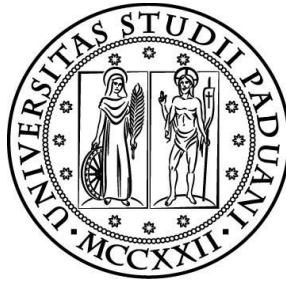


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA

DEVIAZIONE DI GOCCE D'ACQUA SU
SUPERFICI CHIMICAMENTE
STRUTTURATE

Relatore: Prof. Giampaolo Mistura
Correlatore: Dott. Matteo Pierno

Laureando: Luca Perlini

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Indice

Introduzione	v
1 Statica e dinamica di gocce su superfici aperte	1
1.1 Statica di una goccia su superfici orizzontali ideali	1
1.2 Statica di una goccia su superfici orizzontali reali	2
1.3 Dinamica di una goccia su un piano inclinato	3
1.3.1 Gocce su superfici super-idrofobiche	5
1.3.2 Gocce su superfici con bagnabilità intermedia	7
1.3.3 Scivolamento di gocce attraverso uno scalino chimico	8
2 Fabbricazione e caratterizzazione dei campioni	11
2.1 Materiali utilizzati	11
2.2 Deposizione chimica in fase vapore	12
2.2.1 Strategie di silanizzazione	13
2.3 Caratterizzazione dei campioni	18
3 Risultati sperimentali	21
3.1 Descrizione apparato strumentale	21
3.2 Scelta delle condizioni sperimentali	22
3.3 Procedura e risultati	23
Conclusioni	29
Bibliografia	31

Introduzione

La microfluidica [1] si occupa del controllo e del trasporto di piccole quantità di fluidi (tra 10^{-9} e 10^{-18} litri), nonché della progettazione di dispositivi che rendano possibili tali operazioni. I liquidi hanno, a queste scale, comportamenti peculiari, ben diversi da quelli che si incontrano alle scale macroscopiche: in quest'ultimo caso, le forze gravitazionali determinano per la maggior parte il moto del fluido; al contrario, a scale micro e nanometriche, sono le forze interfacciali ad essere dominanti. I flussi, inoltre, sono laminari: gli effetti viscosi dominano sugli effetti inerziali.

Si tratta in effetti di un insieme di scienza e tecnologia che ha iniziato ad essere sviluppato alla fine degli anni '90, e che ha incontrato nel seguito notevole diffusione in svariati ambiti della ricerca, sino alla realizzazione di veri laboratori chimici miniaturizzati (*lab-on-a-chip*).

Ad oggi, la microfluidica non ha raggiunto un livello di sviluppo tale da imporsi sul mercato di consumo: uno dei motivi principali di tale ritardo è che tale disciplina è stata sfruttata sinora più per questioni di ambito accademico (come la dimostrazione di principi fisici), che per risolvere problemi in modo efficiente.

Cionondimeno, gli sviluppi in questo settore si sono moltiplicati negli ultimi anni, proprio in seguito alla presa di coscienza delle sue enormi potenzialità. I vantaggi che la miniaturizzazione di sistemi fluidici offre sono numerosi: trasportabilità, compattezza, brevi tempi di risposta e sprechi ridotti. Anche i campi di applicazione di tali tecnologie spaziano in numerosi ambiti: sistemi ottici, biologia cellulare, analisi chimica e medica, per citarne alcuni. Alcuni utilizzi pratici sono poi già stati introdotti sul mercato, in particolar modo nell'ambito della pulizia di superfici.

Si tratta in ogni caso di un settore in forte espansione, con enormi margini di sviluppo e che offre numerosi spunti per la ricerca.

La branca a cui l'interesse scientifico si è sinora meno dedicato è la microfluidica aperta, ovvero quella che studia il comportamento di gocce di liquido poste su superfici solide. Essa si differenzia dalla microfluidica chiusa, in cui si ha a che fare con fluidi che scorrono in microcanali.

Caratteristica base della microfluidica aperta è la presenza di due interfacce: una fra la goccia e il substrato che funge da sostegno (liquido/solido) e una con la fase gassosa circostante, generalmente aria (liquido/gas). L'obiettivo degli studi condotti in questo settore potrebbe essere riassunto nel controllo del moto della goccia su substrati di diversa natura; controllo che può essere attivo o passivo. Un controllo attivo si distingue per la possibilità di agire sulla goccia *mentre* questa si muove sul substrato, modificando contemporaneamente alcune proprietà di quest'ultimo. Si è cercato di sfruttare, ad esempio, il moto vibrazionale verticale di un piano inclinato per direzionare la goccia lungo di esso [2]; oppure, con l'*elettrowetting*, la regolazione del potenziale elettrico applicato a superfici conduttive all'interno del substrato consente di confinare o, addirittura, guidare la goccia [3]. Un controllo passivo, invece, consiste nel fornire il substrato di una struttura fisico-chimica particolare, e poi lasciare che la goccia, depositata sopra di esso con

date condizioni iniziali, si muova di conseguenza, senza intervento alcuno dello sperimentatore. Il moto su una superficie così strutturata è determinato dalle proprietà di bagnabilità dei materiali che lo compongono e dalla forma delle microstrutture.

Oggetto di questa tesi è proprio lo studio di come la forma di una superficie chimicamente strutturata influenzi il moto. Ci si concentrerà sullo sviluppo di tecniche litografiche volte alla realizzazione di una superficie che presenti:

- una regione idrofila, il più omogenea possibile, che occupi circa metà del substrato;
- una regione idrofoba, altrettanto omogenea, che occupi l'altra metà;
- un'interfaccia tra le due zone il più possibile regolare e rettilinea.

Dopodiché, si andrà a studiare il comportamento di gocce d'acqua depositate su tale superficie, in particolare il loro comportamento nell'approssimarsi all'interfaccia, al variare delle condizioni iniziali (volume della goccia, inclinazione del campione rispetto all'orizzontale, inclinazione dell'interfaccia, etc).

La tesi è strutturata come segue:

- Capitolo 1: contiene una rassegna teorica del comportamento, statico e dinamico, di gocce su superfici ideali e reali;
- Capitolo 2: descrive le tecniche di microfabbricazione utilizzate per la realizzazione del substrato, analizzando nel dettaglio i problemi incontrati con ogni tecnica e descrivendone le varie fasi;
- Capitolo 3: presenta gli apparati sperimentali utilizzati e i risultati ottenuti dalle misure effettuate.

Capitolo 1

Statica e dinamica di gocce su superfici aperte

In questo capitolo verranno illustrati i risultati teorici e sperimentali sino ad ora ottenuti per descrivere la statica ed il moto di una goccia depositata su un substrato. Si partirà dai concetti base di bagnabilità, linea tripla e angolo di contatto, per poi descrivere come la dinamica di una goccia sia influenzata da molteplici parametri, relativi alla goccia stessa, alla natura della superficie, e all'inclinazione di quest'ultima rispetto alla forza di gravità.

Nell'ultima parte del capitolo verrà descritto lo sfondo teorico della situazione alla base del presente lavoro: una goccia che si approssima ad uno "scalino" chimico.

1.1 Statica di una goccia su superfici orizzontali ideali

Alla base della descrizione della statica di una goccia su una superficie orizzontale ideale (ovvero priva di qualsivoglia rugosità) c'è il concetto di bagnabilità: esso descrive come la goccia di liquido, la superficie e il gas circostante interagiscano tra loro, fino a raggiungere una situazione di equilibrio. Situazione che dunque è il risultato dell'interazione di tre fasi: liquida, solida e gassosa. La linea di contatto che separa tali fasi e delimita la porzione di superficie occupata dalla goccia è detta linea tripla [4].

Un parametro adatto a descrivere la bagnabilità di una superficie è l'angolo di contatto statico ϑ_s , ovvero l'angolo che la goccia forma con la superficie sottostante (vedi Figura 1.1). Esso può essere espresso in funzione delle tensioni superficiali relative alle interfacce liquido/solido γ_{LS} , solido/gas γ_{SV} e liquido/gas γ_{LV} (d'ora in poi detta semplicemente γ) mediante l'equazione di Young-Dupré

$$\cos \vartheta_s = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma} \quad (1)$$

Tale equazione mostra che per una superficie ideale l'angolo di contatto è univocamente determinato, e risulta nient'altro che dal bilanciamento delle forze agenti sulla linea tripla. Può essere ricavata teoricamente basandosi su ragionamenti puramente termodinamici [5].

Per un angolo di contatto statico pari a 180° , l'interazione tra le molecole di liquido domina su quella tra le liquido e solido. Avviene l'opposto per un angolo di contatto pari a zero.

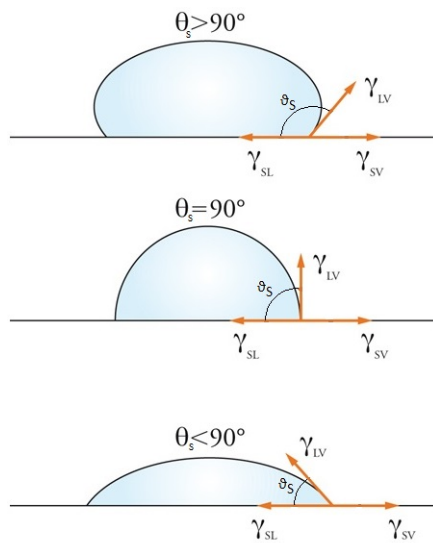


Figura 1.1: Angolo di contatto statico e tensioni superficiali

E' uso classificare i vari tipi di superficie in base alla loro bagnabilità. Una superficie si dirà:

- idrofila, se $\vartheta_s \leq 90^\circ$;
- idrofoba, se $90^\circ < \vartheta_s \leq 150^\circ$;
- super-idrofoba, se $150^\circ < \vartheta_s$.

1.2 Statica di una goccia su superfici orizzontali reali

Una superficie reale è ben lungi dall'essere perfettamente liscia e omogenea. Presenta sempre irregolarità e difetti che, di fatto, fanno sì che la situazione di equilibrio di una goccia non sia univocamente determinata. Per una stessa superficie, coesisteranno anzi numerosi valori di angolo di contatto, il maggiore e il minore dei quali sono detti, rispettivamente, angolo di contatto di avanzamento ϑ_A e di ritiro ϑ_R . La differenza $\vartheta_A - \vartheta_R$ è detta isteresi dell'angolo di contatto, $\Delta\vartheta$: ogni superficie reale presenta un'isteresi dell'angolo di contatto maggiore di zero.

Resta comunque vero che la goccia presenterà un angolo di contatto di equilibrio, detto ora angolo di contatto apparente ϑ^* , tale da fornire il minimo dell'energia libera superficiale [5].

Esistono due modelli fondamentali in grado di dare una stima dell'angolo di contatto apparente: il modello di Wenzel e il modello di Cassie-Baxter.

Il modello Wenzel descrive la goccia di liquido come in contatto con tutti i punti della superficie sottostante (vedi Figura 1.2). E' utile definire la rugosità f del substrato come il rapporto tra la reale superficie di contatto con il liquido e la sua proiezione sul piano orizzontale; risulta chiaro che $f \geq 1$, e che l'uguaglianza descrive una superficie ideale.

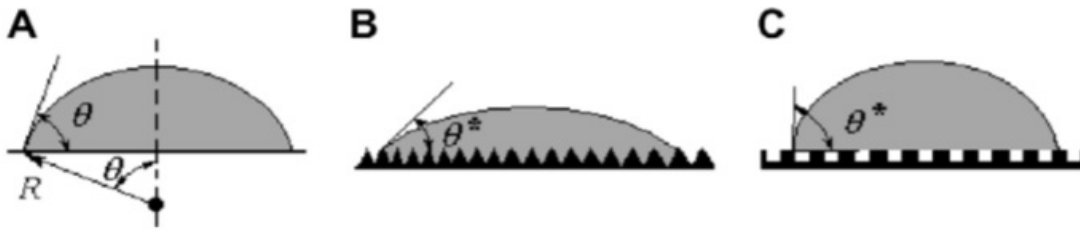


Figura 1.2: A – goccia su superficie idealmente liscia; B – goccia su superficie reale (Wenzel); C – goccia su superficie reale (Cassie-Baxter).

L'angolo di contatto apparente sarà dato, in questo contesto, dall'equazione di Wenzel

$$\cos \vartheta^* = f \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{LS})}{\gamma} = f \cos \vartheta_s \quad (2)$$

dove ϑ_s è l'angolo di contatto statico ricavato per una superficie ideale tramite la (1).

