



Università degli Studi di Padova

**DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA
“GALILEO GALILEI”**

Tesi di Laurea in Fisica

Scivolamento di Gocce non newtoniane

Laureando

Michele Minchio

Relatore

Prof. M. Pierno

Correlatore

Prof. G. Mistura

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

Indice

1	Introduzione	1
2	Scivolamento di gocce non newtoniane	3
2.1	Gocce non newtoniane su superfici omogenee	3
2.2	Proprietà reologiche dei fluidi complessi	5
2.2.1	Shear thinning e Shear thickening	7
2.2.2	Viscoelastici, Storage and Loss Moduli	8
2.2.3	Il tensore degli sforzi, Normal stress effect	9
2.3	Polimeri	13
2.3.1	Poliacrilammide	14
3	Apparato strumentale	15
3.1	Strumentazione	15
3.1.1	Strumentazione per le misure di scivolamento	15
3.1.2	Strumentazione per l'acquisizione dei dati sugli angoli statici	16
3.1.3	Strumentazione per la preparazione delle soluzioni	17
3.2	Preparazione della soluzione	17
3.3	L'acquisizione d'immagini di scivolamento	18
3.4	L'analisi delle immagini	18
3.4.1	L'analisi delle immagini per l'angolo di contatto statico	19
3.4.2	L'analisi per lo scivolamento	19
4	Scivolamento di gocce di poliacrilamide in acqua	21
4.1	Dettagli sperimentali	21
4.2	Misure	21
4.3	Risultati	22
4.3.1	Gli angoli di contatto	22
4.3.2	La forma delle gocce	24
4.3.3	Le misure di scivolamento	26

5 Conclusioni	29
Bibliografia	29

Capitolo 1

Introduzione

Dalle gocce d'acqua sul parabrezza dell'auto alla macchia d'olio sui vestiti, i fenomeni di scivolamento sono parte del nostro vissuto quotidiano. Per questo motivo negli ultimi anni si è iniziato un continuo e sempre più fecondo studio sistematico di questi fenomeni, spinti anche da un crescente interesse dell'industria sia sui fenomeni di bagnamento sia nell'ambito di trattamento di superfici. Lo studio di questi fenomeni interfacciali avviene utilizzando gocce dell'ordine della micro scala. Lo studio della fluidica in questi ordini di grandezza si divide in due parti: la microfluidica chiusa, che studia il comportamento di gocce all'interno di canali, e la microfluidica aperta, che ha come peculiarità lo studio dell'interfaccia liquido-gas. Il vantaggio della microfluidica aperta è la possibilità di una diretta manipolazione delle gocce. Sono già stati pubblicati alcuni lavori sullo scivolamento di fluidi newtoniani, su superfici omogenee [12] e su superfici eterogenee [14] che ne descrivono completamente la dinamica sia dello scivolamento che del bagnamento. Però la maggior parte dei fluidi (sangue, dentifricio, vernice, soluzioni polimeriche...) non sono newtoniani e hanno un comportamento più complesso. Questi sistemi non sono ancora stati caratterizzati e studiati in maniera approfondita. Risulta quindi importante osservare il bagnamento e la dinamica dei fluidi complessi: sta diventando sempre più essenziale capire quali modifiche comportano allo scivolamento rispetto ai fluidi newtoniani.

In questa tesi si vuole iniziare a studiare lo scivolamento di fluidi non newtoniani che consistono in soluzioni polimeriche. Dato che per questi esperimenti si usano delle soluzioni di polimeri relativamente semplici, lo studio potrebbe portare a capire come la forma dei polimeri influenza il moto macroscopico delle gocce.

