

Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Formazione di gocce viscoelastiche in giunzioni microfluidiche

Laureanda:
Laura Dal Toso
Matricola 1027062

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

Anno Accademico 2014-2015

Indice

Introduzione	5
1 Introduzione teorica	7
1.1 Proprietà reologiche dei fluidi complessi	7
1.1.1 Viscosità	7
1.1.2 Shear thinning e shear thickening	8
1.2 Polimeri	8
1.2.1 Poliacrilamide	9
1.2.2 Xantano	10
1.3 Fenomenologia della produzione di gocce	10
2 Metodi e procedure	13
2.1 Toner chip	14
2.2 NOA chip	14
2.3 PDMS chip	15
2.4 Soluzioni	16
2.5 Descrizione dell'apparato	17
3 Analisi dati e risultati	19
3.1 NOA chip	19
3.2 PDMS chip	20
4 Conclusioni	25
Bibliografia	27

Introduzione

La microfluidica è la materia che studia i fenomeni riguardanti i fluidi in dimensioni dell'ordine del micrometro. Negli ultimi anni questo ramo interdisciplinare ha avuto un grande sviluppo, grazie anche all'interesse delle industrie. Lo studio della microfluidica si può svolgere in due diverse modalità: la microfluidica aperta che studia il comportamento all'interfaccia liquido-gas e la microfluidica chiusa che studia le gocce all'interno di canali. L'utilizzo di dispositivi (chip) che racchiudono canali di dimensioni micrometriche per la produzione di gocce offre notevoli vantaggi quali un elevato controllo sui flussi di fluido, una produzione di gocce controllata e riproducibile e la possibilità di reazioni localizzate.

Le giunzioni microfluidiche utilizzate per il nostro esperimento sono le giunzioni a T (d'ora in poi T-junctions) [5], composte da due canali perpendicolari tra loro di dimensioni che variano da $200\mu m$ per $250\mu m$ a $120\mu m$ per $90\mu m$ a seconda dei chip usati. In uno dei due canali scorre la fase dispersa, nel nostro caso esadecano o olio di lino, nel secondo canale scorre la fase continua ossia la soluzione di polimero ed acqua. Con riferimento alla Fig 1 chiamiamo l la lunghezza della goccia e w la larghezza del canale.

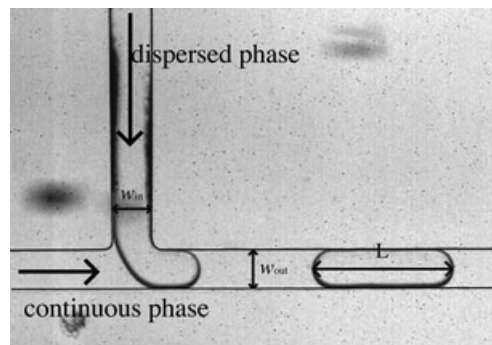


Figura 1: T-junction

A seconda della velocità dei flussi e della larghezza del canale possiamo osservare diversi regimi all'interno dei canali, che vanno dallo squeezing al co-flow. Le grandezze che si analizzano per caratterizzare la produzione di gocce, quali la lunghezza delle stesse o la frequenza di produzione dipendono dalla geometria dei canali e dai flussi utilizzati. Una grandezza che racchiude tutte queste informazioni è il numero capillare Ca che si definisce come $Ca = \frac{\mu v_c}{\gamma}$ ove μ è la viscosità v_c è la velocità della fase continua e γ la tensione superficiale

all'interfaccia. Un basso valore di Ca indica che la tensione interfacciale è grande rispetto alla forza viscosa.

Sono stati pubblicati svariati articoli riguardanti la formazione di gocce di olio in acqua e acqua in olio utilizzando fluidi Newtoniani come fase continua [1, 2], ma non si sa cosa succeda utilizzando invece un fluido non Newtoniano. Questo caso è molto interessante da studiare poiché in natura esistono moltissimi fluidi non Newtoniani, per esempio il sangue, l'asfalto o il dentifricio la cui viscosità è una funzione talvolta complicata della storia reologica del campione. In questo lavoro di tesi sono state scelte come sistema modello soluzioni di polimeri.

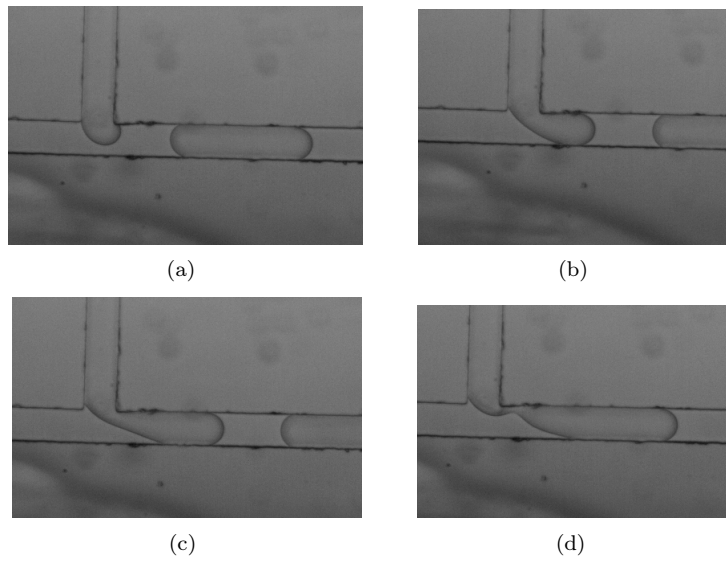


Figura 2: Processo di formazione delle gocce

Capitolo 1

Introduzione teorica

1.1 Proprietà reologiche dei fluidi complessi

In questo paragrafo saranno illustrate le principali proprietà reologiche dei fluidi complessi, ossia le caratteristiche che descrivono il modo particolare in cui essi rispondono a una sollecitazione esterna[3].

1.1.1 Viscosità

Una grandezza utile per descrivere i fluidi è la viscosità η definita come la resistenza opposta dal materiale a fluire sotto l'azione di uno sforzo, misurata in Poiseuille nel SI o più spesso in Poise. Per i fluidi di tipo Newtoniano la legge che lega lo sforzo di taglio (o shear stress) τ e la velocità di deformazione di taglio (o shear rate) $\dot{\gamma}$ è $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$.