Il modello di Cassie-Baxter, invece, si presta alla descrizione di superfici piane ma eterogenee, ovvero composte di n tipi di materiali diversi, distribuiti in modo casuale sotto la goccia. Ogni materiale sarà presente sul substrato in una certa frazione Φ_i (sicché $\Phi_1 + \dots + \Phi_n = 1$), e sarà caratterizzato dalle tensioni superficiali $\gamma_{i,LS}$ e $\gamma_{i,SV}$. Allora, secondo l'equazione di Cassie-Baxter, l'angolo di contatto apparente ϑ^* sarà dato da

$$\cos \vartheta^* = \frac{\sum_1^n \Phi_i (\gamma_{i,SV} - \gamma_{i,LS})}{\gamma} = \sum_1^n \Phi_i \cos \vartheta_{s,i} \quad (3)$$

Questo modello descrive un caso di particolare interesse, ovvero quello in cui dell'aria rimane intrappolata sotto una goccia, posta su una superficie approssimativamente omogenea (vedi Figura 1.2). In tal caso, se la frazione di aria rispetto al substrato intrappolata sotto la goccia è $1 - \Phi$, si ha che $\gamma_{2,SV} = 0$, $\gamma_{2,LS} = \gamma$, da cui

$$\cos \vartheta^* = \Phi \cos \vartheta_s - (1 - \Phi) \quad (4)$$

dove ϑ_s è l'angolo di Young sulla superficie pensata come ideale.

1.3 Dinamica di una goccia su un piano inclinato

Se il piano dove è stata depositata una goccia viene gradualmente inclinato rispetto all'orizzontale, la componente della forza di gravità lungo il declivio aumenta con l'angolo di inclinazione (sia esso α). Le forze capillari agenti sulla goccia saranno, per piccole inclinazioni, maggiori della forza

gravitazionale: la goccia, in un primo momento, non scivolerà lungo il piano (regime di *sticking*). E' stato dimostrato che tale comportamento è determinato dall'isteresi dell'angolo di contatto $\Delta\vartheta$: maggiore è l'isteresi, maggiore è la tendenza della goccia a restare attaccata alla superficie [6]. Aumentando α , verrà raggiunto un angolo, detto angolo di scivolamento, α_s , per il quale la goccia comincerà a muoversi lungo il pendio: la sua dinamica sarà influenzata da numerosi fattori, e potrà assumere comportamenti diversi da caso a caso. Occorrerà tenere conto di energie interfacciali tra liquido e superficie; regolarità o difetti della superficie; volume della goccia e sua viscosità.

E' utile, per descrivere il moto, definire tre quantità adimensionali:

- il numero di Bond, $Bo = \rho g \sin \alpha V^{2/3} / \gamma$, dove g è l'accelerazione di gravità e ρ e V sono, rispettivamente, la densità e il volume della goccia, che rappresenta il rapporto tra forza di gravità e forza capillare;
- il numero di Reynolds, $Re = \rho L U / \mu$, dove μ è la viscosità della goccia e L e U sono, rispettivamente, una lunghezza caratteristica e la velocità della goccia, che rappresenta il rapporto tra effetti d'inerzia ed effetti viscosi;
- il numero capillare, $Ca = \mu U / \gamma$, che rappresenta infine il rapporto tra lo sforzo viscoso e il contributo capillare.

Per quanto riguarda la morfologia della goccia sul piano inclinato, essa assumerà, per effetto della componente della gravità lungo il declivio, una configurazione asimmetrica: l'angolo di contatto anteriore della goccia sarà maggiore di quello posteriore. Il valore di questi due angoli misurati nell'istante in cui la goccia inizia a muoversi coincidono, rispettivamente, con l'angolo di avanzamento ϑ_A e con l'angolo di ritiro ϑ_R (vedi Figura 1.3).

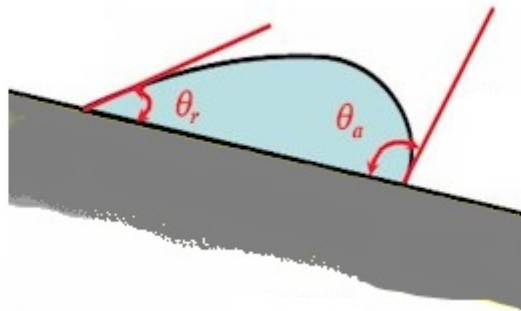


Figura 1.3: morfologia di una goccia su un piano inclinato nell'istante in cui si mette in moto

A seconda della bagnabilità della superficie e della natura della goccia, il moto di quest'ultima lungo il piano può essere di rotolamento o di scivolamento; in generale, il fatto che la goccia sia soggetta a cambiamenti di forma fa sì che il moto sia ben più complesso di quello di un corpo rigido che rotola.

Analizziamo i casi limite più significativi.

1.3.1 Gocce su superfici super-idrofobe

Si riportano qui i punti salienti dei lavori teorico/sperimentali [7] e [8], in cui viene descritto il comportamento di una goccia posta su una superficie super-idrofoba ($\vartheta_s > 150^\circ$).

Assumiamo, in un primo momento, che le gocce siano abbastanza piccole da far sì che le forze capillari dominino su quelle gravitazionali, cioè $Bo \ll 1$. Supponiamo anche che gli effetti d'inerzia siano trascurabili ($Re \ll 1$) e che la velocità della goccia sia abbastanza bassa da non indurre cambiamenti di forma nella stessa ($Ca \ll 1$). Tutto ciò si traduce in un'inclinazione del piano molto piccola ($\alpha < 10^\circ$) e in un volume della goccia molto piccolo. In queste condizioni, il bilanciamento delle forze capillari e della gravità fa sì che la goccia, posta su una superficie orizzontale, non sia perfettamente sferica: essa tenderà a schiacciarsi leggermente nella zona di contatto, mantenendo sferica la propria forma altrove. La zona di contatto con la superficie, quindi, non sarà più ridotta a un punto, ma a un disco di raggio l . Dal canto suo, il centro di massa della goccia si sposterà verso il basso di un valore δ (vedi Figura 1.4), legato a l dalla relazione

$$l^2 \sim R\delta \quad (5)$$

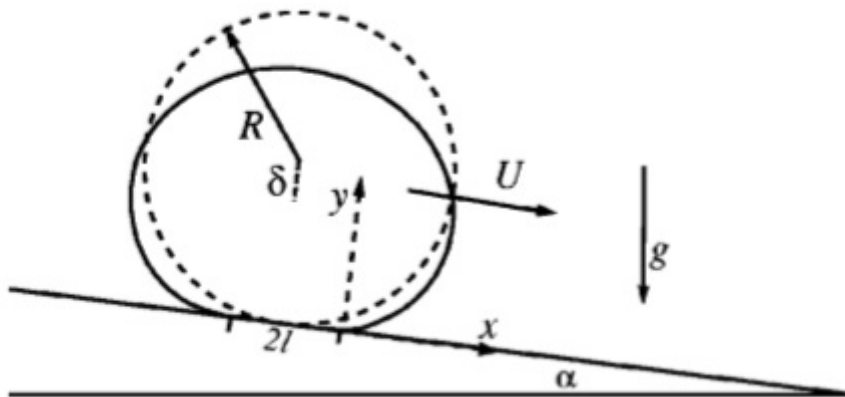


Figura 1.4: schema di una gocciolina di raggio R su una superficie super-idrofobica

E' possibile esprimere l e δ in funzione dei parametri del sistema. Poiché la sfera è la configurazione che, a parità di volume, minimizza la superficie, la variazione Δa della superficie della goccia rispetto al caso sferico deve essere positiva. Tale variazione si compone di due contributi: uno, Δa_1 , è quello dovuto alla riduzione della calotta sferica che si appiattisce formando il disco di contatto; l'altro, Δa_2 , è l'aumento di superficie del resto della goccia. Per quanto detto poc'anzi, dev'essere $\Delta a_1 + \Delta a_2 > 0$. Considerazioni di carattere geometrico permettono di stabilire che $\Delta a_1 + \Delta a_2 = l^4/R^2$, dove R è il raggio della sfera. Quindi, la variazione dell'energia superficiale della goccia è $\gamma(\Delta a_1 + \Delta a_2) \approx \gamma l^4/R^2$. Tale variazione, positiva, è compensata da un abbassamento dell'energia potenziale gravitazionale della goccia, $\rho g R^3 \delta$, sicché infine varrà il bilanciamento energetico [7]:

$$\rho g R^3 \delta \sim \frac{\gamma l^4}{R^2} \quad (6)$$

Il sistema delle equazioni (6) e (5) porge

$$\delta \sim \frac{\rho g R^3}{\gamma} = Bo R, \quad l \sim \left(\frac{\rho g}{\gamma}\right)^{1/2} R^2 = Bo^{1/2} R \quad (7)$$

Nel caso ideale in cui la goccia mantiene una forma perfettamente sferica, cioè nel limite $Bo \rightarrow 0$, la zona di contatto si riduce ad un solo punto: il moto è allora quello di un corpo rigido che rotola, soddisfacente la condizione di no-slip, e non vi è dissipazione viscosa. Nel caso reale, per Bo finiti, il contatto avviene sopra un disco di raggio l : il campo di velocità non è più quello di una semplice rotazione rigida, poiché nelle vicinanze del disco di contatto interviene dissipazione viscosa. Un calcolo di tale contributo dissipativo e un bilancio energetico totale forniscono il campo di velocità:

$$U \sim \frac{R^5 \rho g \sin \alpha}{\mu l^3} = \frac{\gamma^{3/2} \sin \alpha}{\mu R (\rho g)^{1/2}} \sim \frac{\gamma Bo^{-1/2} \sin \alpha}{\mu} \quad (8)$$

Si tratta evidentemente di un campo di velocità stazionario: a meno di un transiente iniziale, la goccia scende lungo il piano con velocità costante. E' degno di nota che U sia proporzionale all'inverso di R , il che si traduce nell'idea contro-intuitiva che gocce più piccole scendono con velocità maggiori di gocce più grandi (pur di restare nel campo di situazioni per cui l'analisi è valida). Ciò avviene perché se la forza gravitazionale cresce come R^3 , quella di dissipazione viscosa cresce più rapidamente (come R^4).

Supponiamo ora che la dimensione della goccia aumenti tanto da non rientrare più nel campo di validità della precedente analisi: occorre allora considerare il fatto che la forma della goccia che rotola non è più quasi-sferica. Essa assumerà invece una forma schiacciata "a pancake". Il suo spessore h sarà determinato dal bilanciamento delle forze capillari e della gravità: $h = \sqrt{2(1 - \cos \vartheta)} k^{-1}$, dove ϑ è l'angolo di contatto statico e k^{-1} è la lunghezza capillare, definita come la lunghezza caratteristica al di sotto della quale gli effetti capillari dominano gli effetti di gravità, e al di sopra della quale avviene l'opposto: $k^{-1} = (\gamma / \rho g)^{1/2}$. Bilanciando nuovamente la forza di dissipazione viscosa e la forza di gravità, si ottiene il campo di velocità:

$$V_0 = 2 \frac{(1 - \cos \vartheta)}{3} \frac{\gamma}{\mu} \sin \alpha \quad (9)$$

Balza all'occhio l'indipendenza di V_0 da R , e dunque dalle dimensioni della goccia, e da ρg .

E' proprio la lunghezza capillare k^{-1} a determinare il punto di passaggio tra il campo di validità della trattazione svolta per gocce "piccole" e quella per gocce "grandi": se $R > k^{-1}$, il campo di velocità sarà descritto dalla (9); se $R < k^{-1}$, dalla (8).

I dati raccolti nel grafico seguente confermano questo risultato, che mantiene sostanziale validità anche ad inclinazioni notevoli, seppure con qualche divergenza dalle attese (notare la minore divergenza, a piccoli raggi, delle velocità con $\alpha = 45^\circ$ rispetto a quelle con $\alpha = 13^\circ$).

