrastimato a causa del liquido che fuoriesce accidentalmente sollevando la pipetta dopo il prelievo e di quello che rimane nel puntale dopo la deposizione della goccia. Avendo identificato le precedenti come cause dell'errore sistematico si può supporre che esso non dipenda in modo sostanziale dal volume impostato. Perciò si è deciso di utilizzare sempre un volume nominale 3  $\mu\text{l}$  più grande di quanto annotato, procedura convalidata da brevi misure di prova. La scelta della pipetta ( $B$ ) per le gocce di soluzioni polimeriche è stata dettata dal vantaggio offerto da un puntale più largo, che limita lo *shear rate* e dunque la formazione di bolle durante la deposizione. La difficoltà di evitare la formazione di bolle ha costituito un ulteriore punto a sfavore della soluzione di PEO (1%).

## 2.5 Analisi dei dati

Il dato fondamentale da ricavare per questa tesi è la posizione del punto di contatto anteriore e di quello posteriore in funzione del tempo. Per estrarlo dai filmati è stato utilizzato un programma in Labview, di cui è riportata una porzione della finestra principale in figura 2.3. Dopo aver ruotato l'immagine in modo da vedere il piano di scivolamento in orizzontale, l'algoritmo individua i due bordi della goccia grazie al forte gradiente di luminosità, ed esegue interpolazioni polinomiali degli stessi; tutto in una ristretta area dell'immagine – più bassa della goccia stessa – appena sopra il piano, precedentemente contrassegnata manualmente dal rettangolo verde (visibile anche in figura 2.3). Il limite inferiore dell'interpolazione di ciascun bordo, anteriore e posteriore, che dovrebbe situarsi all'incirca a livello del piano, è identificato come il punto di contatto di interesse. La sua posizione orizzontale, in pixel, è trascritta nel file di output in corrispondenza del numero del fotogramma. In seguito, per

---

<sup>1</sup>la densità della soluzione è  $\rho = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$  [31]

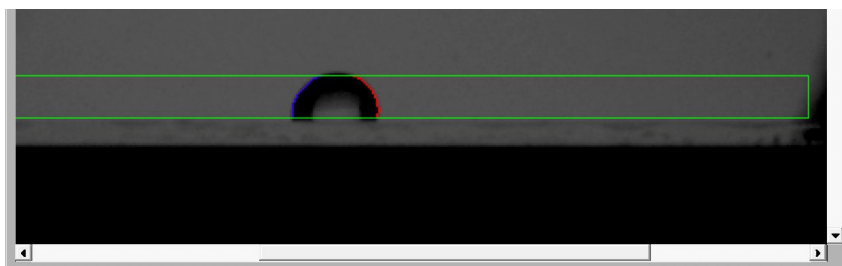


Figura 2.3: porzione della schermata principale del programma di analisi in Labview. È presente una goccia con  $V = 15 \mu\text{l}$  sulla LIS. In blu e in rosso sono visibili le interpolazioni con un polinomio di terzo grado dei bordi anteriore e posteriore. Sono stati omessi i comandi per il controllo di parametri come per esempio luminosità, contrasto, rotazione o lunghezza minima del bordo da interpolare. La necessità di avere un bordo ragionevolmente lungo per effettuare un'interpolazione sensata, data la risoluzione finita della videocamera, pone un ulteriore limite all'ampiezza dello spazio osservabile.

mezzo della calibrazione, e conoscendo il *rate* di acquisizione, ci si riporta a grandezze convenzionali come mm e s.

Per l'analisi delle oscillazioni come quelle mostrate in figura 3.2 è stato utilizzato un algoritmo che riconoscesse automaticamente i massimi locali. Il punto di massimo viene ritenuto valido se ha attorno a sé un numero fissato di dati con valore minore da entrambe le parti. In seguito viene eseguita un'interpolazione parabolica in corrispondenza del massimo per migliorare la precisione sulla posizione dello stesso. Tutti i grafici delle interpolazioni automatiche sono stati in seguito controllati. Alcuni dei essi, non riusciti, sono stati scartati, o in alternativa rifatti dopo un aggiustamento dei parametri.