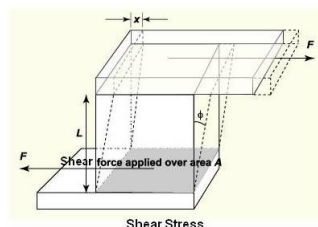


Figura 1.1: Shear stress

I fluidi non Newtoniani si distinguono da quelli Newtoniani principalmente per il fatto che la loro viscosità varia a seconda dello sforzo di taglio applicato. Si può verificare sperimentalmente che la legge che lega queste due grandezze nel caso non Newtoniano è la legge di potenza $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ ove $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ è lo sforzo di taglio applicato, e n è un parametro diverso per ogni fluido. Per essere più precisi per i fluidi non Newtoniani lo shear rate, e dunque la viscosità, non è costante nel volume del canale ma ha un suo andamento dipendente dalla distanza dalle pareti. Dunque il valore di $\dot{\gamma}$ che considereremo è in realtà la media di tutti i possibili $\dot{\gamma}$ all'interno del canale.

Data la necessità di descrivere le forze non solo in modulo e direzione, ma anche specificando il piano il cui esse agiscono, si introduce il tensore degli sforzi

definito da

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

dove il primo indice si riferisce alla direzione normale al piano su cui agisce lo sforzo, il secondo alla direzione dello sforzo. Il tensore degli sforzi è legato alla forza applicata dalla relazione $F = n \cdot \sigma_{ij}$ ove n è il versore normale al piano di applicazione della forza. Nei fluidi newtoniani il tensore σ_{ij} non ha termini diagonali, invece nei liquidi polimerici le componenti σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} sono presenti e sono collegate alla componente elastica dei fluidi viscoelastici.

Poiché la viscosità dipende dalle forze di coesione interne del fluido, essa può variare a seconda della temperatura. Per il nostro esperimento abbiamo verificato, utilizzando il viscosimetro di Ubbelohde, che la viscosità delle soluzioni polimeriche non cambiasse significativamente nel range di temperature tra 18°C e 33°C.

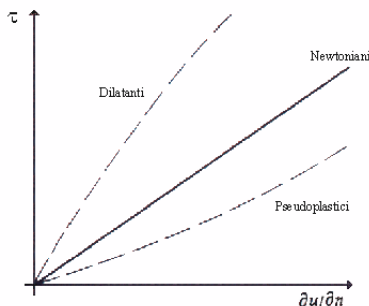


Figura 1.2: Confronto fluidi Newtoniani e non Newtoniani

1.1.2 Shear thinning e shear thickening

Applicando una forza ad un fluido non Newtoniano si possono osservare dei fenomeni che non si verificano nel caso Newtoniano. Si nota che applicando uno sforzo di taglio intenso e di breve durata su un fluido dilatante, ad esempio maizena e acqua, esso tende a comportarsi come un solido. Questo fenomeno per cui la viscosità cresce all'aumentare dello shear rate è detto shear thickening. Viceversa, se la viscosità diminuisce all'aumentare dello shear rate si osserva il fenomeno detto shear thinning ed i fluidi che si comportano in tale maniera si dicono pseudoplastici.

Ricordando che per i fluidi Newtoniani la relazione tra la viscosità e lo sforzo di taglio è data da $\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$, si avrà shear thinning se $n < 1$, shear thickening per $n > 1$.

1.2 Polimeri

I polimeri sono lunghe catene di molecole risultanti dall'unione mediante legami covalenti di unità strutturali con basso peso molecolare dette monomeri[7][8]. A seconda della composizione i polimeri si suddividono in omopolimeri, formati da

unità strutturali uguali, e copolimeri formati da monomeri diversi. I polimeri possono essere naturali o sintetici: i primi sono per esempio le proteine o la cellulosa, i secondi invece sono le plastiche, le resine e le gomme. Le proprietà fisiche dei polimeri dipendono da fattori come la disposizione delle molecole, la struttura del polimero (lineare, tridimensionale), la natura dei monomeri o la temperatura.

Quando i polimeri sono utilizzati in una soluzione, un parametro importante è la concentrazione di overlap definita come

$$c^* = \sqrt{\frac{nlC_\infty}{6}} \frac{M}{N_A}$$

ovvero la concentrazione tale per cui le molecole di polimero cominciano a sovrapporsi e ad intrecciarsi le une alle altre. Nella formula precedente si è indicato con n il numero di legami del polimero, con l la lunghezza media del legame, con C_∞ la lunghezza caratteristica del polimero, con M la massa molecolare del polimero mentre con N_A il numero di Avogadro. Si nota che se la concentrazione c risulta minore di c^* la viscosità del fluido cresce circa linearmente con la concentrazione del polimero, invece se $c > c^*$ la viscosità aumenta molto più rapidamente.

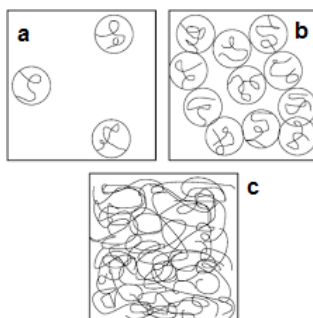
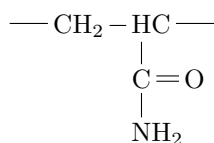


Figura 1.3: la figura **a** rappresenta un fluido diluito in cui le molecole non interagiscono. La figura **b** mostra un fluido alla concentrazione di overlap: si notano le molecole che cominciano a sovrapporsi. La figura **c** rappresenta un fluido concentrato in cui le molecole sono completamente sovrapposte ed intrecciate le une alle altre.