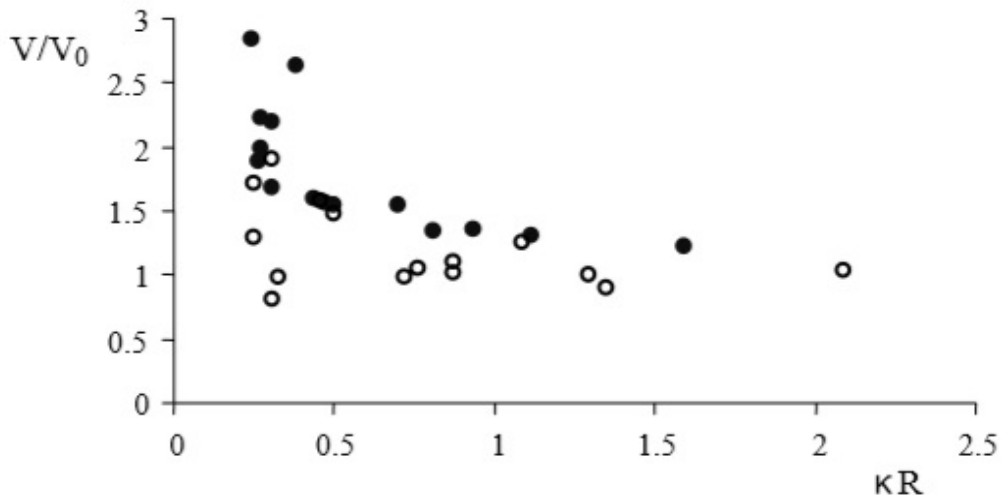


Figura 1.5: Velocità di una goccia normalizzata con V_0 contro il raggio normalizzato con k^{-1} .
Cerchi bianchi: $\alpha = 45^\circ$; cerchi neri: $\alpha = 13^\circ$

1.3.2 Gocce su superfici con bagnabilità intermedia

L'esperimento svolto in questa tesi è stato eseguito depositando gocce di scala millimetrica su superfici idrofile o leggermente idrofobe. Dunque, lo sfondo teorico più adatto a descrivere la situazione in esame è quello che considera il moto di gocce che bagnano parzialmente la superficie sulla quale sono appoggiate.

In questo caso, il moto della goccia è un moto di scivolamento, e non più di rotolamento: l'applicazione classica della condizione di no-slip causa, per questo problema, una divergenza di nessun senso fisico dell'energia dissipata alla linea tripla.

Anche ora, affinché il moto della goccia sia stazionario, è necessario che la diminuzione dell'energia potenziale gravitazionale $\Phi_g = \rho V g U \sin \alpha$ venga dissipata durante la discesa. La dissipazione totale può essere espressa come somma di due termini: uno di dissipazione viscosa dovuta al campo di velocità, Φ_v e uno di dissipazione nelle vicinanze della linea di contatto, Φ_l . È possibile mostrare che, per moti della goccia sufficientemente lenti, il termine di dissipazione alla linea di contatto si può esprimere come [9]:

$$\Phi_l = \rho V g U \sin \alpha_s \quad (10)$$

dove α_s rappresenta l'angolo di scivolamento. Per quanto riguarda invece il termine di dissipazione viscosa Φ_v , esso può a sua volta essere espresso come somma di due termini: uno relativo alla dissipazione al punto di contatto con la superficie, Φ_w e uno relativo a quella del resto della goccia, Φ_b . I due contributi hanno le seguenti espressioni [9]:

$$\Phi_w \sim c(\theta) \mu U^2 L \ln\left(\frac{\Lambda}{\lambda}\right), \quad \Phi_b \sim \mu V_b (U/h)^2 \quad (11)$$

dove: L è il perimetro della zona di contatto goccia/solido; Λ è la scala di lunghezza sino alla quale il contatto della goccia con la superficie è approssimativamente simile ad un cuneo; $c(\vartheta)$ è una funzione decrescente di ϑ , divergente per $\vartheta \rightarrow 0$ e infinitesima per $\vartheta \rightarrow 180^\circ$ (nel range di nostro interesse, $0 \ll \vartheta \ll 180^\circ$, $c(\vartheta)$ è approssimabile all'unità); V_b è il volume della parte centrale della goccia e h è l'altezza di quest'ultima. Infine, λ è una scala di lunghezza di soglia, che viene introdotta per evitare di incorrere nella divergenza dell'energia dissipata prevista classicamente; in altre parole, la teoria idrodinamica classica cessa di valere in una regione che dista dalla linea di contatto per meno di λ .

Se e quali di questi contributi dissipativi siano dominanti sugli altri, dipende dalle dimensioni della goccia. Se si definisce un valore critico del raggio della goccia come $R_C = h[\ln(R_b/\lambda)]$, R_b essendo il raggio della "base" della goccia, si ha che Φ_b domina Φ_w quando $R \gg R_C$; accade l'opposto quando $k^{-1} \ll R \ll R_C$.

In definitiva, impostando il bilancio energetico totale, si trovano i campi di velocità per i vari casi: se $R \ll R_C$,

$$U \sim \frac{\rho V g (\sin \alpha - \sin \alpha_s)}{\mu L c(\vartheta) \ln(\frac{\Lambda}{\lambda})} \quad (12)$$

se invece $R \gg R_C$,

$$U \sim \frac{h}{\mu A_b} [\rho V g (\sin \alpha - \sin \alpha_s)] \quad (13)$$

1.3.3 Scivolamento di gocce attraverso uno scalino chimico

Viene ora presentato, facendo riferimento al lavoro [10], lo sfondo teorico della situazione sperimentata in questa tesi, ovvero quella di una goccia che si muove attraverso un "gradino chimico", e in cui la forza motrice – la gravità – è ruotata di un angolo arbitrario rispetto al gradino stesso. Si tratta del primo approccio a questo tipo di problema, tanto che il lavoro eseguito in tesi ha dato il primo riscontro sperimentale alla teoria esposta qui di seguito.

Con "gradino chimico" si intende un'interfaccia netta e idealmente rettilinea che divide la superficie di scivolamento in due regioni: una caratterizzata da maggiore bagnabilità, idrofila, e una da minore bagnabilità, idrofoba (vedi Figura 1.6). La goccia si muove dalla zona idrofila a quella idrofoba. L'interfaccia tra le due non rappresenta un ostacolo geometrico che la goccia deve superare: l'unica cosa che la goccia percepisce nell'attraversarla è un salto energetico, dovuto appunto alla differenza di bagnabilità. Si tratta, a tutti gli effetti, di una configurazione di potenziale a gradino.

Fissato il volume della goccia e la soluzione di cui è composta, i gradi di libertà da gestire sono due:

- 1) l'inclinazione del piano, α ;
- 2) l'inclinazione del gradino rispetto al moto della goccia. Sia quindi φ l'angolo tra la perpendicolare all'interfaccia lungo il piano e la direzione individuata dal moto della goccia.

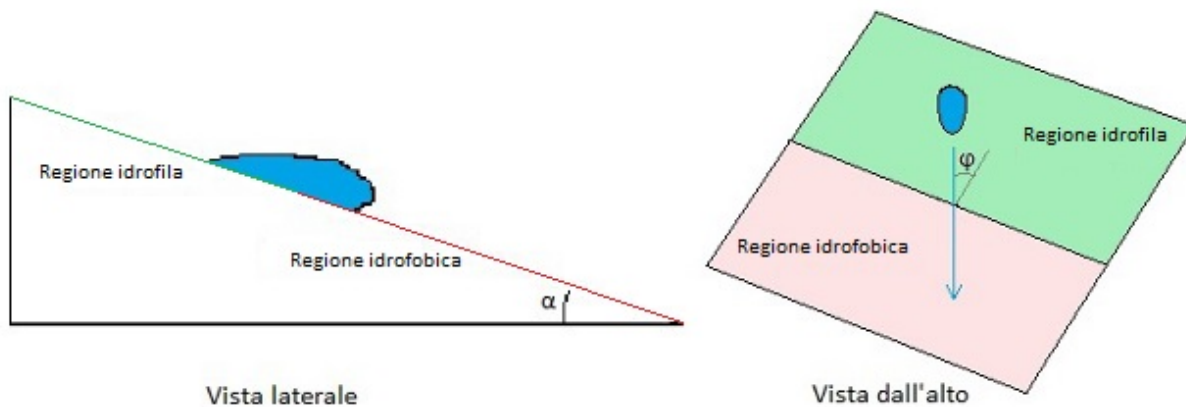


Figura 1.6: Scivolamento di una goccia su una superficie con “gradino chimico”. Oltre al volume della goccia, è possibile intervenire sugli angoli α e φ .

Sono presenti due fonti di isteresi: una è dovuta alla differenza di bagnabilità delle due regioni, $\Delta\vartheta_e$, l'altra è l'isteresi intrinseca dell'angolo di contatto su ciascuna regione, $\Delta\vartheta_1$ e $\Delta\vartheta_2$. Nella seguente analisi, si supporrà $\Delta\vartheta_e = 20^\circ$ e $\Delta\vartheta_1 = \Delta\vartheta_2 = 30^\circ$.

Mentre la goccia scivola su una delle due regioni, lontana dal gradino, la dissipazione viscosa è costante nel tempo, ed è uguale al guadagno di energia potenziale gravitazionale. Al gradino, invece, la goccia subisce una deformazione: variando l'area, viene temporaneamente immagazzinata dell'energia, che viene poi rilasciata alla linea di contatto quando la goccia si rilassa.

Il parametro che permette di discriminare i possibili comportamenti della goccia nell'approssimarsi e nell'attraversare il gradino è il numero di Bond.

Consideriamo dapprima il caso di attraversamento ortogonale, ovvero con $\varphi = 0$. Per valori molto bassi del numero di Bond ($Bo < Bo_{\min}$), la barriera di potenziale necessaria a mettere la goccia in moto non viene superata, ed essa non si avvicina mai al gradino. Per $Bo_{\min} < Bo < Bo_c$, dove il pedice “C” sta per “critico”, la goccia raggiunge il gradino, ma non lo attraversa. Per $Bo > Bo_c$, la goccia attraversa l'interfaccia tra le due regioni. Considerazioni sull'energia dissipata alla linea di contatto permettono di osservare che la velocità di transizione (ovvero la velocità con cui la goccia passa dall'entrare in contatto con il gradino allo staccarsene del tutto) varia quasi linearmente con il numero di Bond, se non in prossimità di Bo_c (vedi Figura 1.7).

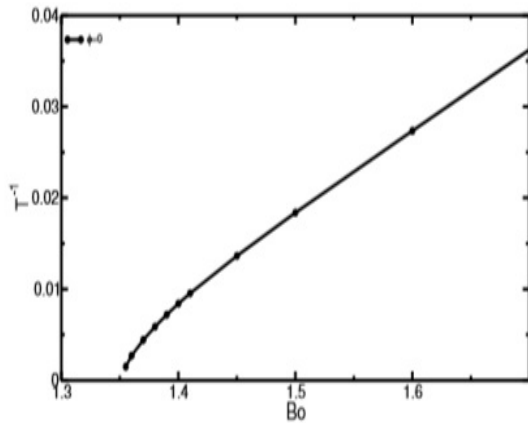


Figura 1.7: Velocità di transizione del gradino in funzione del numero di Bond, per $\varphi = 0$

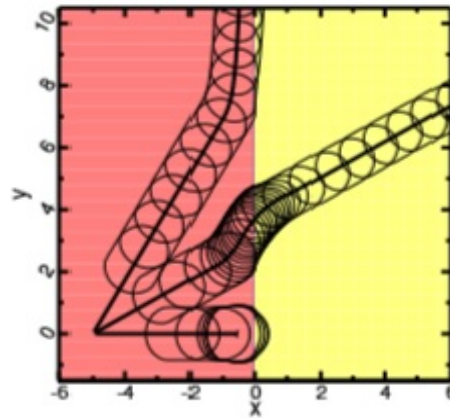


Figura 1.8: Possibili comportamenti della goccia. In questa simulazione, si osserva pinning per $\varphi=0$, attraversamento per $\varphi = 30^\circ$, scivolamento per $\varphi = 60^\circ$

Nel caso generale in cui $0 \leq \varphi < 90^\circ$, la goccia può assumere tre comportamenti: può attraversare il gradino in un tempo finito, può scivolare lungo di esso o può arrestarsi (fenomeno del *pinning*). Nel primo caso, la goccia subirà una deviazione rispetto alla direzione originaria (vedi Figura 1.8) che ci si propone di misurare.

Il valore del numero di Bond critico, al di sopra del quale la goccia attraversa il gradino, dipende dall'angolo di inclinazione φ . Il problema, quindi, manifesta la propria natura tridimensionale. La cosa sorprendente è che, in presenza di isteresi di angolo di contatto diversa da zero, il valore minimo di numero di Bond critico non si incontra per $\varphi = 0$, come sarebbe legittimo attendersi (e come avviene in assenza di isteresi). Esiste un valore critico di φ , maggiore di zero, in corrispondenza del quale la goccia incontra la minore resistenza nell'attraversare il gradino, come si può ben osservare in Figura 1.9. Si tratta di un risultato contro-intuitivo: a parità di numero di Bond, si sarebbe portati a credere che, essendo maggiore, per $\varphi = 0$, la componente della gravità attiva perpendicolarmente al gradino, quest'ultimo fosse attraversato più agevolmente proprio per $\varphi = 0$. Il diagramma di fase che ci si attende di osservare è quindi quello mostrato in Figura 1.10.