Il periodo di oscillazione è stato ricavato dalla media della distanza tra minimi e massimi adiacenti. Come errore è stata utilizzata la deviazione standard divisa per  $\sqrt{N}$ , dove  $N$  è il numero di semiperiodi mediati per una singola goccia. Il procedimento di calcolo della fase, almeno nella sua struttura più semplice, è simile: vengono individuati i due massimi o i due minimi più vicini nell'oscillazione del punto posteriore e del punto anteriore, e la loro distanza temporale viene rapportata al periodo. Quando lo sfasamento raggiunge valori più grandi, come  $\pi$ , è necessario sapere a priori che fase ci si aspetta di trovare, e i massimi (o i minimi) individuati dovranno avere distanza più vicina possibile a quella attesa o a quella attesa più (o meno) un periodo. La stima trovata è dunque considerata attendibile se ha un errore piccolo rispetto a  $\pi$ , altrimenti il calcolo potrebbe aver subito l'influenza di un'ipotesi sbagliata.

Questo è uno dei motivi che ha portato a troncare il grafico in figura 3.5 alla velocità  $U \approx 300 \text{ mms}^{-1}$ . L'errore sulla fase è stato calcolato di nuovo come la deviazione standard dei valori relativi ad una singola goccia divisa per  $\sqrt{N}$ , dove N è il numero di valori della fase mediati.

# Capitolo 3

## Risultati

Le prime misure effettuate riguardano la velocità di scivolamento in funzione dell'inclinazione. Per quanto spiegato in precedenza è difficile riconoscere quale regime dissipativo sia prevalente, anche per l'effetto *shear thinning* e l'esistenza di dissipazione dovuta all'elasticità [15]. Di conseguenza non è possibile descrivere in modo semplice, con un'unica legge, la relazione tra le grandezze visualizzate. In figura 3.1 sono mostrate le velocità  $U$  in funzione del seno dell'angolo  $\alpha$  tra il piano e l'orizzontale per gocce di soluzioni varie. Le misure con acqua sono state eseguite in origine per verificare la riproducibilità delle LIS confrontando tre di esse. La verifica ha avuto esito positivo, e i dati sono stati utilizzati in seguito come riferimento per lo studio delle soluzioni viscoelastiche.

In seguito è stata focalizzata l'attenzione sull'oscillazione peculiare manifestata dalle gocce di PAA/acqua durante il loro moto. Come si può osservare in figura 3.2 i due punti di contatto non hanno velocità istantanea costante nel tempo, bensì oscillante. Perciò, eseguendo un'interpolazione lineare della legge oraria e visualizzando la differenza tra la posizione istantanea e la retta interpolante si ottiene una funzione riconducibile ad un'oscillazione sinusoidale, se si trascura il rumore presente, generalmente non piccolo rispetto al fenomeno osservato. L'ampiezza di queste oscillazioni può essere quantificata con  $\Delta x_{max} \approx 0,2 \text{ mm} \approx 0,06 L$ , dove  $L$  è il diametro della goccia nel caso il volume sia  $15 \mu\text{l}$ .

Per caratterizzare le oscillazioni, e ricavare alcuni indizi sulla loro possibile origine, è stata analizzata la dipendenza di periodo e sfasamento relativi ai due punti di contatto da parametri quali la velocità di scivolamento e il volume.