1.2.1 Poliacrilamide

Il polimero che utilizzeremo è il poliacrilamide (PAA), un polimero lineare la cui unità strutturale è



Ha un peso molecolare elevato $M_w = 4 \cdot 10^6 Da$, ed è completamente solubile in acqua. Il PAA usato in laboratorio si presenta sotto forma di polvere. E' utilizzato principalmente come reattivo coagulante flocculante nella purificazione delle acque e in alcuni processi industriali come la produzione della carta. Le soluzioni di PAA ad elevate concentrazioni mostrano un leggero shear thinning ovvero la viscosità diminuisce leggermente all' aumentare dello sforzo di taglio.

1.2.2 Xantano

Un altro polimero che abbiamo usato nella seconda parte dell'esperimento è lo xantano, un polisaccaride ad elevato peso molecolare ($M_w = 7,6 \cdot 10^6 g/mol$) prodotto dal batterio *Xanthomonas campestris*. La formula chimica di un monomero di Xantano è $C_{35}H_{49}O_{29}$. Esso è solubile in acqua e, alle concentrazioni da noi utilizzate, la soluzione risultante ha le caratteristiche di un fluido pseudo-plastico e presenta fin dalle basse concentrazioni il fenomeno di shear thinning. Principalmente viene utilizzato come stabilizzante nell'industria alimentare e cosmetica.

1.3 Fenomenologia della produzione di gocce

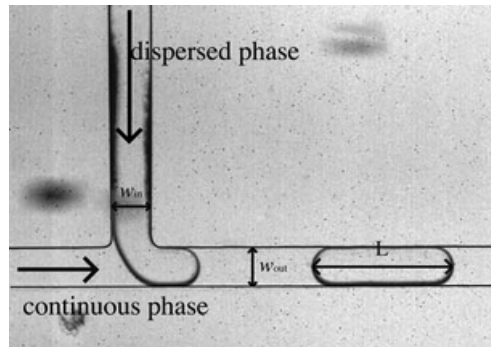


Figura 1.4: T-junction

In corrispondenza della zona di giunzione tra i due canali si formano le gocce, grazie all'azione di due forze: lo shear stress viscoso τ che tende a deformare l'interfaccia e la pressione capillare ΔP che si oppone a questa deformazione. Queste due grandezze si esprimono come $\tau = \frac{\mu Q_c}{hw_c^2}$ con h profondità del canale e Q_c flusso della fase continua e $\Delta P \approx \frac{2\gamma}{r}$ con r raggio di curvatura all'interfaccia tra le due fasi. Poiché la lunghezza delle gocce, che è ciò che vogliamo misurare, dipende dalla geometria del canale e dai flussi di fase continua è utile riferirsi al numero capillare $Ca = \frac{\mu v_c}{\gamma}$ della fase continua per descrivere il sistema. In microfluidica il numero capillare è compreso tra 10^{-5} ed 1. Un valore basso del numero capillare indica che la tensione interfacciale è grande rispetto allo shear stress viscoso. In queste condizioni le gocce tendono a minimizzare la loro superficie acquisiscono una forma sferica, o nel nostro caso essendo limitate dalla geometria rendono sferiche solo le due estremità.

Quando la goccia che si sta formando invade il canale il flusso della fase continua trova un ostacolo e si genera un aumento della pressione dinamica sull'interfaccia posteriore della goccia non ancora formata, con conseguente rottura della stessa. Una volta avvenuta la rottura la goccia è trasportata dalla fase continua lungo il canale. A seconda della velocità dei flussi e della larghezza del canale possiamo osservare diversi regimi all'interno dei canali, che vanno dallo squeezing al co-flow. Lo squeezing avviene per bassi flussi, e in questo caso la goccia crescendo occupa tutto il canale prima di rompersi. Aumentando i flussi si passa al regime di dripping in cui le gocce sono più corte che nel regime di squeezing e si rompono prima di occupare tutto il canale. La transizione tra i due flussi avviene per $Ca^* \approx 0.015$. Il regime successivo è il jetting, in cui si osservano gocce più piccole e veloci. All'aumentare ulteriore dei flussi si arriva al co-flow, regime in cui i due fluidi scorrono uno parallelo all'altro senza più formazione di gocce.

Capitolo 2

Metodi e procedure

Nello studio della formazione di gocce in un canale microfluidico si devono affrontare diverse difficoltà, dovute al fatto che è molto complicato controllare la produzione di gocce. Ci sono infatti molti fattori fisici che possono influenzare questo processo ad esempio la struttura dei canali, la resistenza dovuta ai tubi e la pressione che agisce sui fluidi che scorrono dentro di essi. Inoltre il materiale di cui sono fatti i canali risulta determinante per studiare il comportamento delle gocce: sarebbe infatti auspicabile utilizzare dei materiali perfettamente idrofili, cosa che si è rivelata difficile da realizzare. L'idrofilità di un materiale si stabilisce in base all'angolo di contatto θ tra una goccia di liquido ed il materiale stesso. Se $\theta < 90^\circ$ si è nel caso di materiale idrofilico, se invece $\theta > 90^\circ$ il materiale è idrofobico[6]. Il materiale perfetto per i chip sarebbe stato il vetro, ma con i mezzi a disposizione nel laboratorio la lavorazione di questo materiale è quasi impossibile se si vuole ottenere un dispositivo di dimensioni millimetriche con canali il più possibile lisci. Abbiamo dovuto dunque provare altri materiali, cercando di avvicinarci alle caratteristiche idrofiliche del vetro. Per questo progetto si sono utilizzati tre tipi di chip, di cui spiegherò in seguito le caratteristiche ed il processo di produzione.

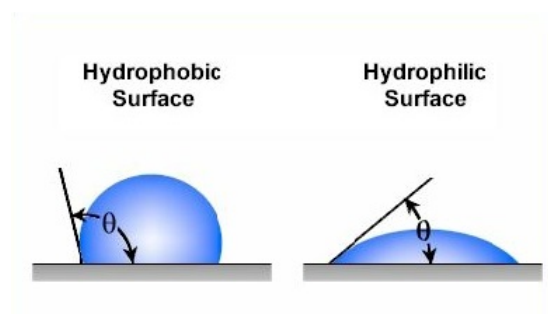


Figura 2.1: Angolo di contatto per superfici idrofobiche ed idrofiliche.