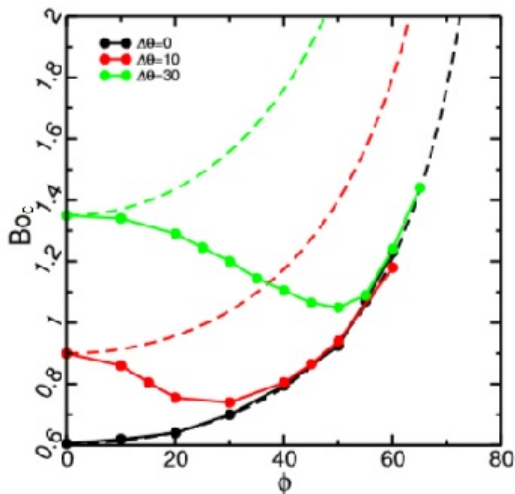


Figura 1.9: Numero di Bond critico in funzione di φ , per tre valori dell'isteresi: $\Delta\theta = 0^\circ, 10^\circ, 30^\circ$

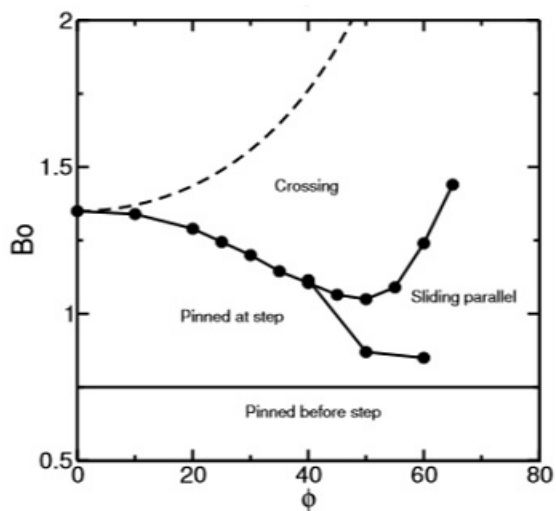


Figura 1.10: Diagramma di fase atteso.

Capitolo 2

Fabbricazione e caratterizzazione dei campioni

Verranno ora descritti i procedimenti che hanno portato alla realizzazione dei campioni, tramite tecniche di soft-litografia . Poiché il presente studio vuole investigare la deviazione di una goccia che passa da una regione con maggiore bagnabilità a una con minore bagnabilità, è stato fondamentale realizzare superfici che avessero, per ognuna delle due regioni, un accettabile livello di omogeneità, che non presentassero cioè irregolarità rilevanti. Di altrettanta importanza è stata la realizzazione di un'interfaccia tra le due regioni il più possibile netta e rettilinea. Inoltre, ai fini dell'esperimento, occorre assicurarsi che la goccia non incontrasse alcun ostacolo geometrico nell'attraversare l'interfaccia: il suo moto doveva essere influenzato solo dallo scalino "chimico", dovuto alla differenza di bagnabilità. L'interfaccia non doveva, in altre parole, rappresentare un'asperità da scavalcare.

Poiché uno studio di questo tipo non è mai stato realizzato, né sono presenti in letteratura articoli a riguardo, si sono scelti i materiali e le tecniche di microfabbricazione più adatti sulla base di ciò che ci si aspettava di osservare, avvalendosi in particolare del retroterra teorico fornito dal lavoro [10].

2.1 Materiali utilizzati

L'idea di fondo è stata quella di partire da un campione di materiale idrofilo, di depositare un film di materiale idrofobo su, circa, metà superficie, e di ottenere così una regione a minore bagnabilità (quella funzionalizzata, detta d'ora in poi regione 2) e una a bagnabilità maggiore (regione 1).

Tenendo presente che la goccia sarebbe stata depositata sulla regione più idrofila del campione, e che poi avrebbe dovuto raggiungere ed eventualmente superare il gradino di potenziale, la prima cosa da scegliere era la differenza di bagnabilità tra le due regioni. Il valore atteso dell'angolo di contatto della zona idrofoba era noto: esso dipendeva dal materiale usato per funzionalizzare il substrato, e valeva circa 115° . E' stato quindi scartato, come possibile materiale di base, il vetro: esso presenta infatti un angolo di contatto statico non superiore ai 40° , ed avrebbe determinato una differenza di bagnabilità troppo elevata. La goccia, in pratica, non avrebbe mai attraversato il gradino. Si è optato quindi per materiali come il polimetilmetacrilato (PMMA) – con angolo caratteristico di circa 70° – e il policarbonato – angolo caratteristico di circa 80° .

2.2 Deposizione chimica in fase vapore

In una prima fase, viene realizzata una maschera adatta a proteggere la regione del campione che non si vuole funzionalizzare: essa dovrà garantire che le molecole di materiale idrofobo non si vadano a depositare nella regione 1, e allo stesso tempo sarà responsabile della qualità dell'interfaccia tra le due zone (vedi Figura 2.1). A tale scopo, sono state intrapresi numerosi tentativi, elencati al successivo sotto-paragrafo, con i relativi risultati.



Figura 2.1: Procedura di microfabbricazione del campione

Mascherato adeguatamente il campione, è possibile creare il *self assembled monolayer* (SAM), cioè il film di materiale idrofobo. Un SAM è uno strato di molecole lineari composte da un gruppo di testa e da una coda. Il gruppo di testa presenta affinità con il substrato, e permette al film di legarsi chimicamente ad esso; le code, invece, sono formate da gruppi funzionali che, legandosi tramite interazioni Van der Waals, si aggregano in uno strato compatto [11]. Nel nostro caso, è stato creato un SAM di tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano.

Il meccanismo che permette al silano di legarsi al PMMA (o al policarbonato) è schematizzato in Figura 2.2.

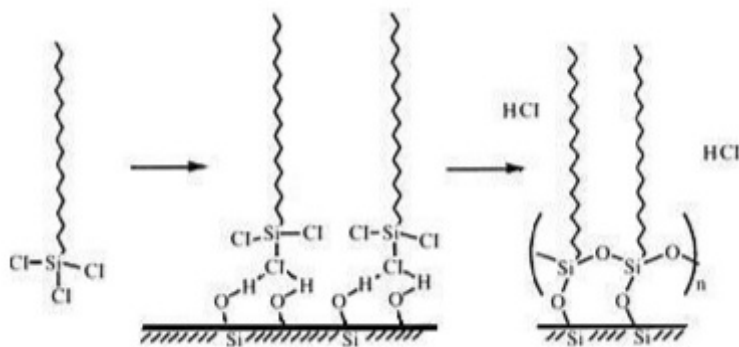


Figura 2.2: Schema del processo di silanizzazione della superficie

L'ossigeno presente nei gruppi (OH) del substrato viene sostituito dal cloro presente nelle molecole di silano: viene prodotto acido cloridrico (HCl) di scarto e le molecole si legano alla superficie mediante legami covalenti di tipo Si-O-Si.

La tecnica litografica utilizzata per formare il SAM è la deposizione chimica in fase vapore (CVD): si è ritenuto che tale sistema desse maggiori possibilità di ottenere una superficie omogenea e un'interfaccia netta e regolare tra le due regioni.

Dopo una procedura standard di pulitura delle varie componenti della camera da vuoto, il campione già mascherato viene portato in regime di basso vuoto (2-3 mbar) tramite una pompa rotativa a palette. Qui, il campione è esposto ai vapori di 240 μl di silano: è una quantità sufficiente a ricoprire tutte le superfici esposte della camera da vuoto e del campione. L'acido cloridrico prodotto durante la silanizzazione viene raccolto tramite una trappola raffreddata con azoto liquido. Affinché si formi un film regolare, è raccomandato non lasciare il campione esposto ai vapori di silano per meno di due ore [12]: nel nostro caso, il processo dura tre ore. Una volta terminato, il campione viene lavato con acqua distillata per eliminare eventuali molecole di silano legate debolmente a quelle sottostanti. Dopo essere stato lasciato asciugare una notte intera, il campione è pronto per essere caratterizzato.

2.2.1 Strategie di silanizzazione

Per quanto semplice in linea di principio, il problema di mascherare efficacemente metà della superficie per proteggerla dalla silanizzazione ha richiesto un certo sforzo. Come materiale schermante, si è fatto largo uso di polidimetilsilossano (PDMS). Si tratta di un polimero elastico che già in passato ha mostrato la sua affinità con i problemi nell'ambito della microfluidica, soprattutto per la sua duttilità, per la capacità di conformarsi al substrato cui viene applicato, per la resistenza termica, etc. Pertanto, per una descrizione delle tecniche, ormai collaudate, con cui il PDMS viene prodotto e sagomato in laboratorio, si rimanda a precedenti lavori di tesi svolti in quest'ambito.

Si elencano ora i tentativi di realizzare campioni con le caratteristiche ottimali. Di ogni campione è stata caratterizzata la bagnabilità tramite una misura dell'angolo di contatto statico di acqua distillata. Si sono confrontati i valori ottenuti con i valori attesi, ricavati da una misura di angoli di contatto su campioni mai trattati: $(68 \pm 4)^\circ$ per il PMMA, $(85 \pm 4)^\circ$ per il policarbonato.

1) Campioni 1, 2, 3, 4: "Sandwich" di PDMS

Come primo approccio si è tentato di silanizzare i campioni utilizzando come maschera uno strato di PDMS spesso un paio di millimetri, premuto contro il campione in una sorta di "sandwich" (vedi Figura 2.3). Sono stati posti due campioni di PMMA (Sample 1 e Sample 2) in un "sandwich" e due campioni di policarbonato (Sample 3 e Sample 4) in un altro. I campioni, prima di essere silanizzati, sono stati lavati con acqua distillata, soluzione di acqua e sapone, etanolo.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 1	PMMA	$(109 \pm 6)^\circ$	$(116 \pm 1)^\circ$
Sample 2	PMMA	$(106 \pm 1)^\circ$	$(113 \pm 4)^\circ$
Sample 3	Policarbonato	$(103 \pm 2)^\circ$	$(107 \pm 7)^\circ$
Sample 4	Policarbonato	$(108 \pm 2)^\circ$	$(115 \pm 1)^\circ$

Tabella 2.1: Angolo di contatto statico campioni 1, 2, 3, 4

Osservazioni: La maschera non ha schermato adeguatamente i campioni, sui quali si è evidentemente depositato del silano, come testimonia l'alto valore dell'angolo relativo alla zona coperta. Gli angoli di contatto della zona silanizzata sono invece compatibili con le attese.

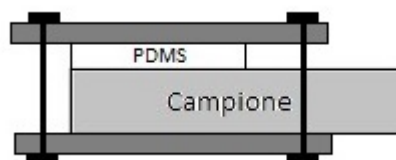


Figura 2.3: “Sandwich” di PDMS

2) Campione 5: “Sandwich” di PDMS

Si è ritentato un sandwich di PDMS. Il campione, prima di essere silanizzato, è stato lavato con acqua distillata, soluzione di acqua e sapone, etanolo.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 5	PMMA	$(100 \pm 2)^\circ$	$(117 \pm 6)^\circ$

Tabella 2.2 : Angolo di contatto statico campione 5

Osservazioni: neanche ponendo nel sandwich un solo campione la tecnica si rivela efficace.

3) Campione 6: Nastro adesivo opacizzato e nastro isolante

Si è applicato del nastro adesivo su un terzo del campione, su un altro terzo si è applicato uno strato di nastro isolante, e l'altro terzo si è lasciato scoperto. Terminato il tempo di asciugatura del campione, si è rimosso lo scotch e si sono prese le misure di angolo di contatto, senza alcuna procedura di lavaggio post-silanizzazione. Il campione, prima di essere silanizzato, è stato lavato con acqua distillata, soluzione di acqua e sapone, etanolo.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona scotch</i>	<i>Angolo zona nastro isolante</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 6	PMMA	$(76 \pm 17)^\circ$	$(84 \pm 15)^\circ$	$(104 \pm 13)^\circ$

Tabella 2.3 : Angolo di contatto statico campione 6

Osservazioni: il nastro adesivo maschera la superficie, ma lascia dei residui di colla così importanti da rendere fortemente disomogenea la superficie, come testimonia l'altissimo valore dell'errore. Anche la zona silanizzata sembra, in questo senso, peggiorare.