Come si può osservare dal grafico riportato in figura 3.3, il periodo di oscil-

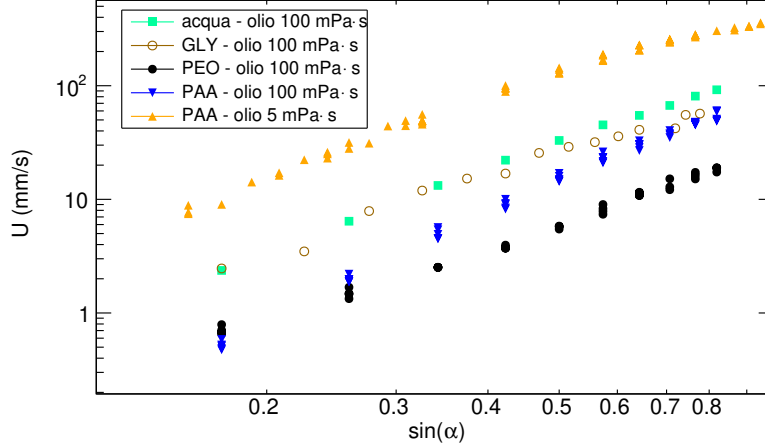
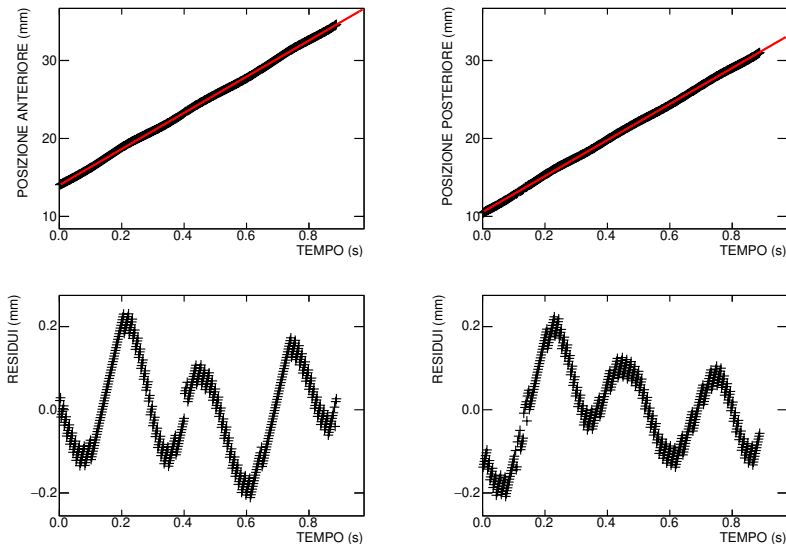


Figura 3.1: velocità di scivolamento in funzione del seno dell'angolo di inclinazione per acqua (media di 11 misure), PAA/acqua 2500ppm, PEO/acqua 1%, e glicerolo/acqua 70%. La viscosità dell'olio siliconico con cui è impregnata la LIS è indicato nella legenda. Il volume di tutte le gocce è  $V = 15 \mu\text{l}$ .

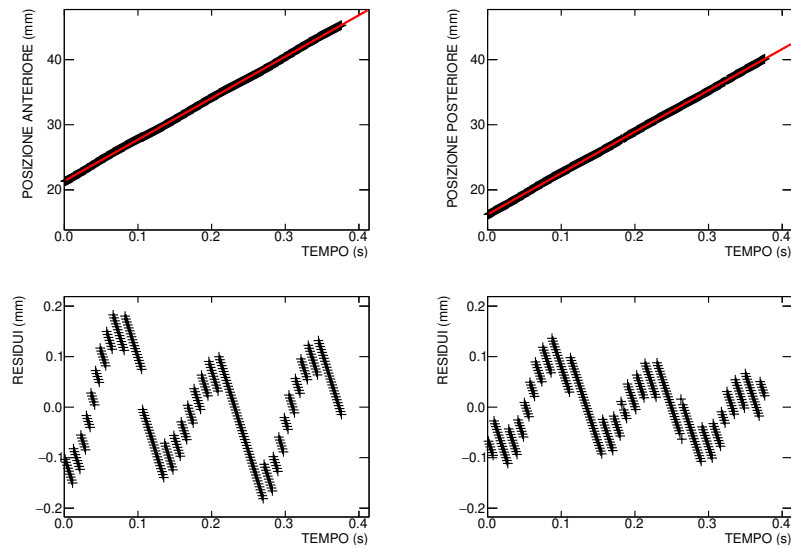
lazione  $T$  è proporzionale al reciproco della velocità di scivolamento  $U$ . La costante di proporzionalità  $\lambda = UT$  è pari allo spazio percorso dalla goccia in un periodo. Si nota inoltre, dalla stessa figura 3.3, che la lunghezza caratteristica  $\lambda$  non dipende in alcun modo, nel limite dell'errore sperimentale, dalla viscosità dell'olio siliconico con cui è impregnata la LIS. Pertanto si può escludere con buona probabilità che il film di lubrificante sia all'origine della dinamica oscillatoria.