2.1 Toner chip

La prima scelta per l'esperimento sono stati i chip di toner perché offrono vantaggi quali il costo basso, la facile realizzazione e la possibilità di produrre sia gocce di olio in acqua che di acqua in olio[4]. Il primo passaggio per la produzione di un chip di toner è disegnare, attraverso un programma apposito, nel nostro caso Corel Draw, un modello della giunzione scegliendo la larghezza e la lunghezza dei due canali. Attraverso una stampante laser (Hewlett-Packard modello 4250) si procede alla stampa di quattro strati di toner su ciascun lato di un foglio di acetato, che viene poi inserito nello *knife plotter* (Craft Robo CC200-20, Graph-tec) il quale incide sul foglio stesso il canale progettato. Il foglio risultante viene inserito tra due fogli di acetato trasparenti uno dei quali risulta forato per consentire poi l'accesso ai tubi. Si procede fissando i fogli uno all'altro con una laminatrice a 150°C. A questo punto si incollano con l'araldite tre tubi in corrispondenza della parte terminale di ciascun canale. All'interno di questi tubi verranno inseriti per l'esperimento dei tubicini più piccoli in cui scorrerà il fluido. Inizialmente i chip costruiti erano larghi circa 250 μm ma abbiamo notato che dopo poche misure si danneggiavano rendendo impossibile la presa dati. Abbiamo allora provato ad aumentare la larghezza a 500 μm ma questo non ha apportato alcun miglioramento. Poiché il *knife plotter* non è molto preciso i canali potevano avere fino a 40 μm di differenza in larghezza, e questo rendeva impossibile il confronto tra dati ottenuti con chip diversi. Questi chip si sono rivelati buoni per misure a bassa concentrazione di polimero, ma abbiamo constatato che in questo range di concentrazioni il comportamento non è molto differente dal caso Newtoniano dunque non è interessante.

2.2 NOA chip

Per costruire i chip di NOA61 siamo partiti da un master di PDMS (polidimetilsilossano) già presente nel laboratorio. Per ottenere una replica, dopo aver circondato il master con il mastice, abbiamo versato il NOA sul master per uno spessore di circa 5 mm e l'abbiamo poi posto sotto la lampada UV per un'ora affinché polimerizzasse completamente. Verificato che la replica fosse solida in ogni punto, l'abbiamo staccata dal master e abbiamo praticato un foro con un trapano all'estremità di ogni canale per costruire il punto di accesso per i tubi. Per chiudere il chip, si è posta su un foglio di acetato una goccia di NOA ed il tutto è stato inserito nello spin coater affinché si formasse uno strato sottile ed omogeneo di polimero. Completata l'operazione, abbiamo posto il foglio di acetato sotto la lampada UV per 70s. Questo tempo è stato ottenuto sperimentalmente in modo tale che lo strato di NOA fosse abbastanza polimerizzato da non invadere i canali della replica una volta sovrapposto ad essa ma abbastanza liquido da potersi fissare alla replica. La scelta di utilizzare un foglio di acetato per piuttosto che un vetrino è stata dettata dal fatto che la replica di NOA prodotta si caratterizza per una lieve concavità sulla faccia superiore, dovuta alla modalità con cui avviene la polimerizzazione. Sarebbe stato impossibile far aderire completamente il NOA se si fosse trovato su un materiale rigido come il vetro. Abbiamo infine pressato lo strato di NOA alla replica e posto il tutto ancora sotto la lampada in modo tale da completare il processo di polimerizza-

zione. Il chip è stato completato fissando dei tubi con l'araldite per consentire l'ingresso dei fluidi.

Questi chip, oltre ad avere meno impurità lungo le pareti, si sono dimostrati molto più resistenti dei precedenti. Abbiamo potuto prendere misure a concentrazioni più elevate di polimero ma il confronto con il caso Newtoniano si è potuto fare al massimo con la glicerina concentrata al 60 %. La glicerina molto concentrata non si è infatti rivelata un buon solvente per il tensioattivo. Di conseguenza la glicerina non bagnava bene le pareti dei canali e non siamo riusciti a formare le gocce.

2.3 PDMS chip

Poiché abbiamo visto che un fattore molto importante per le misure è l'idrofilità dei canali abbiamo cercato di ottenere un chip le cui pareti fossero di un materiale più idrofilico del NOA. Abbiamo deciso di usare il PDMS (polidimetilsilossano) un polimero siliconico trasparente ed inerte. Per ottenere questo nuovo dispositivo siamo partiti da un master composto da un sottostrato di silicio, ricoperto da uno strato di SU-8 su cui era stata incisa la struttura dei canali. Le dimensioni di questi ultimi sono state misurate al microscopio e sono circa di $120 \mu m$ per $90 \mu m$. Abbiamo mescolato il PDMS con un catalizzatore in proporzione 1:10 in modo che il silicone potesse polimerizzare, e posto il tutto nella camera a vuoto per eliminare le bolle formatesi durante il mescolamento. Finito il degasaggio abbiamo costruito con il mastice un bordo intorno al master e abbiamo posizionato su di esso tre fili di ferro alle estremità dei canali per consentire l'accesso ai tubi. Successivamente è stato versato il PDMS sul master per uno spessore di circa 4 mm. Si è posto il tutto in forno a $80^\circ C$ per un'ora. In questo caso la polimerizzazione sarebbe avvenuta anche a temperatura ambiente ma avrebbe richiesto tempi più lunghi. Completato questo passaggio il PDMS è stato staccato dal master, i fili di ferro sono stati tolti ed è stato inserito un tubo in corrispondenza di ciascun foro. Ciascuno di essi è stato fissato alla superficie esterna del chip con del PDMS.