4) Campioni 7, 8, 9: Sandwich di PDMS, Monolite di PDMS, Parafilm

Si è tentato un ulteriore “sandwich” di PDMS su un campione (Sample 7) in PMMA, facendo attenzione a non premere troppo il PDMS contro il substrato per non deformare la maschera.

Si è immerso un altro campione nel PDMS ancora allo stato liquido e si è lasciato polimerizzare quest'ultimo attorno al substrato, fino a ottenere un monolite (Sample 8).

Un terzo campione (Sample 9) è stato ricoperto per metà con parafilm non tirato, ma scaldato a 60 °C per 10 minuti una volta applicato intorno al campione. A silanizzazione avvenuta, i residui di cera lasciati sul PMMA dal parafilm erano notevoli, e ben visibili anche a occhio nudo. Si è utilizzato un tampone impregnato di etanolo per rimuovere tali residui, sfregandolo sul campione.

I campioni, prima di essere silanizzati, sono stati lavati con acqua distillata, soluzione di acqua e sapone, etanolo.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 7	PMMA	$(98 \pm 5)^\circ$	$(118 \pm 2)^\circ$
Sample 8	Policarbonato	$(88 \pm 3)^\circ$	N/D
Sample 9	PMMA	$(72 \pm 2)^\circ$	$(120 \pm 3)^\circ$

Tabella 2.4: Angolo di contatto statico campioni 7, 8, 9

Osservazioni: benché il campione 9 mostri gli angoli sperati, non è stato possibile adottare la tecnica per esso utilizzata: anzitutto perché non è possibile sfregare il campione con il tampone senza rovinare l'interfaccia; secondariamente perché, come appurato in seguito, l'etanolo intacca il PMMA. Per questo motivo, da questo momento in avanti non si è più utilizzato etanolo per il lavaggio preliminare dei campioni.

5) Campione 10: Monolite di PDMS

Si è ritentato un approccio simile a quello utilizzato per il campione 8, questa volta su un campione di PMMA.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 10	PMMA	$(93 \pm 2)^\circ$	$(123 \pm 3)^\circ$

Tabella 2.5 : Angolo di contatto statico campione 10

Osservazioni: il risultato non solo è stato peggiore che nel caso del campione 8, ma, ancora ignari del pericolo, si è lavato preliminarmente il campione con etanolo, intaccandolo. La zona silanizzata era stranamente striata: può darsi che sia il risultato dell'azione dell'etanolo. Non si è ripetuto un tale errore, in seguito.

6) Campioni 11, 12, 13: Pellicola antigraffio, pellicola per cellulari, parafilm

Si sono abbandonate le procedure di lavaggio preliminare delle superfici: ci si è limitati a rimuovere la pellicola protettiva antigraffio.

Si è pensato che proprio tale pellicola protettiva avrebbe potuto svolgere il ruolo di maschera, poiché non lasciava traccia di colla, pur aderendo saldamente alla superficie. L'idea era quella di praticare un taglio netto e preciso con il bisturi, rimuovendo la pellicola da metà del campione. Non si è dimostrato possibile incidere con il bisturi la pellicola senza incidere considerevolmente anche il PMMA sottostante. Quindi, si è proceduto in questo modo:

- si è incisa la pellicola sulla “superficie 1” del campione;
- si è rimossa l'intera pellicola dalla parte opposta, detta “superficie 2”;
- si è (ri)applicata la parte di pellicola incisa dalla “superficie 1” sulla “superficie 2”.

Si doveva evitare la formazione di bolle d'aria, specialmente vicino all'interfaccia. Ci si è aiutati con un tampone per premere bene la pellicola (Sample 11).

Inoltre, ci si è avvalsi di una pellicola protetti schermo per cellulari, opportunamente sagomata e applicata, ben premuta, al PMMA (Sample 12).

Si è cercato anche di utilizzare di nuovo il parafilm, ben tirato e scaldato, in ragione dei nuovi metodi di lavaggio dai residui di cera nel frattempo sperimentati (con l'uso di esano e ultrasuoni) (Sample 13).

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 11	PMMA	$(73 \pm 3)^\circ$	$(115 \pm 1)^\circ$
Sample 12	PMMA	$(97 \pm 2)^\circ$	N/D
Sample 13	PMMA	$(84 \pm 5)^\circ$	N/D

Tabella 2.6: Angolo di contatto statico campioni 11, 12, 13

Osservazioni: il campione 11 mostra un angolo compatibile, entro l'errore, con i $(68 \pm 4)^\circ$ precedentemente misurati per il PMMA.

7) Campioni 14, 15: Pellicola antigraffio, parafilm

Una prima analisi qualitativa di scivolamento di gocce sul campione 11 ha evidenziato il fatto che l'angolo di inclinazione del piano, α , necessario per osservare i fenomeni di attraversamento dell'interfaccia era molto elevato, la qual cosa avrebbe complicato non poco il processo di misura. Per ridurre la differenza di bagnabilità, si è dunque deciso di abbandonare il PMMA quale substrato, in favore del policarbonato: quest'ultimo presenta infatti un angolo di contatto statico almeno una decina di gradi superiore rispetto a quello del PMMA.

Si sono realizzati due campioni: Sample 14, usando la promettente tecnica della pellicola antigraffio come maschera, e Sample 15, usando ancora il parafilm.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 14	Policarbonato	$(76 \pm 2)^\circ$	N/D

Tabella 2.7: Angolo di contatto statico campione 14

Osservazioni: il campione 14 ha presentato, ad un'analisi più approfondita, diverse patologie che ne hanno compromesso la validità. Anzitutto, i dati esposti nella Tabella 2.7 non tengono conto del fatto che, nella zona mascherata, sono state rilevate alcune gocce che presentavano un angolo di contatto molto più elevato del previsto: sono state tutte osservate entro un'area ben delimitata, segno che la pellicola protettiva doveva essere, in quel punto, usurata o bucata. Tenendo conto anche di tali gocce, l'angolo di contatto della zona coperta passa a $(84 \pm 12)^\circ$. In un secondo momento, si sono misurati nuovamente gli angoli di contatto del campione, sia della zona esposta sia della zona coperta; questa volta, tuttavia, non si è usata acqua, ma una soluzione di acqua e glicerolo.

RISULTATI OTTENUTI (ACQUA/GLICEROLO 50% w/w):

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 14	Policarbonato	$(84 \pm 4)^\circ$	$(134 \pm 2)^\circ$

Tabella 2.8: Angolo di contatto statico campione 14, acqua/glicerolo 50% w/w

Osservazioni: L'angolo di contatto nella zona coperta si è alzato, come si sperava. La zona esposta presenta invece un angolo di contatto elevato: segno evidente che il pezzo di policarbonato utilizzato presentava una rugosità o altri fattori di irregolarità fuori dalla norma.

8) Campioni 16, 17: Pellicola antigraffio

Adottata definitivamente la tecnica di utilizzare la pellicola antigraffio del policarbonato come maschera, si sono silanizzati due campioni, Sample 16 e Sample 17, con le dimensioni ottimali per essere poi posti sul movimentatore (5.2x5.2 cm). Le misure di angolo statico sono state eseguite sempre con soluzione di acqua/glicerolo 50% w/w.

RISULTATI OTTENUTI:

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Angolo zona coperta</i>	<i>Angolo zona esposta</i>
Sample 16	Policarbonato	$(90 \pm 3)^\circ$	$(109 \pm 6)^\circ$
Sample 17	Policarbonato	$(90 \pm 2)^\circ$	$(114 \pm 2)^\circ$

Tabella 2.9: Angolo di contatto statico campioni 16, 17

Osservazioni: Una migliore qualità dell'interfaccia e una maggiore precisione e accuratezza nella determinazione degli angoli di contatto, hanno fatto preferire come campione finale sul quale realizzare le misure di scivolamento il campione 17. Poteva lasciare perplessi il fatto che l'angolo statico caratteristico della zona coperta fosse di circa 90° , superiore agli $82-85^\circ$ che ci si attendeva.

Va notato tuttavia che tale valore atteso è relativo all'acqua: le misure, come detto, sono state realizzate con soluzione di glicerolo al 50%. Per controllo, si è eseguita una misura di angolo statico su un pezzo di policarbonato non trattato in alcun modo, preso dalla lastra da cui erano stati intagliati i campioni 16 e 17. Si è ottenuto, sempre usando una soluzione di acqua/glicerolo 50% w/w, un angolo pari a $(87 \pm 2)^\circ$, la cui compatibilità con il valore ottenuto per il campione 17 è pari a 1,06.

2.3 Caratterizzazione dei campioni

Per le misure di angoli di contatto statici ci si è avvalsi di un apparato che consente di acquisire immagini del profilo di gocce d'acqua (o altra soluzione) depositate su una superficie tramite una pompa-siringa. Esso si compone di due telecamere dotate di obiettivi telecentrici, e di un opportuno sistema di luci LED che permettono di acquisire immagini ad elevato contrasto (si vede la goccia nera su sfondo bianco, come osservabile in Figura 2.4). Nel nostro caso, le gocce depositate avevano il volume di $1 \mu\text{l}$.

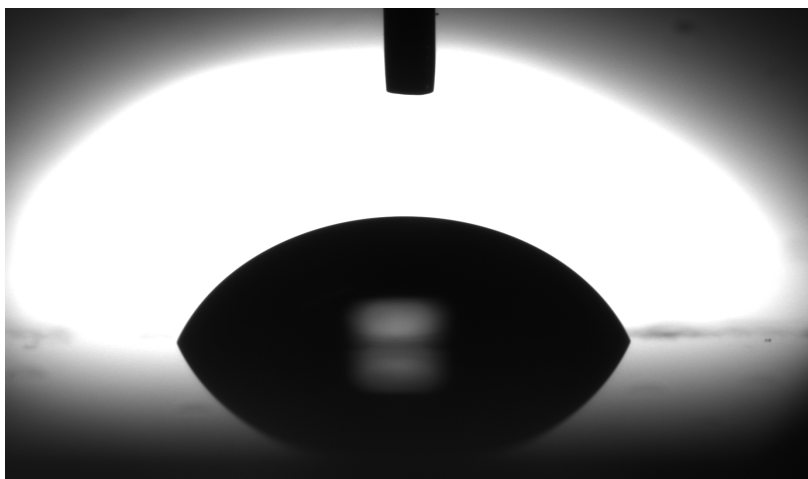


Figura 2.4: Vista di una goccia acquisita con apparato per la determinazione di angoli statici

Gli angoli di contatto statici, acquisite le immagini, sono stati ricavati tramite un programma appositamente realizzato.

Una volta scelto il campione 17 quale campione finale sul quale effettuare le misure di scivolamento, si è proceduto ad ulteriori caratterizzazioni della superficie che lo compone.

Si sono calcolati anzitutto gli angoli di avanzamento e ritiro, utilizzando il medesimo apparato appena descritto. Una goccia depositata sulla superficie viene dapprima “gonfiata” tramite la pompa-siringa: l'angolo di contatto misurato immediatamente prima che la linea di contatto si sposti coincide con l'angolo di avanzamento, ϑ_A . Il procedimento inverso, ottenuto “sgonfiando” la goccia, fornisce l'angolo di ritiro, ϑ_R . Noti ϑ_A e ϑ_R , si è ricavata l'isteresi dell'angolo di contatto, $\Delta\vartheta$. Tutto ciò è stato ripetuto sia per la regione 1, sia per la regione 2.

Si è quindi misurata la rugosità della superficie tramite un profilometro per rendersi conto della bontà della fabbricazione.

L'analisi della qualità dell'interfaccia tra le due regioni è stata infine realizzata scattando delle

immagini in condensazione della superficie (vedi Figura 2.5): le goccioline di condensa sono più grandi sulla parte idrofila del campione. Le due zone sono chiaramente distinguibili, nonostante la differenza di bagnabilità tra di esse fosse relativamente bassa ($24^\circ \pm 3^\circ$).