Per modificare la lunghezza caratteristica  $\lambda$  è necessario modificare il volume della goccia. Osservando gocce di volume compreso tra  $10 \mu\text{l}$  e  $40 \mu\text{l}$  si ottiene il grafico in figura 3.4. Nonostante si possa affermare con certezza che  $\lambda$  dipende dal volume, non è possibile riconoscere una funzione che rappresenti al meglio l'andamento dei dati, a causa dell'errore sperimentale. È stato fatto un tentativo di interpolazione con la funzione  $\lambda = c\sqrt[3]{V}$ , per vedere se approssimasse particolarmente bene i risultati sperimentali, ma con esito negativo.

La seconda caratterizzazione svolta riguarda lo sfasamento delle oscillazioni tra il punto di contatto anteriore e il punto di contatto posteriore. Questo mostra infatti una dipendenza lineare dalla velocità, almeno fino a  $U \approx 200 \text{ mm s}^{-1}$  (cfr. figura 3.5). Oltre tale velocità si osserva una saturazione della



(a)  $V = 15 \mu\text{l}$ ,  $\alpha = 35^\circ$



(b)  $V = 40 \mu\text{l}$ ,  $\alpha = 30^\circ$

Figura 3.2: esempio di oscillazioni (PAA/acqua 2500 ppm, LIS impregnata con olio silconico a  $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ): i grafici superiori mostrano le leggi orarie dei punti di contatto anteriore e posteriore e l'interpolazione lineare effettuata; sotto di essi sono riportati i residui dalla retta interpolante. Il fenomeno è stato osservato su una larga maggioranza delle misure effettuate.



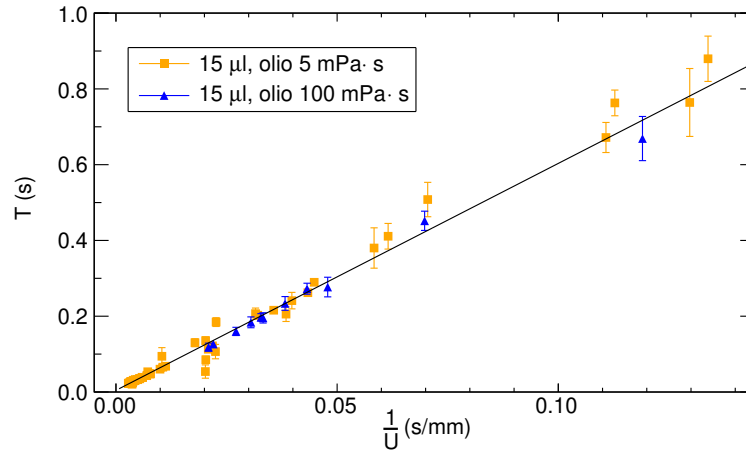


Figura 3.3: dipendenza del periodo di oscillazione  $T$  dal reciproco della velocità di scivolamento  $U$ , per gocce di volume  $V = 15 \mu\text{l}$ .

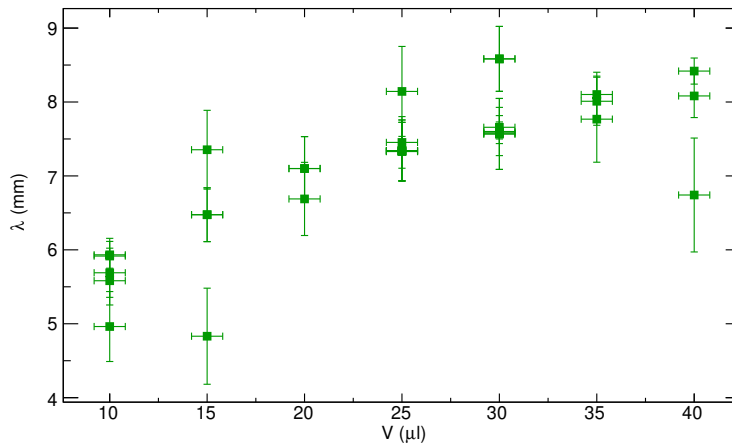


Figura 3.4: dipendenza della lunghezza caratteristica  $\lambda = UT$  dal volume  $V$  della goccia (LIS impregnata con olio silconico a  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , inclinazione  $\alpha = 30^\circ$ ).