Affiché quest'ultimo diventasse solido abbiamo inserito di nuovo nel forno la struttura di PDMS con i tubi. Nel frattempo abbiamo preparato la parte superiore del chip versando una goccia di PDMS su di un vetrino e inserendolo nello spin coater per ottenere uno strato uniforme e sottile che è stato poi messo in forno a $80^\circ C$ fino a polimerizzazione completa. Per chiudere il chip unendo le due parti abbiamo utilizzato il plasma. Il PDMS senza alcun trattamento risulta inerte ma l'esposizione al plasma attiva la superficie del chip. Basta dunque unire le due parti perché esse si incollino tra loro attraverso la formazione di legami chimici. Abbiamo sfruttato la capacità del PDMS esposto al plasma di formare legami anche per rendere i canali più idrofili. Appena chiuso il chip si è fatto scorrere del PVP (polivinilpirrolidone) nei canali per dieci minuti, in modo tale che esso si legasse chimicamente alle pareti formando uno strato sottile idrofilico.

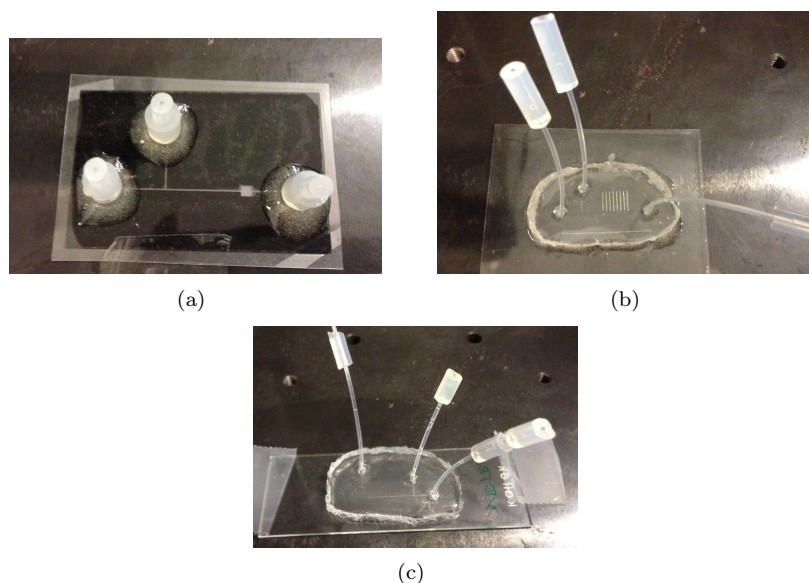


Figura 2.2: Confronto tra il chip di toner in a), il chip di NOA in b) e quello in PDMS in c).

2.4 Soluzioni

Per preparare le soluzioni di poliacrilamide abbiamo utilizzato una bilancia con precisione al decimo di milligrammo per pesare in un becher la percentuale di polimero necessaria per ottenere la concentrazione più alta (15000 ppm). Affinché il poliacrilamide si sciogliesse completamente si è poi usato lo stirrer, uno strumento composto principalmente da un piatto magnetico rotante con velocità regolabile. Abbiamo inserito nel becher un piccolo magnete detto ancorotta che, una volta posto il becher sullo stirrer, ruota seguendo il piatto magnetico e mescola la soluzione. Per ottenere tutte le altre soluzioni abbiamo diluito la soluzione più concentrata. Le soluzioni di xantano sono state preparate allo stesso modo. Per riprodurre il caso Newtoniano si è usata una soluzione di glicerina ed acqua, preparata di volta in volta in modo tale da ottenere soluzioni con le stesse viscosità delle soluzioni polimeriche già analizzate. Poiché i materiali utilizzati per costruire i chip di toner e di NOA si rivelano poco idrofilici è stato aggiunto alla fase continua del tensioattivo in modo tale che essa bagnasse bene i canali. Abbiamo usato sia nel caso non Newtoniano che nel caso Newtoniano il Triton-X100 in concentrazione dello 0,5 %. L'aggiunta di tensioattivo non è stata necessaria per i chip di PDMS poiché il trattamento con il plasma e poi con il PVP ha reso le pareti idrofiliche. L'olio scelto come fase dispersa per i chip di toner e di NOA è l'esadecano, in quanto esso è apolare e non viene assorbito dai materiali che costituiscono i canali. La scelta di inserire il polimero nella fase continua piuttosto che nella fase dispersa è stata dettata dal fatto che questo è il caso in cui ci si aspettano effetti viscoelastici più evidenti. Con il chip di PDMS non abbiamo potuto utilizzare l'esadecano come fase dispersa poiché, essendo questo un olio formato da catene piccole sarebbe in parte stato assorbito dal PDMS provocando un rigonfiamento dei canali. Si è preferito usare un olio

vegetale, che essendo formato da molecole più grosse non avrebbe risentito dello stesso effetto. Abbiamo scelto di usare olio di lino perché si trova facilmente in forma pura.

2.5 Descrizione dell'apparato

Gurdando la Fig. 2.3 si notano a sinistra le due siringhe di plastica del diametro di 12 mm inserite ognuna in una pompa siringa (PHD 2000, Harvard Apparatus). Essa comprime i pistoni delle siringhe in modo da ottenere nei tubi un flusso costante, la cui intensità si regola dal display dello strumento. Con i chip di PDMS volevamo lavorare agli stessi regimi (squeezing/dripping) con cui abbiamo lavorato in precedenza, dunque ottenere numeri capillari simili. Ricordando che $Ca = \frac{\mu v_c}{\gamma}$ e $v_c = \frac{Q_c}{S}$ si può notare che essendo la sezione S molto più piccola si deve lavorare a velocità minori e dunque flussi Q_c minori per ottenere numeri capillari simili. Poiché la syringe pump non riusciva a raggiungere i flussi necessari con le siringhe finora usate, si sono usate siringhe più piccole del diametro di 3,5 mm. Due tubi collegano le siringhe al chip, posto sul microscopio (Nikon Eclipse Ti). Sulla destra si nota il tubo di scarico che porta i fluidi di scarto in un bicchierino. Al microscopio è collegata una telecamera che registra le immagini e le invia al computer.