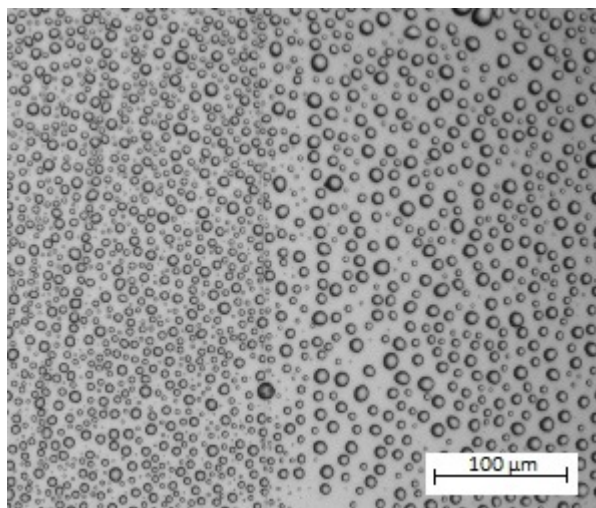


Figura 2.5: Immagine in condensazione del campione 17

La caratterizzazione completa del campione è riassunta in Tabella 2.10. Si noti come l'altezza del gradino sia compatibile con la rugosità della superficie, a conferma dell'ipotesi di gradino "chimico".

Nome campione	Sample 17
Materiale	Policarbonato
ϑ_s – regione 1	$(90 \pm 2)^\circ$
ϑ_A – regione 1	$(97 \pm 1)^\circ$
ϑ_R – regione 1	$(66 \pm 2)^\circ$
$\Delta\vartheta$ – regione 1	$(31 \pm 3)^\circ$
ϑ_s – regione 2	$(114 \pm 2)^\circ$
ϑ_A – regione 2	$(125 \pm 2)^\circ$
ϑ_R – regione 2	$(66 \pm 1)^\circ$
$\Delta\vartheta$ – regione 2	$(59 \pm 2)^\circ$
Diff. di bagnabilità	$(24 \pm 3)^\circ$
Rugosità	(27 ± 3) nm
Altezza gradino	(23 ± 5) nm

Tabella 2.10: Caratteristiche del campione

Capitolo 3

Risultati sperimentali

Verranno ora presentati i dati ottenuti dalle misurazioni, dopo aver brevemente descritto l'apparato sperimentale utilizzato per la presa dati.

3.1 Descrizione apparato strumentale

L'apparato utilizzato è riportato in Figura 3.1.

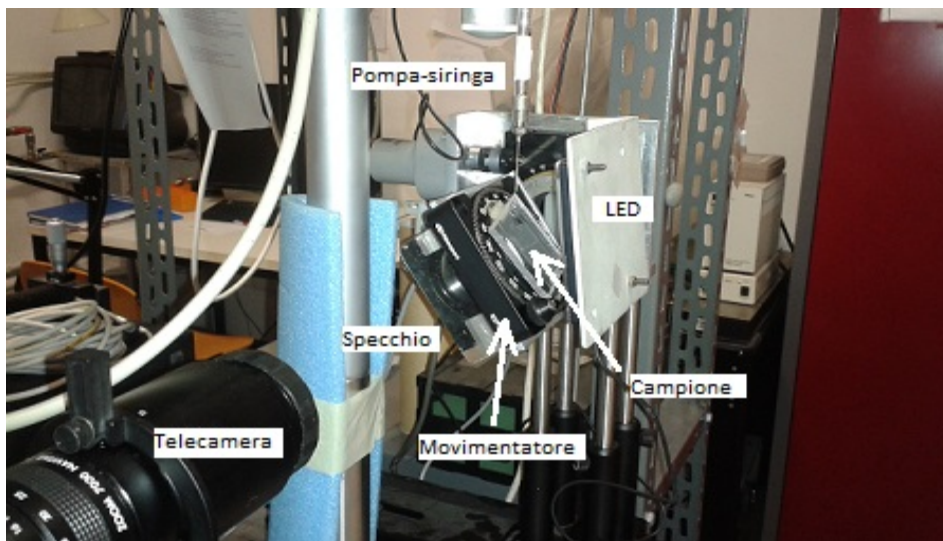


Figura 3.1: Apparato strumentale utilizzato

Il campione viene posto su un supporto composto di due parti: una parte permette di controllare l'angolo α di inclinazione del piano, l'altra è dedicata invece al controllo dell'inclinazione del gradino rispetto al moto della goccia (angolo φ ; si faccia riferimento alla Figura 1.6). Il primo angolo viene impostato tramite un controller, e il piano viene inclinato per azione di un motorino; il secondo viene invece impostato manualmente agendo su una ghiera goniometrica. Una pompa-siringa ha il compito di depositare le gocce sul piano: il moto di esse è registrato, tramite una telecamera, come una sequenza di immagini ad alta velocità.

Come detto, il problema ha natura tridimensionale: occorre quindi registrare le immagini da due prospettive diverse. Per osservare e misurare il comportamento delle gocce giunte al gradino, e in

particolare la loro deviazione in caso di attraversamento, esse vengono riprese dal basso. Per fare ciò, ci si avvale di uno specchio posto sotto al piano rotante, inclinato di 45° rispetto a quest'ultimo. Una telecamera munita di obiettivo zoom acquisisce le immagini riflesse nello specchio, ottenendo la vista dal basso. Per osservare invece la dinamica delle gocce sulle due regioni separatamente è più funzionale riprenderle di lato: una telecamera con obiettivo telecentrico viene posta in linea con l'asse di rotazione del piano, fornendo immagini del profilo della goccia che scivola lungo il piano. Una serie di movimentatori micrometrici consentono la messa a fuoco in entrambe le situazioni.

Le sequenze così acquisite vengono analizzate con un programma appositamente scritto, in grado di riconoscere, per ogni immagine della sequenza, il profilo della goccia. Esso calcola la posizione – in pixel – del punto di contatto anteriore, la posizione di quello posteriore e (nel caso di vista laterale) gli angoli di avanzamento e ritiro. La conoscenza del *frame rate* con il quale sono state acquisite le immagini e un'opportuna calibrazione dello strumento permettono infine di risalire a quantità espresse in unità di misura adatte.

3.2 Scelta delle condizioni sperimentali

Come detto, ruolo chiave nel determinare il comportamento della goccia all'interfaccia viene giocato dal valore del numero di Bond. Ricordandone l'espressione, $Bo = \frac{\rho g \sin \alpha V^{2/3}}{\gamma}$, è chiaro che si può variare intervenendo su quattro parametri: la densità della soluzione, la sua tensione superficiale, l'inclinazione del piano e il volume della goccia.

Ai fini dell'esperimento, aveva interesse poter eseguire le misure su uno spettro di numeri di Bond il più ampio possibile; tuttavia, difficoltà di tipo pratico hanno costretto a restringere considerevolmente il range di situazioni sperimentate. In particolare, è risultato complicato indagare il diagramma di fase a valori del numero di Bond vicini o superiori al Bond critico, che misure qualitative hanno mostrato essere pari a circa 1,5. L'ago della pompa-siringa, per quanto fosse il più largo a disposizione, non sosteneva gocce di volume superiore ai 18-20 µl, senza che queste si staccassero. Ma per un tale volume, nemmeno un'inclinazione del piano pari a 85° era in grado di fornire valori di Bo sufficientemente elevati. E' dunque occorso erogare gocce più voluminose, ponendo l'ago molto vicino al piano. Quest'ultimo non doveva essere troppo inclinato, altrimenti una parte di goccia sarebbe scivolata via prima che il resto di essa venisse infuso. Quindi, angoli di inclinazione superiori a 45° sono stati esclusi. Anche il tipo di soluzione è stata scelta per lavorare a Bond più alti possibile: anziché acqua pura, è stata utilizzata una soluzione con 80% di glicerolo e 20% di acqua (w/w): soluzioni meno concentrate presentano densità minori e tensioni superficiali maggiori; soluzioni più concentrate hanno viscosità così elevate da “sgocciolare” lungo il piano inclinato (fenomeno del *pearling*, [13]). Le condizioni di lavoro effettivamente sperimentate sono riassunte in Tabella 3.1 e Tabella 3.2.

Tipo di soluzione	γ (dyne/cm)	ρ (g/cm ³)	μ (cP)
Glicerolo/acqua 20% w/w	65,49	1,2085	60,1

Tabella 3.1: Caratteristiche della soluzione

α (deg)	Volume goccia (μl)	Bo
45	40	1,50
40	45	1,47
40	40	1,36
35	45	1,31
30	45	1,15

Tabella 3.2: Parametri sperimentali

3.3 Procedura e risultati

Per ogni numero di Bond – ovvero: per ogni condizione di volume della goccia e inclinazione del piano fissati – si è fatta scivolare una goccia dalla regione 1 alla regione 2 a partire da $\varphi = 0^\circ$ fino a $\varphi = 80^\circ$, con intervalli di 10° , e se ne è registrato il comportamento, dapprima in modo qualitativo. Nella tabella che segue, le sigle hanno il seguente significato:

- *NP*: la goccia resta pinnata all'interfaccia, senza attraversarla;
- *P*: la goccia attraversa l'interfaccia, eventualmente dopo aver percorso un tratto più o meno breve parallelamente ad essa;
- *S*: la goccia scivola parallelamente all'interfaccia;
- *S/NP*: la goccia scivola per un certo tratto lungo l'interfaccia, per poi arrestarsi senza continuare lo scivolamento parallelo.

I comportamenti osservati sono quelli riportati in Tabella 3.3.

φ (deg)	Bo	Comport.	φ (deg)	Bo	Comport.
0	1,50	P	0	1,31	NP
10	1,50	P	10	1,31	NP
20	1,50	P	20	1,31	NP
30	1,50	NP	30	1,31	NP
40	1,50	NP	40	1,31	NP
50	1,50	NP	50	1,31	S/NP
60	1,50	S	60	1,31	S
70	1,50	S	70	1,31	S
80	1,50	S	80	1,31	S
0	1,47	NP	0	1,15	NP
10	1,47	NP	10	1,15	NP
20	1,47	P	20	1,15	NP
30	1,47	P	30	1,15	NP
40	1,47	NP	40	1,15	NP
50	1,47	S	50	1,15	S/NP
60	1,47	S	60	1,15	S
70	1,47	S	70	1,15	S
80	1,47	S	80	1,15	S
0	1,36	NP			
10	1,36	NP			
20	1,36	NP			
30	1,36	NP			
40	1,36	NP			
50	1,36	S			
60	1,36	S			
70	1,36	S			
80	1,36	S			

Tabella 3.3: Comportamento qualitativo delle gocce a vari valori di Bo e di φ .

Un grafico riassuntivo dei comportamenti osservati è riportato in Figura 3.2 : esso rappresenta il diagramma di fase da confrontare con quello in Figura 1.10.

Il diagramma di fase ottenuto è compatibile, nella forma, con quello atteso. In particolare, per $Bo = 1,47$ si rileva come la goccia incontri minore resistenza ad attraversare il gradino per $\varphi = 20-30^\circ$. Tuttavia, la possibilità di accedere sperimentalmente solo a valori relativamente bassi del numero di Bond è resa evidente dal fatto che il grafico ottenuto riproduce solo una parte del diagramma teorico, e preclude per ora un confronto più globale.