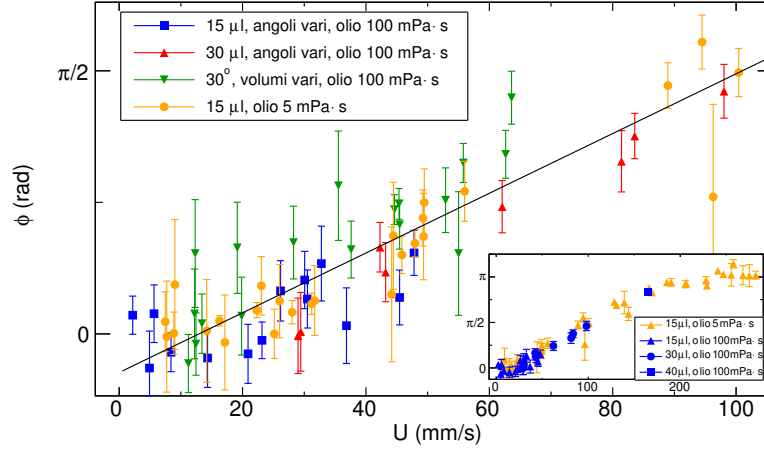


Figura 3.5: dipendenza della fase  $\phi$  dalla velocità di scivolamento  $U$ .  $\phi$  è definita come il ritardo in fase dell'oscillazione posteriore rispetto a quella anteriore.

fase, che si assesta sul valore di  $\pi$ . In altre parole, per  $U \gtrsim 200 \text{ mm s}^{-1}$  le due oscillazioni sono in controfase.

Due ulteriori osservazioni possono essere ricavate dal grafico in figura 3.5: lo sfasamento non ha alcuna dipendenza dalla viscosità dell'olio lubrificante, consistentemente con l'ipotesi secondo cui questo non è all'origine del fenomeno oscillatorio; lo sfasamento non dipende neanche dal volume della goccia, quindi dalla sua lunghezza media.

Vi è infine un punto che merita di essere approfondito: per velocità di scivolamento relativamente basse i due punti di contatto sembrano oscillare quasi in fase, come si osserva bene in figura 3.2a. Ciò porterebbe a supporre l'esistenza di un'oscillazione opposta del corpo superiore della goccia, in modo da preservare il moto rettilineo uniforme del centro di massa. Questo sarebbe consistente con l'ipotesi di una forza di attrito costante. Si è tentato dunque di verificare la supposizione misurando lo sfasamento dell'oscillazione del punto anteriore a metà dell'altezza della goccia rispetto a quella del punto di contatto anteriore, esclusivamente per velocità basse ( $U < 50 \text{ mm s}^{-1}$ ). Tuttavia, nel limite dell'errore sperimentale, questi oscillano in fase. Anche osservando i filmati si distingue chiaramente il comportamento delle gocce in scivolamento ad alta velocità, per cui si registrano visibili deformazioni delle stesse, dal comportamento a basse velocità, per cui la goccia sembra in prima

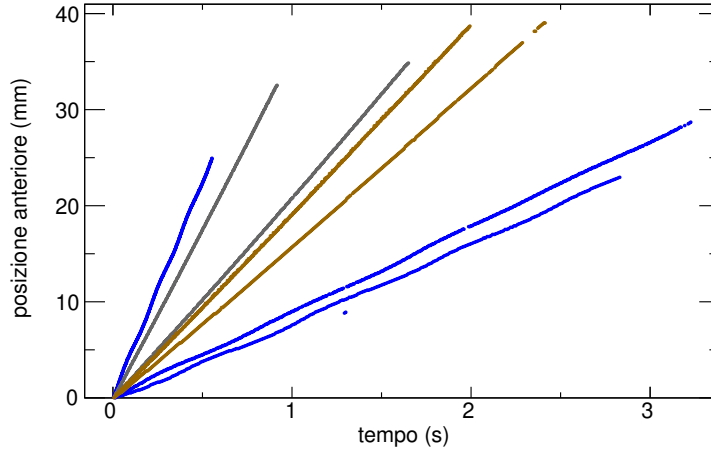


Figura 3.6: esempi di leggi orarie del punto di contatto anteriore per la soluzione di PAA/acqua 2500 ppm in blu, per la soluzione *di Boger* (PAA/(glicerolo/acqua 80%) 300 ppm) in grigio, e per la soluzione *Newtoniana* (glicerolo/acqua 70%) in marrone. Le uniche curve che mostrano rilevanti oscillazioni sinusoidali di velocità sono quelle relative al PAA.

approssimazione un oggetto rigido.