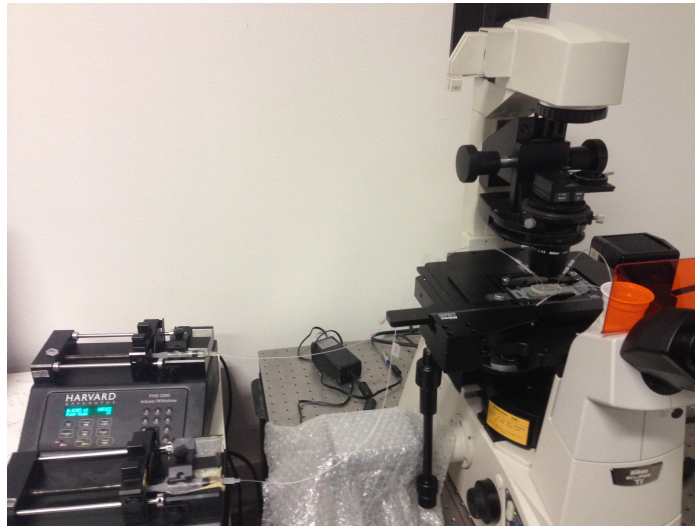


Figura 2.3: Apparato

Capitolo 3

Analisi dati e risultati

Per la presa dati si è utilizzato un programma su Labview, che visualizza l'immagine ingrandita del dispositivo mostrando la produzione di gocce in tempo reale. Il programma riesce ad individuare le due estremità della goccia e a misurarne la lunghezza. Per prendere le misure è necessario assicurarsi di volta in volta che i fussi si siano stabilizzati sul valore impostato sulla pompa siringa. Per una maggiore precisione ci siamo affidati ad un grafico che mostrava l'andamento della lunghezza delle varie gocce nel tempo permettendoci di visualizzare con facilità quando il flusso era stabile. Tutti i dati utili all'analisi, ovvero le intensità dei flussi delle fasi dispersa e continua e la misura delle gocce, venivano salvati da questo programma su un file scelto in precedenza.

3.1 NOA chip

L'analisi per i dati ottenuti con i chip di toner non è stata portata a termine in quanto non si è riusciti a prendere un intero set di misure con lo stesso dispositivo. I chip di NOA hanno fornito delle misure analizzabili per quanto riguarda il PAA a tre diverse concentrazioni: 1000ppm, 5000ppm e 10000ppm. Tutti i dati del campione di NOA sono stati presi mantenendo fisso ad uno il rapporto tra il flusso della fase continua e quello della fase dispersa. Per ogni coppia di valori è stata calcolata la media della lunghezza delle diverse gocce, con il relativo errore. Nei grafici si è scelto di esprimere la lunghezza in funzione del numero capillare invece che in funzione del flusso Q_c per rendere confrontabili i grafici di polimero a diverse concentrazioni. La tensione superficiale utilizzata per il calcolo di Ca è $\gamma_{esadecano} = 5$ mN/m per l'interfaccia esadecano-acqua. Nei tre grafici a) b) e c) della Fig.3.1 si nota come la taglia delle gocce tenda a diminuire aumentando la concentrazione di polimero. Guardando la zona di squeezing si nota che a 1000 ppm il rapporto l/w è circa 3.1 a 5000 ppm scende a 2.9 mentre a 10000 ppm risulta 2.7. L'effetto però è molto piccolo se consideriamo che la viscosità varia notevolmente (da circa 10 cP a 80cP). Si può spiegare la presenza di grandi barre d'errore corrispondenti alle gocce nella zona a bassi Ca perché in quella regione il comportamento delle gocce è molto instabile, a causa delle pompe siringhe che non funzionano bene a bassi flussi e dei possibili movimenti dei tubi che influiscono sulla dimensione delle gocce prodotte.

Possiamo fare il confronto tra la soluzione di poliacrilamide a 5000 ppm e la glicerina concentrata al 60 % (Fig. 3.1 d)) poiché presentano la stessa viscosità. Notiamo che nella zona di squeezing il caso Newtoniano presenti una lunghezza intorno a 3.4 invece il caso non Newtoniano si attesti intorno a 2.8. Si nota che come ci aspettavamo il passaggio da squeezing a dripping avviene prima nel campione di PAA che con la glicerina.

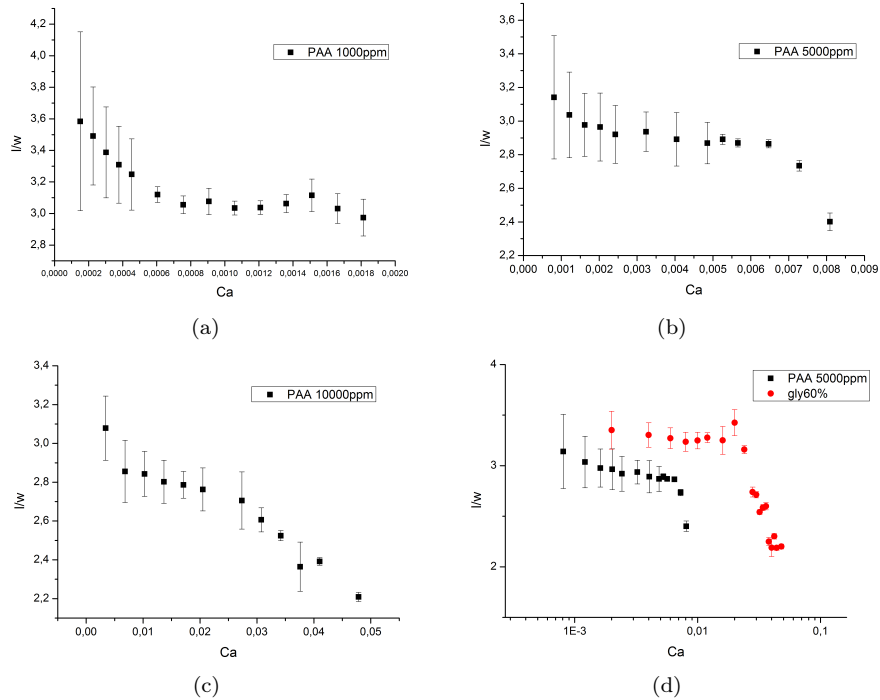


Figura 3.1: Soluzioni di PAA nel chip di NOA. In grafico si vede l'andamento della lunghezza della gocce normalizzata alla larghezza del canale in funzione del numero capillare della fase continua. Nella figura a) si è usata la soluzione a 1000 ppm, in b) si vedono i dati relativi alla soluzione a 5000 ppm, in c) quelli relativi alla soluzione a 10000 ppm ed in d) si vede il confronto tra i dati presi per la soluzione di PAA a 5000 ppm e la glicerina concentrata al 60%.