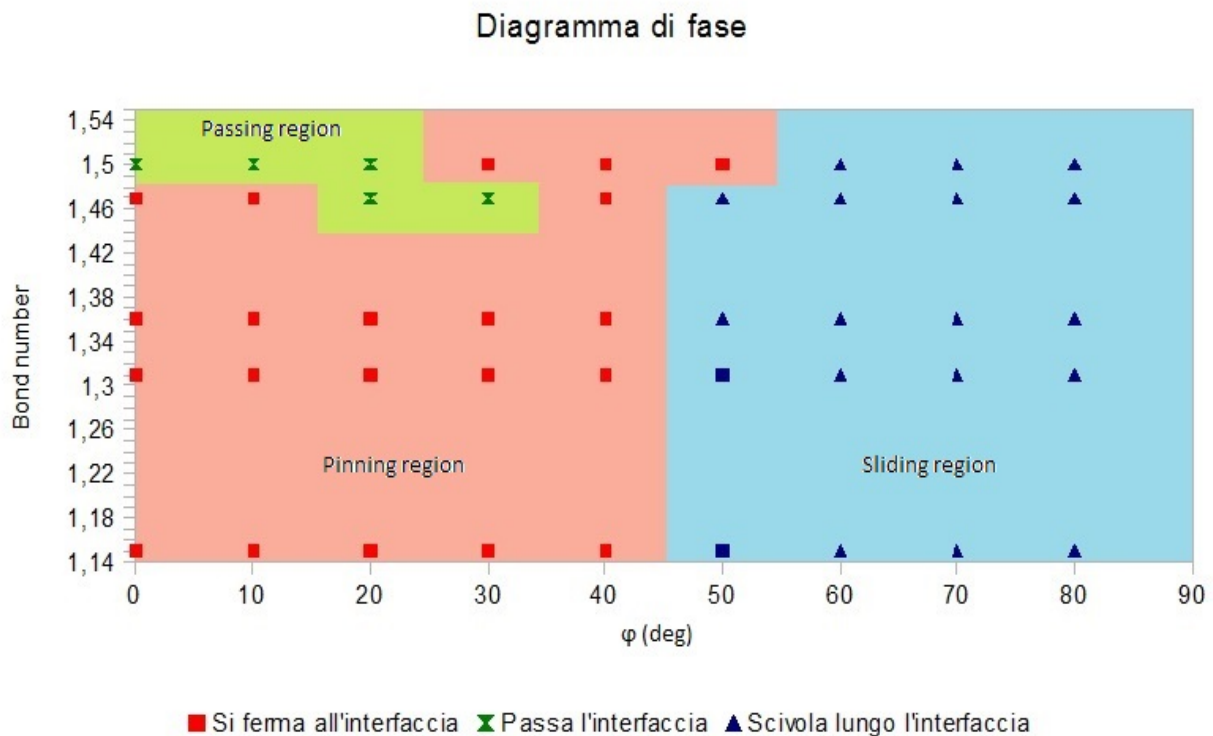


Figura 3.2: Diagramma di fase ottenuto. I punti contrassegnati da un quadratino blu sono quelli relativi alle gocce che presentano il comportamento S/NP, di cui si è discusso sopra.

OSSERVAZIONI:

- Già per numeri di Bond pari a 1,36 (e inferiori) la goccia non è più in grado di attraversare l'interfaccia, qualsiasi sia φ ;
- Lasciano perplessi le tre gocce che restano bloccate al gradino per $Bo = 1,50$. Ci si aspetterebbe che, coerentemente con il diagramma di fase atteso, esse attraversino l'interfaccia almeno per $\varphi = 30^\circ$ (vedi anche Figura 3.2): si confida in misure al momento in corso per chiarire questa anomalia;
- Il caso S/NP è stato evidenziato a parte perché non è chiaro se la goccia interrompa il suo moto di scivolamento per motivi accidentali (irregolarità dell'interfaccia) oppure per motivi essenziali;
- la regione a numeri di Bond così bassi da impedire alla goccia di muoversi verso il gradino non è stata indagata.

Tra le gocce osservate, ci si è concentrati su quelle che hanno attraversato l'interfaccia e su quelle che vi si sono arrestate. Delle prime si sono calcolate la velocità di transizione e la deviazione rispetto alla direzione originaria, delle seconde l'angolo di contatto anteriore in regime di *pinning* al gradino.

In Figura 3.3 è riportata la sequenza di immagini che descrive la deviazione della goccia relativa

a $Bo = 1,47$ e $\varphi = 30^\circ$. Per ogni goccia che abbia attraversato il gradino si è eseguita un'analisi di questo tipo per ricavare velocità di transizione e deviazione. Al fine di ridurre l'errore, la prima è stata espressa come segue: si è misurato il tempo intercorso tra il momento in cui il contatto anteriore della goccia tocca il gradino e quello in cui il contatto posteriore se ne stacca, e se ne è calcolato l'inverso. La deviazione, invece, è stata calcolata con il metodo mostrato in Figura 3.3.

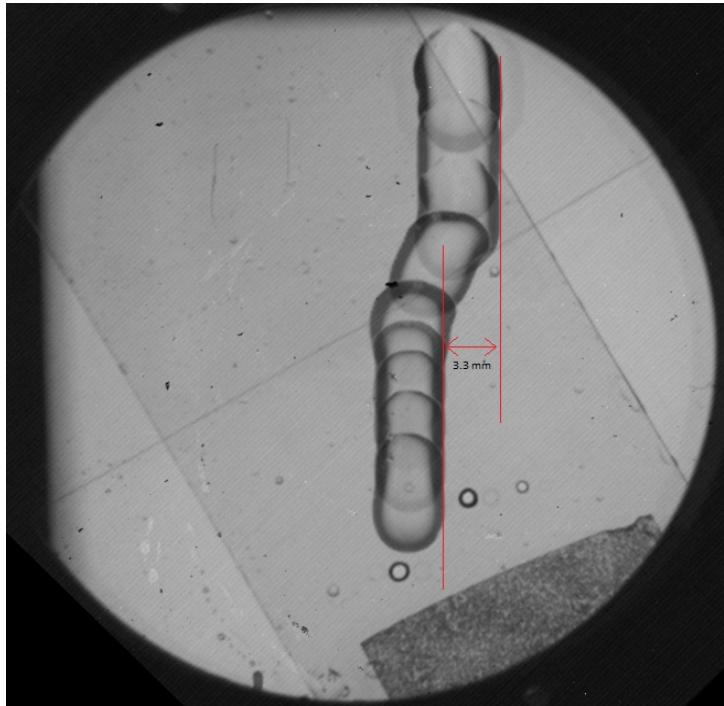


Figura 3.3: Deviazione della goccia con $Bo = 1,47$ e $\varphi = 30^\circ$. Si è valutata la deviazione di ogni goccia misurando la distanza tra il contatto di destra prima e dopo il gradino.

Si riportano in Figura 3.4 e Figura 3.5 i valori di queste due quantità.

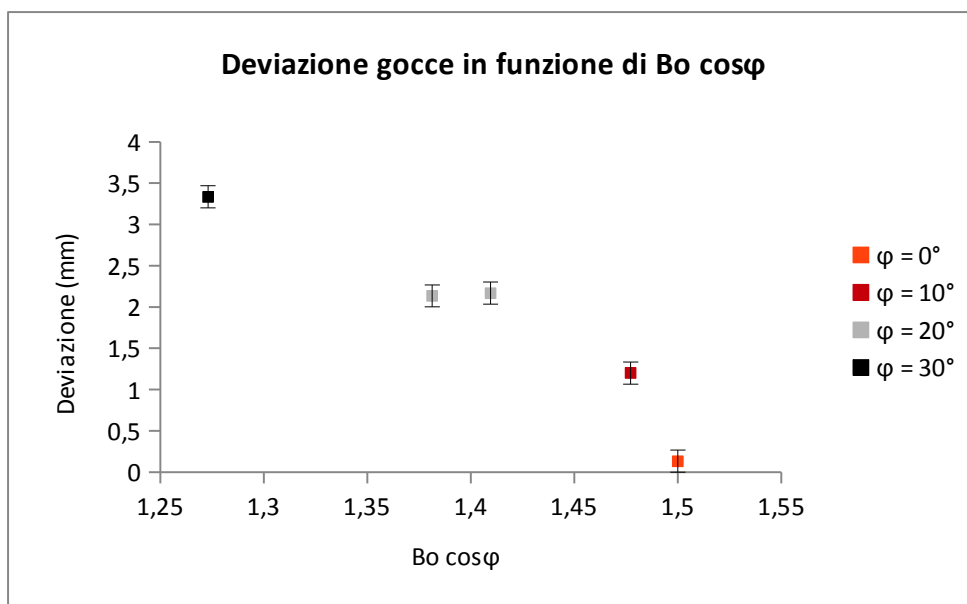


Figura 3.4: Deviazione delle gocce in funzione del prodotto $Bo \cos \varphi$

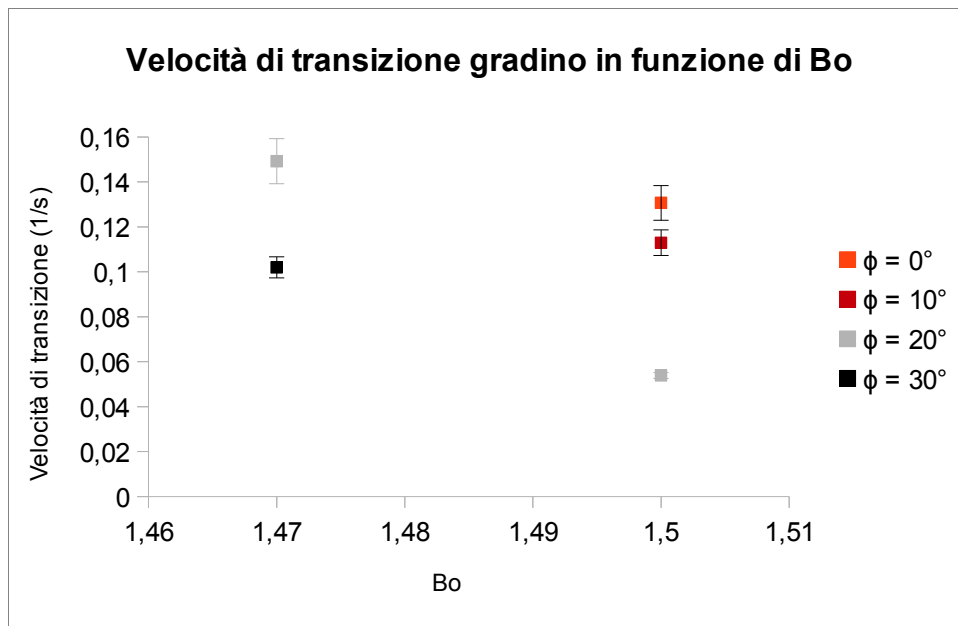


Figura 3.5: Velocità di transizione del gradino contro il numero di Bond.

Come è lecito attendersi, maggiore è l'angolo di inclinazione del gradino, maggiore è la deviazione della goccia (vedi Figura 3.4). Essa infatti, per angoli φ maggiori tenderà maggiormente a scivolare lungo l'interfaccia, guidata dalla gravità, durante la fase di attraversamento. Coerentemente, la deviazione è compatibile con zero nel caso $\varphi = 0$. E' da rilevare il seguente fatto: a parità di angolo ($\varphi = 20^\circ$), i valori delle deviazioni sono compatibili uno con l'altro (così come, del resto, sono compatibili entro l'errore i valori del numero di Bond 1,47 e 1,50). D'altro canto, la deviazione nella situazione ($Bo = 1,47$; $\varphi = 30^\circ$) è ben maggiore che nel caso ($Bo = 1,50$; $\varphi = 20^\circ$): la goccia devia di $(3,3 \pm 0,1)$ mm nel primo caso, e di $(2,16 \pm 0,1)$ mm nel secondo. Ciò testimonia come i due parametri "differenza di inclinazione" e "differenza del numero di Bond" abbiano effetti confrontabili sulla deviazione finale della goccia.

Quanto alla velocità di transizione, essa risulta diminuire (a parità di numero di Bond) con l'aumentare di φ . Spieghiamo questo comportamento notando che, maggiore è φ , maggiore è la deviazione cui la goccia è soggetta: quest'ultima dovrà quindi percorrere più strada per raggiungere la regione idrofoba. Maggiore spazio da percorrere e medesima velocità di discesa (il Bond è costante) si traducono in tempo di attraversamento maggiore. Di difficile spiegazione è invece il fatto che per lo stesso valore di φ (20°) la velocità di transizione sia notevolmente maggiore per $Bo = 1,47$ che per $Bo = 1,50$: ci si attenderebbe una differenza tra le due velocità molto piccola, essendo molto piccola la differenza tra le deviazioni. Ulteriori misure potranno fornire informazioni su questo comportamento.