Per fare questo si è iniziato seguendo la strada aperta dall'articolo [3], in cui si studia come la *bagnabilità* di un fluido su una superficie omogenea sia influenzata dalle proprietà non newtoniane del fluido. In questo lavoro di tesi

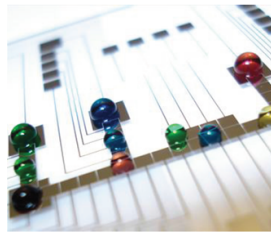


Figura 1.1: Questo dispositivo può misurare il livello di estrogeni in piccoli campioni di tessuto. Il dispositivo usa l'elettrowetting per controllare le gocce tramite l'applicazione di potenziali elettrici. [15]

si prosegue lo studio sullo stesso liquido, analizzando come lo *scivolamento* su una superficie omogenea venga influenzato dalle proprietà non newtoniane del fluido e in particolare come questa è influenzata dalla differenza di stress normale (o normal stress difference).

Nel primo capitolo di questa tesi verrà esposta una breve introduzione alla fisica dello scivolamento ed alle varie proprietà dei fluidi non newtoniani, nel secondo sarà illustrato l'apparato strumentale utilizzato per le misure ed in fine nel terzo ed ultimo capitolo verrà spiegato il metodo usato per l'acquisizione dei dati e presentati nel dettaglio le misure e i principali risultati.

Capitolo 2

Scivolamento di gocce non newtoniane

Il comportamento delle gocce su una superficie omogenea è governato da un perfetto bilanciamento tra forza capillare, forza viscosa e gravità. La forza viscosa in particolare la viscosità è quella che rende interessante la dinamica dei fluidi non newtoniani e in generale dei fluidi complessi, questi fluidi sono delle miscele binarie in cui coesistono due fasi e presentano diversi comportamenti tutti riconducibili a una dipendenza della viscosità dalla deformazione dovuta allo sforzo di taglio.

2.1 Gocce non newtoniane su superfici omogenee

Il comportamento di una goccia su di una superficie può essere descritta dall'angolo di contatto θ che questa forma con la superficie [vedi Figura 2.1]. Il coseno dell'angolo di contatto è definito da:

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.1)$$

Dove γ_{LG} , γ_{SG} e γ_{SL} sono rispettivamente la densità superficiale di energia libera tra le fasi liquido-gas, solido-gas, solido-liquido. Questa condizione da una prima stima di come la goccia si comporta sulla superficie. Si possono distinguere due comportamenti in funzione dall'angolo di contatto uno quando $\theta > \frac{\pi}{2}$ e si dice che la goccia “bagna abbastanza” (idrofila nel caso di una goccia d'acqua) la superficie mentre per $\theta < \frac{\pi}{2}$ si dice che la goccia “non bagna abbastanza” (idrofoba nel caso dell'acqua).

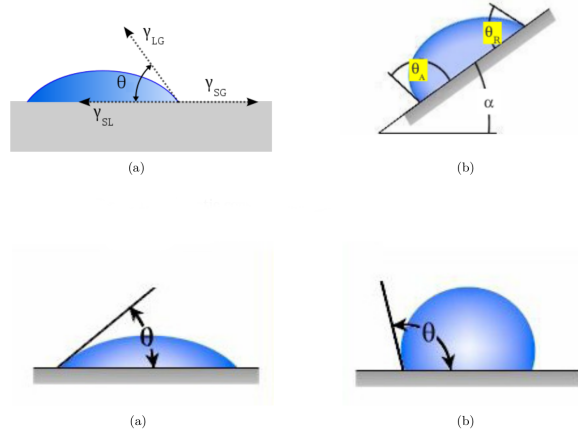


Figura 2.1: Angoli di contatto di avanzamento e ritiro. (a) l'angolo di contatto di una goccia su di una superficie. (b) l'angoli di ritiro e di avanzamento, (c) e (d) due superfici rispettivamente una idrofilica e una idrofobica[11].