3.2 PDMS chip

Con i chip di PDMS si sono prese misure con una sola soluzione di poliacrilamide, con una concentrazione di 10000 ppm. Ci siamo fermati a questa misura perché abbiamo constatato che a questa concentrazione le lunghezze relative ai dati polimerici e quelle invece fatte con la glicerina a concentrazione confrontabile sono molto vicine (Fig.3.2). Per vedere un effetto più evidente avremmo dovuto aumentare la concentrazione del polimero oppure aumentare i flussi. Entrambe le strade non ci sono sembrate percorribili, poiché per alte concentrazioni come per intensi flussi l'apparato non funziona correttamente e provoca grandi variazioni nella lunghezza delle gocce.

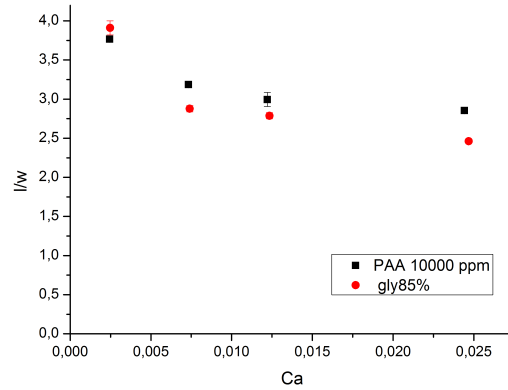


Figura 3.2: Confronto tra la soluzione di PAA a 10000 ppm e la glicerina all'85%. In grafico si mostra l'andamento della lunghezza delle gocce normalizzata alla lunghezza del canale in funzione del numero capillare della fase continua.

Date queste considerazioni abbiamo pensato di utilizzare lo xantano, che presenta effetti viscoelastici anche a concentrazioni basse permettendoci di notare l'effetto dovuto alla non linearità di η a flussi e concentrazioni più basse. Sono state preparate tre soluzioni a tre diverse concentrazioni: 800 ppm, 1500 ppm e 2500 ppm. Il confronto con il caso Newtoniano si può fare tra la glicerina all' 85 % e la soluzione a 800 ppm. Per ricavare Ca si è usata $\gamma_{lino} = 10mN/m$ per l'interfaccia olio di lino-acqua. Si è verificato che la tensione superficiale tra olio di lino e la soluzione di glicerina all'85 % è poco meno di 10 mN/m.

Si osserva che la glicerina sta sempre al di sotto delle curve polimeriche, poiché essa rappresenta il caso Newtoniano in cui la viscosità cresce linearmente con lo shear stress. Lo xantano invece risente dell' effetto di shear thinning dunque, come si vede dalla Fig 3.5 mostra una viscosità minore al crescere dello shear rate. Le curve relative a diverse concentrazioni di polimero sono quasi sovrapposte poiché pur avendo concentrazioni diverse, le soluzioni possiedono viscosità molto vicine ad alti shear rate. Nella Fig 3.4 si mostra l'andamento del rapporto tra la lunghezza delle gocce la lunghezza del canale mantenendo sempre la soluzione a 800 ppm e cambiando il rapporto tra il flusso di fase dispersa e quello di fase continua. All'aumentare del flusso di fase continua, a parità di rapporto Q_d/Q_c la lunghezza delle gocce diminuisce come ci si aspettava. Riportiamo lo stesso grafico anche per la soluzione a 1500 ppm.

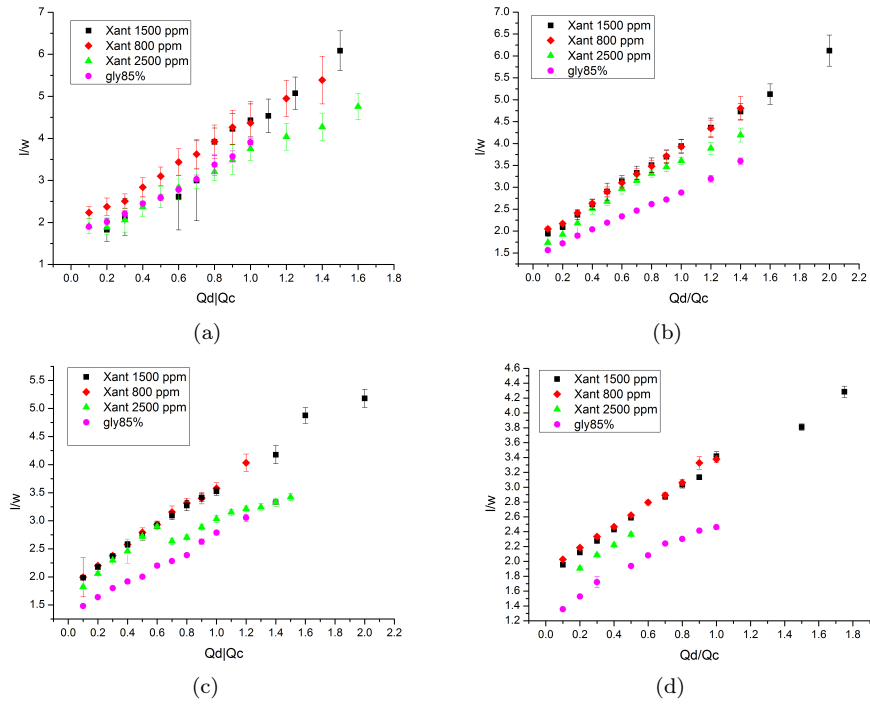


Figura 3.3: Campioni a diverse concentrazioni di Xantano. Nei quattro grafici si vede l'andamento della lunghezza delle gocce normalizzata sulle dimensioni del canale in funzione del rapporto tra i flussi di fase dispersa e fase continua. Ogni retta di diverso colore rappresenta un campione a diversa concentrazione di polimero: il rombo rosso si riferisce alla soluzione di xantano a 800 ppm, il quadrato nero alla soluzione a 1500 ppm, il triangolo verde alla soluzione a 2500 ppm e il cerchio viola alla soluzione di glicerina concentrata all' 85%. In figura a) si trovano i dati presi a $Q_c = 0,2 \mu\text{l}/\text{min}$ fissato, in b) si è fissata $Q_c = 0,6 \mu\text{l}/\text{min}$, in c) $Q_c = 1 \mu\text{l}/\text{min}$, in d) $Q_c = 2 \mu\text{l}/\text{min}$.