Sono state in seguito analizzate le gocce incidenti verso il gradino con $\varphi = 0$, cioè ortogonalmente ad esso. Si sono in particolare considerate le gocce arrestatesi all'interfaccia, ovvero quelle caratterizzate da $Bo = 1,15$; $1,31$; $1,36$; $1,47$, e se ne è calcolato l'angolo di contatto anteriore in regime di pinning al gradino. Come ci si aspetta, tale angolo è funzione crescente del numero di Bond (Figura 3.6); tuttavia non si riscontra, in questo caso, la relazione lineare che era

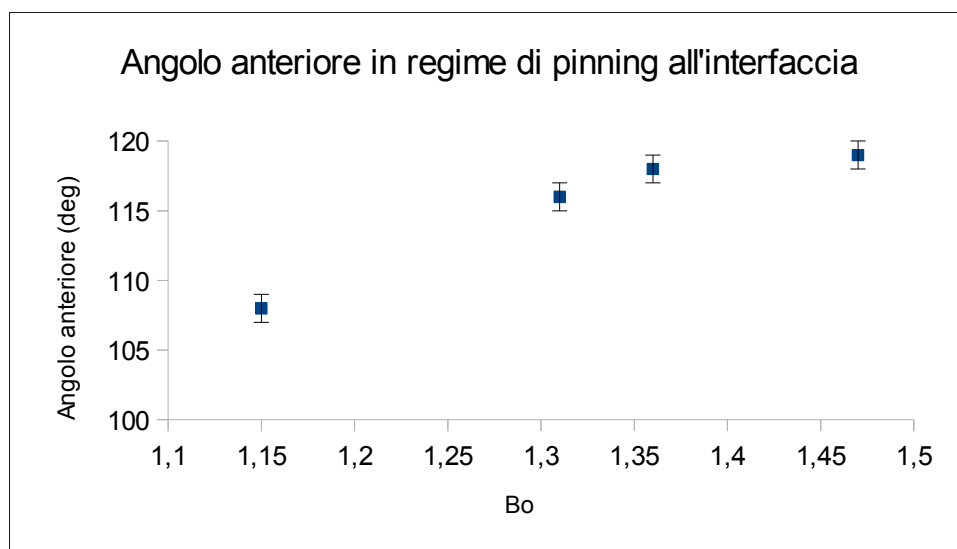


Figura 3.6: Angolo di contatto anteriore delle gocce bloccatesi al gradino chimico

stata evidenziata in lavori precedenti [14] tra angolo anteriore e angolo di inclinazione del piano, α . Tale differenza di risultato rispecchia il fatto che il numero di Bond – in funzione del quale è stato stavolta espresso l'angolo di *pinning* – dipende sinusoidalmente da α , e non linearmente.

Sono state infine eseguite alcune misure di controllo della qualità del campione, facendo scivolare gocce della medesima soluzione (glicerolo/acqua 20% w/w) sulle due regioni separatamente. In accordo con quanto previsto dalla teoria esposta al paragrafo 1.3.2, si è voluto verificare che la goccia scivolasse con velocità costante sia sul policarbonato sia sul silano, e che la velocità di discesa aumentasse con il numero di Bond. Per fare ciò, si sono acquisite sequenze di immagini riprendendo lateralmente il moto di discesa delle gocce.

I grafici in Figura 3.7 forniscono la posizione, in funzione del tempo, dei contatti anteriori (serie di dati a tempi minori) e posteriori (serie a tempi maggiori) delle gocce per tutti i numeri di Bond. Sia per il policarbonato che per il silano è possibile apprezzare la linearità delle curve risultanti, a riprova del fatto che le gocce scivolavano a velocità costante lungo il piano. Osserviamo che la velocità del contatto anteriore, che dovrebbe essere uguale a quella del contatto posteriore, si differenzia invece da quest'ultima in quasi tutti i casi. Ritenendo possibili moti di allungamento e accorciamento della goccia dovuti a residui di misure precedenti, si sono mantenute distinte le analisi per i contatti posteriori e anteriori, ritenendo comunque questi ultimi più significativi ai fini del calcolo delle velocità di discesa. Le velocità ricavate dall'analisi sono riassunte in Tabella 3.4.

Bo	U_{ant} PC (mm/s)	U_{post} PC (mm/s)	U_{ant} Silano (mm/s)	U_{post} Silano (mm/s)
1.15	1.47 ± 0.01	1.34 ± 0.02	N/D	N/D
1.31	1.67 ± 0.01	3.4 ± 0.2	0.56 ± 0.01	1.00 ± 0.01
1.36	2.69 ± 0.02	2.03 ± 0.03	1.92 ± 0.01	1.86 ± 0.01
1.47	2.78 ± 0.02	2.7 ± 0.1	3.93 ± 0.02	4.10 ± 0.04
1.50	5.3 ± 0.1	2.8 ± 0.1	4.65 ± 0.03	5.00 ± 0.1

Tabella 3.4: Velocità dei contatti anteriori e posteriori per policarbonato e silano

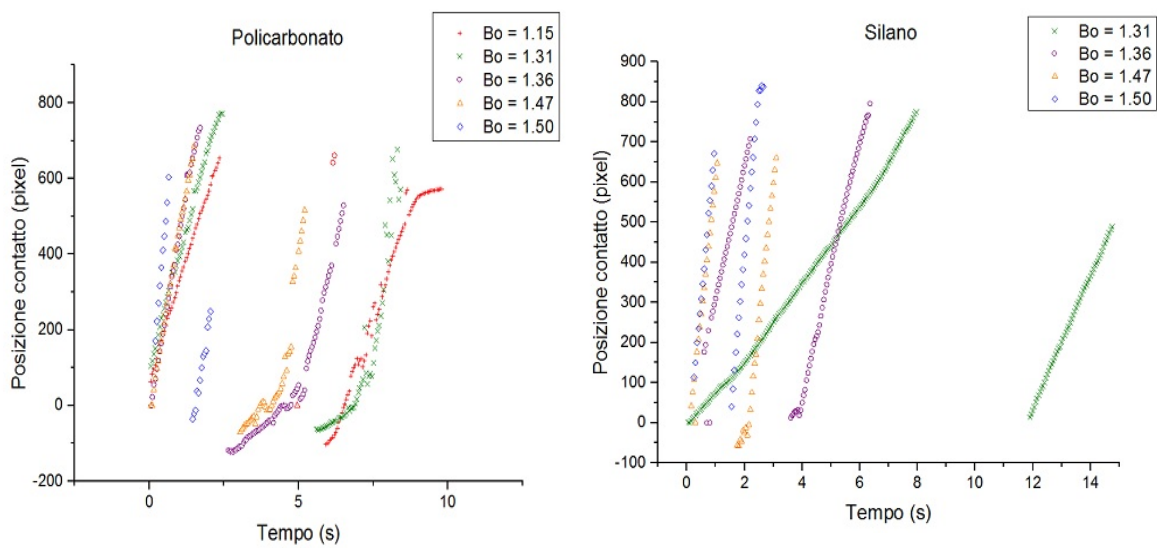


Figura 3.7: Posizioni in funzione del tempo dei contatti anteriore (a sinistra) e posteriore (a destra) della goccia su polycarbonato e su silano.

E' utile osservare come evolva la velocità dei due contatti della goccia al variare del numero di Bond:

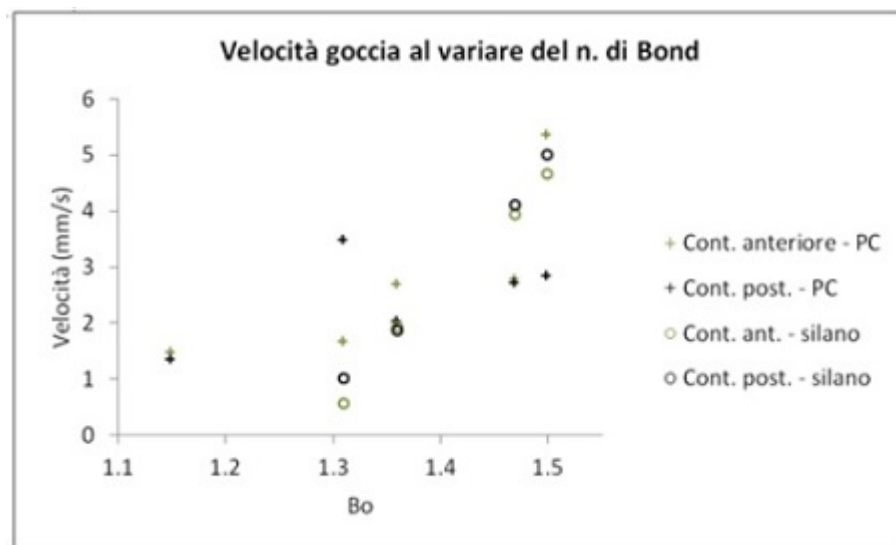


Figura 3.8: Velocità dei contatti anteriori e posteriori contro il numero di Bond

Se la regione silanizzata presenta il comportamento atteso (la velocità di entrambi i contatti aumenta con l'aumentare del numero di Bond), non altrettanto avviene con la regione in polycarbonato. Si è notato che quest'ultima regione, in ragione della maggiore idrofilia, era più difficile da pulire e tendeva ad attrarre goccioline e granelli di polvere nel corso delle misurazioni di scivolamento. Ipotizziamo dunque che la superficie in polycarbonato fosse eccessivamente inquinata nel momento in cui sono state prese le misure riassunte nel grafico in Figura 3.8. Se ciò fosse vero, si avrebbe anche un'indicazione utile sul tempo di vita di campioni di questo genere.

Conclusioni

In questa tesi si è studiato il moto di gocce d'acqua passanti da una regione con maggiore bagnabilità a una regione con minore bagnabilità, in una configurazione detta di "gradino chimico".

La dinamica delle gocce è determinata dall'azione di due fattori: il primo è il valore del numero di Bond, che confronta il contributo gravitazionale con quello capillare; il secondo è l'inclinazione del gradino rispetto alla direzione individuata dal moto iniziale della goccia. Diverse combinazioni di questi parametri possono far sì che la goccia si arresti al gradino, che scivoli parallelamente ad esso, oppure che lo attraversi e giunga nella regione a minore bagnabilità. In quest'ultimo caso, la deviazione cui è soggetta la goccia rispetto alla direzione iniziale è anch'essa determinata dalla combinazione dei medesimi fattori.

Complice il fatto che nessuno studio sperimentale era stato mai condotto in merito, la realizzazione del gradino chimico è stata più complicata del previsto: il metodo per mascherare metà della superficie durante il processo di silanizzazione può ancora essere raffinato. Cionondimeno, si sono ottenuti campioni con un accettabile livello di riproducibilità, buona possibilità di previsione delle qualità chimiche finali del campione stesso, e buona qualità dell'interfaccia tra le due regioni. Ulteriori migliorie delle tecniche di microfabbricazione aumenterebbero il range di situazioni esplorabili, specialmente ad elevati valori del numero di Bond.

Anche il perfezionamento delle tecniche di deposizione delle gocce sui campioni e l'implementazione di appositi programmi per l'analisi dei dati sono punti su cui varrebbe la pena porre l'attenzione, nell'ottica di una maggiore comprensione e caratterizzazione del fenomeno, che offre in definitiva numerosi spunti per ricerche future.

I risultati preliminari ottenuti sono da considerarsi soddisfacenti: rispecchiano in massima parte quanto ci si attendeva sulla base della teoria. In particolare, il diagramma di fase misurato è in buon accordo con quello ricavato da simulazioni numeriche. Sono in corso misure sistematiche per caratterizzare al meglio questo fenomeno, che può essere sfruttato per controllare passivamente il moto di gocce.

Bibliografia

- [1] G.M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*, Nature, 442, p. 368-373, 2006.
- [2] P. Brunet *et al.*, *Motion of a drop driven by substrate vibrations*, Eur. Phys. J., 166, p. 11-14, 2009.
- [3] D. 't Mannetje *et al.*, *Trapping of drops by wetting defects*, Nat. Commun. 5:3559 doi: 10.1038/ncomms4559, 2014.
- [4] P.G. de Gennes *et al.*, *Capillarity and wetting phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, 2003.
- [5] G. Whyman *et al.*, *The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon*, Chemical Physics Letters, 450, p. 355–359, 2008.
- [6] E.B. Dussan *et al.*, *On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids*, Journal of Fluid Mechanics, 137, p 1-29, 1983.
- [7] L. Mahadevan *et al.*, *Rolling droplets*, Physics of fluids, 11(9), p. 2449-2453, 1999.
- [8] D. Richard *et al.*, *Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid*, Europhys. Lett., 48(3), p. 286-291, 1999.
- [9] H.Y.Kim *et al.*, *Sliding of Liquid Drops Down an Inclined Solid Surface*, Journal of Colloid and Interface Science, 247, p. 372–380, 2002.
- [10] C. Semperebon, *Drops sliding across tilted stripes*, preprint, 2014.
- [11] A.Ulman, *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*, Chem. Rev., 96, p. 1533–1554, 1996.
- [12] M.H. Jung *et al.*, *Characterization of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on silicon (100) surface*, Korean J. Chem. Eng., 26(6), 1778-1784, 2009.
- [13] N. Le Grand *et al.*, *Shape and motion of drops sliding down an inclined plane*, Journal of

Fluid Mechanics, 541, p. 293-315,2005.

- [14] A. Cerea, *Scivolamento di gocce d'acqua su superfici chimicamente strutturate*, Tesi di Laurea triennale in Fisica, 2012.