Al fine di isolare i fattori responsabili della peculiare dinamica osservata, sono state eseguite misure analoghe alle precedenti con fluidi *Newtoniani* (acqua e soluzione di glicerolo in acqua al 70%), con un fluido *di Boger* (soluzione PAA/(glicerolo/acqua 80%) 300 ppm), e con un fluido viscoelastico diverso (soluzione di PEO in acqua all'1%). Nel caso del glicerolo e dell'acqua non si osservano oscillazioni regolari dei residui; se ci fossero dovrebbero avere un'ampiezza  $\Delta x_{max}$  almeno 10 volte inferiore rispetto al 6% di  $L$  trovato in figura 3.2, oppure una lunghezza caratteristica  $\lambda$  superiore a 8 cm. Le prove con il fluido *di Boger* conducono a conclusioni identiche (cfr. figura 3.6). Al contrario è possibile che la soluzione di PEO mostri oscillazioni con lunghezza caratteristica  $\lambda \approx 2$  cm, circa 3 volte quella del PAA, ma non è stata perseguita una raccolta dati sufficientemente ampia a causa dei problemi riscontrati nella deposizione della goccia (formazione di bolle), e delle dimensioni limitate dell'apparato.

È poco probabile che le oscillazioni osservate siano dovute all'eccitazione di modi normali della goccia, perché la frequenza mostra una dipendenza sostanziale dalla velocità di scivolamento: ciò che sembra essere proprio della goccia è piuttosto la lunghezza caratteristica  $\lambda$ . Tuttavia, per completezza,

sono state misurate le prime 5 frequenze di risonanza della goccia, riportate in figura 3.7c. L'apparato è costituito da uno *shaker* elettromagnetico alimentato da un generatore di funzioni sinusoidali, sulla quale è montata la LIS, e dalla stessa videocamera utilizzata per le misure precedenti, con obiettivo telecentrico e con tempi di esposizione molto lunghi per osservare “l'alone” dell'oscillazione. Le frequenze di risonanza sono state identificate eseguendo una scansione in frequenza e scegliendo le immagini nelle quali la risposta della goccia è maggiore in ampiezza. La prima risonanza si attesta oltre i 20 Hz, quindi non spiega la gamma di oscillazioni, aventi una frequenza  $f \leq 10$  Hz, osservate durante lo scivolamento per velocità  $U < 100 \text{ mm s}^{-1}$ .

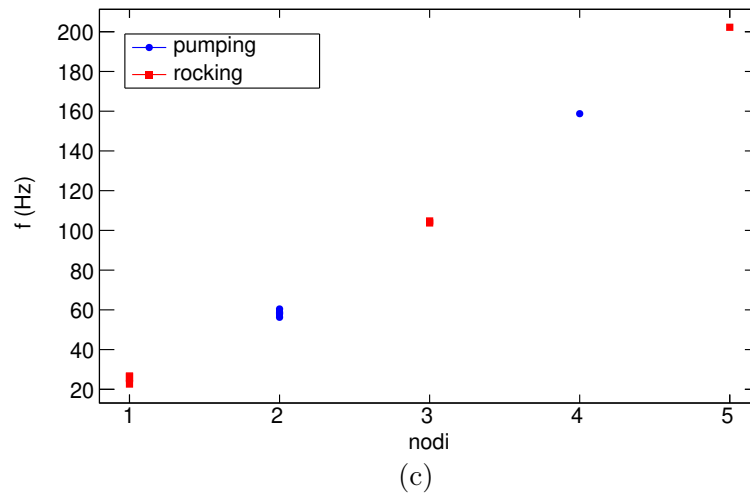
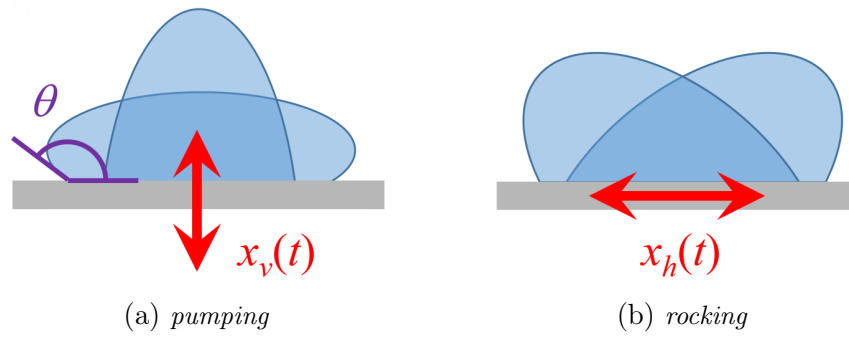