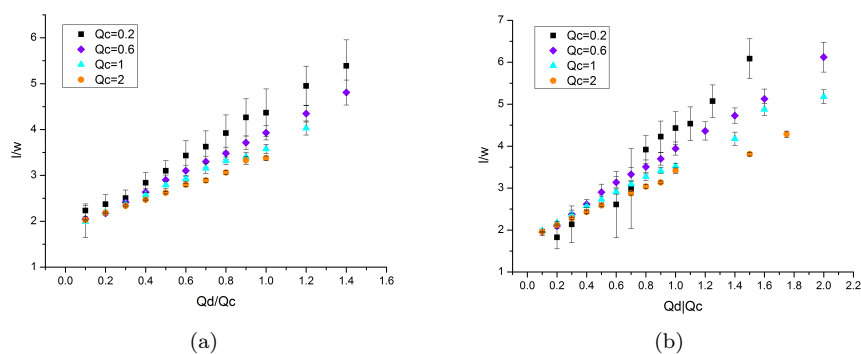


Figura 3.4: Campioni di Xantano. Nei due grafici si vede l'andamento della lunghezza delle gocce normalizzata sulle dimensioni del canale in funzione del rapporto tra i flussi di fase dispersa e fase continua. Per il grafico a) si è usata la soluzione a 800 ppm, per il grafico b) la soluzione a 1500 ppm. Ogni retta corrisponde ad un valore di Q_c fissato: il quadrato nero corrisponde a $Q_c = 0.2 \mu\text{l}/\text{min}$, il rombo viola a $Q_c = 0.6 \mu\text{l}/\text{min}$, il triangolo azzurro a $Q_c = 1 \mu\text{l}/\text{min}$ e il cerchio arancione a $Q_c = 2 \mu\text{l}/\text{min}$.

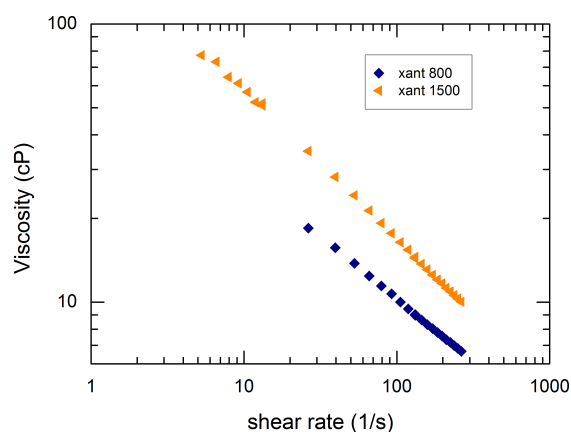


Figura 3.5: Viscosità delle soluzioni a 800 ppm e 1500 ppm di xantano a diversi shear rate.

Capitolo 4

Conclusioni

Nel periodo dedicato a questa tesi si sono costruiti e testati tre diversi tipi di chip con giunzioni a T per produrre gocce viscoelastiche usando delle soluzioni di polimero come fase continua ed esadecano/olio di lino come fase dispersa. Abbiamo preso delle misure nei chip di toner e di PDMS cambiando le concentrazioni di polimero in soluzione e dopo l'analisi della lunghezza delle gocce abbiamo visto che l'effetto viscoelastico pur essendo presente non era molto marcato. A questo punto abbiamo scelto di usare lo xantano, polimero per cui gli effetti viscoelastici sono più evidenti già a basse concentrazioni di polimero in soluzione.

Abbiamo osservato una differenza tra il comportamento della glicerina e quello dello xantano alla stessa viscosità, dunque si può dire che il fatto di usare questo polimero in soluzione piuttosto che un fluido Newtoniano incida sulle dimensioni delle gocce. Si potrebbe approfondire questo esperimento studiando il passaggio da squeezing a dripping delle diverse soluzioni per capire quali effetti abbia l'utilizzo di un fluido non Newtoniano in questo contesto. Per essere più precisi si potrebbe inoltre considerare la distribuzione della viscosità nello spazio e non ridursi ad un valore medio. Un'idea per migliorare l'apparato è utilizzare un chip di vetro invece che quello di PDMS. Un possibile sviluppo ulteriore è il confronto dei dati sperimentali con le simulazioni del prof. Mauro Sbragaglia dell' Università di Roma "Tor Vergata".

Bibliografia

- [1] Whitesides G. M. *The origins and the future of micro uidics*. Nature,442, 2006.
- [2] S. Y. Teh, R. Lin, L.H. Hung, and A. P. Lee. *Droplet micro uidics*. Lab on a Chip, 8, 2008.
- [3] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York, Oxford OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1999.
- [4] Evandro Piccin, Davide Ferraro, Paolo Sartori, Enrico Chiarello, Matteo Pierno, Giampaolo Mistura. *Generation of water-in-oil and oil-in-water microdroplets in polyester-toner microfluidic devices*.Sensors and Actuators B, 196,2014.
- [5] Francesca Tesser. *Production of monodispersed droplets in a T-junction device*. Master thesis, Università degli studi di Padova, 2011/2012.
- [6] Pierre-Gilles de Gennes,Françoise Brochard-Wyart, David Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena. Drop, Bubble, Pearls, Waves*.Springer,2003.
- [7] L.H.Sperling. *Introduction to physical polymer science*.Wiley-Interscience, 1992.
- [8] M.Guaita, F.Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte. *Fondamenti di scienza dei polimeri*. Ed. Nuova Cultura, 2006.