Figura 3.7: (a)-(b) rappresentazione schematica dell'esperimento di eccitazione dei modi normali tramite vibrazioni della LIS su cui è depositata la goccia [13]; (c) prime 5 frequenze di risonanza, classificate in base al numero di nodi visibili sul profilo della goccia; i *pumping modes* (a) sono le risonanze ottenute con oscillazione forzante sinusoidale verticale ( $x_v(t)$ ), i *rocking modes* (b) quelle con oscillazione forzante sinusoidale orizzontale ( $x_h(t)$ ).

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato il moto di gocce di un liquido viscoelastico (soluzione acquosa di PAA) su superfici impregnate di lubrificante. Pur essendo la superficie omogenea, sono state inaspettatamente osservate delle oscillazioni nel moto di gocce. Più precisamente, i punti di contatto frontale e posteriore mostrano delle oscillazioni sinusoidali di velocità che dipendono dalla velocità di discesa e dal volume della goccia. Inoltre, le oscillazioni sono talvolta sfasate e lo sfasamento dipende dalla stessa velocità di discesa. Misure ripetute con liquidi newtoniani di viscosità comparabile non mostrano tali oscillazioni. Ciò suggerisce che le oscillazioni siano legate alla natura viscoelastica delle soluzioni di PAA.

Un limite delle misure svolte è l'utilizzo di una sola soluzione (PAA/acqua 2500 ppm). Questo da una parte è dovuto alle difficoltà riscontrate nell'utilizzo di altre soluzioni (PEO/acqua 1%), ovvero la formazione di bolle durante la deposizione e le dimensioni limitate di vetrino e LED di retroilluminazione, non sufficienti per una buona osservazione del moto; dall'altra parte è dovuto all'esito negativo delle misure con il fluido *di Boger*, che, nei limiti dell'errore sperimentale, non partecipa al moto ricercato.

Come prosecuzione del lavoro sarebbe interessante ampliare la gamma di misure sperimentali variando la concentrazione o la tipologia di polimero e caratterizzando la reologia delle soluzioni così ottenute, in modo da studiare la dipendenza delle oscillazioni da viscosità ed elasticità. È opportuno inoltre verificare la persistenza delle oscillazioni con un substrato chimicamente diverso ed eventualmente analizzarne le differenze; una possibilità è data dall'utilizzo di LIS fluorurate anziché siliciche. L'esecuzione di simulazioni numeriche potrebbe infine far luce sul meccanismo all'origine della dinamica osservata.

# Bibliografia

- [1] M. Zhao et al. Geometrical control of dissipation during the spreading of liquids on soft solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(8):1748–1753, febbraio 2018.
- [2] D. Ferri. Reologia dei polimeri: quanto può aiutare l'industria? *Bollettino Panta Rei, contributo scientifico*, 15(5):20–29, giugno 2016.
- [3] H. Reza Khatami and Brendan C. O'Kelly. Improving mechanical properties of sand using biopolymers. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 139(8):1402–1406, agosto 2013.
- [4] I. Chang et al. Soil treatment using microbial biopolymers for anti-desertification purposes. *Geoderma*, 253-254:39–47, aprile 2015.
- [5] Lichao Gao and Thomas J. McCarthy. Contact angle hysteresis explained. *Langmuir*, 22(14):6234–6237, aprile 2006.
- [6] A. K. Das and Prasanta K. Das. Simulation of drop movement over an inclined surface using smoothed particle hydrodynamics. *Langmuir*, 25(19):11459–11466, ottobre 2009.
- [7] A. Carlson et al. Contact line dissipation in short-time dynamic wetting. *Europhysics Letters*, 97(4):44004 e segg., febbraio 2012.
- [8] T. Podgorski et al. Corners, cusps, and pearls in running drops. *Physical Review Letters*, 87:036102 e segg., agosto 2001.
- [9] M. Sbragaglia et al. Sliding drops across alternating hydrophobic and hydrophilic stripes. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 89:012406 e segg., gennaio 2014.

- [10] S. Varagnolo. *Study and control of drop motion on inclined surfaces*. Tesi di dottorato, Università degli studi di Padova, 2016.
- [11] A. Keiser et al. Drop friction on liquid-infused materials. *Soft Matter*, 13(39):6981–6989, settembre 2017.
- [12] M. Roché et al. Nonlinear force balance at moving contact lines. *Hyper Articles en Ligne*, aprile 2019.
- [13] P. Sartori. *The Role of Interfaces in Microfluidic Systems: Oscillating Sessile Droplets and Confined Bacterial Suspensions*. Tesi di dottorato, Università degli studi di Padova, 2013.
- [14] H. Xu et al. Sliding viscoelastic drops on slippery surfaces. *Applied Physics Letters*, 108(24):241602 e segg., giugno 2016.
- [15] S. Varagnolo et al. Sliding droplets of xanthan solutions: A joint experimental and numerical study. *European Physics Journal*, 38(126), settembre 2015.
- [16] S. Varagnolo et al. Stretching of viscoelastic drops in steady sliding. *Soft Matter*, 13(17):3116–3124, marzo 2017.
- [17] C. Guidolin. *Misure di scivolamento di gocce di gel polimerici su superfici chimicamente omogenee*. Tesi di laurea triennale, Università degli studi di Padova, 2016.
- [18] S. R. Annapragada et al. Prediction of droplet dynamics on an incline. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(5):1466–1474, febbraio 2012.
- [19] M. Sakai et al. Direct observation of internal fluidity in a water droplet during sliding on hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 22(11):4906–4909, marzo 2016.
- [20] S. Suzuki et al. Slipping and rolling ratio of sliding acceleration for a water droplet sliding on fluoroalkylsilane coatings of different roughness. *Chemistry letters*, 37:58–59, gennaio 2008.
- [21] S. F. Edwards et al. Dynamic mechanical response of polymer networks. *Journal of Chemical Physics*, 113(13):5531–5538, ottobre 2000.



- [22] J. D. Ferry. Viscoelastic properties of polymer solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 41:53–62, luglio 1948.
- [23] S. M. Freeman and K. Weissenberg. Some new rheological phenomena and their significance for the constitution of materials. *Nature*, 162:320–323, gennaio 1948.
- [24] A.J. Franck. Normal stresses in shear flow. *TAinstruments Internal Reports*, report No. AN007, gennaio 2014.
- [25] H. Y. Gan and Y. C. Lam. Viscoelasticity. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, pages 1–12, giugno 2014.
- [26] C. W. Macosko. *Rheology: Principles, Measurement and Applications*. VCH Publishers, New York, 1994.
- [27] G. Mistura and M. Pierno. Drop mobility on chemically heterogeneous and lubricant-impregnated surfaces. *Advances in Physics: X*, 2(3):591–607, giugno 2017.
- [28] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Europhysics Letters*, 2(7):457–460, luglio 2003.
- [29] AA. VV. *Physical properties of glycerine and its solutions*. Glycerine Producers Association, 1963.
- [30] A. Eifert et al. Simple fabrication of robust water-repellent surfaces with low contact-angle hysteresis based on impregnation. *Advanced materials interfaces*, 1(3):1300138 e segg., giugno 2014.
- [31] G. Cogo. *Moto di gocce di liquidi non-Newtoniani indotto da vibrazioni verticali*. Tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, 2016.