Posizionando una goccia su una superficie inclinata, questa viene deformata dalla gravità che la fa scivolare verso il basso. Questa deformazione causa anche il cambiamento dell'angolo di contatto. L'angolo di contatto più basso nel piano inclinato aumenta fino a raggiungere un valore che fa iniziare alla goccia a muoversi, quando raggiunge questo valore viene chiamato angolo di avanzamento (θ_A). L'angolo di contatto più alto nel piano invece diminuisce fino a raggiungere un valore questa volta minimo che fa iniziare alla goccia a muoversi quando raggiunge questo valore viene chiamato angolo di ritiro (θ_R). Riassumendo: Il minimo angolo per cui la goccia avanza si chiama angolo di avanzamento mentre il massimo angolo per cui la goccia inizia a ritirarsi si chiama angolo di ritiro.

La dinamica invece delle gocce su una superficie inclinata è governata dal bilanciamento di tre forze:

- La forza peso, $\approx \rho V g \sin(\alpha)$
- La resistenza viscosa sulla superficie, $\approx -\eta U V^{\frac{1}{3}}$
- Forze di interfaccia, $\approx -\gamma V^{\frac{1}{3}} \Delta\theta$

Dove ρ è la densità del fluido, η la sua viscosità, V è il volume della goccia, U la velocità della goccia, γ è la tensione superficiale, α è l'inclinazione del piano mentre $\Delta\theta$ è un parametro adimensionale che dipende dall'angolo di contatto lungo il perimetro e dalla forma del perimetro. Il comportamento della goccia varia: per angoli di inclinazione piccoli la goccia rimane ferma, al

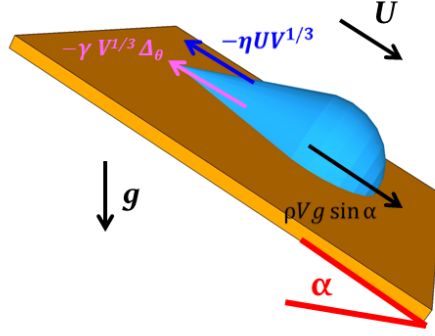


Figura 2.2: Schema sulla dinamica dello scivolamento. U è la velocità mentre g è l'accelerazione di gravità [11]

crescere di α la velocità aumenta fino ad un valore limite. L'angolo minimo per cui la goccia inizia a muoversi si chiama angolo di scivolamento (α_S) e può essere calcolato in funzione dell'angolo di avanzamento e di resessione:

$$\frac{mg}{l} \sin(\alpha_S) = \gamma_{LG}(\cos(\theta_R) - \cos(\theta_A)) \quad (2.2)$$

Dove m è la massa della goccia e l è la lunghezza della goccia. Per angoli maggiori dell'angolo di scivolamento la goccia inizia ad accelerare per raggiungere in breve tempo una velocità limite [12] [11]. La velocità limite è data da un bilanciamento delle tre forze: forza peso, resistenza viscosa e forze di interfaccia. Questo bilanciamento implica una legge del tipo:

$$Ca \simeq Bo_\alpha - Bo_c \quad (2.3)$$

Dove $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$ è il numero capillare, $Bo_\alpha = Bo \sin(\alpha) = V^{\frac{2}{3}} \frac{\rho g}{\gamma} \sin(\alpha)$ è il numero di Bond effettivo basato sulla componente della forza peso parallela al piano, Bo_c è una costante dovuta all'angolo di isteresi della goccia. Per lo scivolamento dei fluidi non newtoniani bisogna tenere presente che la viscosità dipende dallo shear rate quindi dalla velocità. In alcuni casi i fluidi non newtoniani raggiungono un valore limite della velocità che sopra ad un certo angolo di inclinazione smette di aumentare.

2.2 Proprietà reologiche dei fluidi complessi

Per capire gli straordinari comportamenti dei fluidi complessi bisogna confrontarli con quelli dei fluidi "classici" o Newtoniani. Il più comune e abbondante fluido Newtoniano che conosciamo è l'acqua a temperatura ambiente.

La caratteristica fondamentale che distingue un fluido Newtoniano da uno non newtoniano è la dipendenza della viscosità dal tasso di deformazione (o shear rate). Per un fluido Newtoniano la viscosità η dipende linearmente dallo shear rate $\dot{\gamma}$ ¹. I fluidi Newtoniani inoltre non mostrano notevoli va-

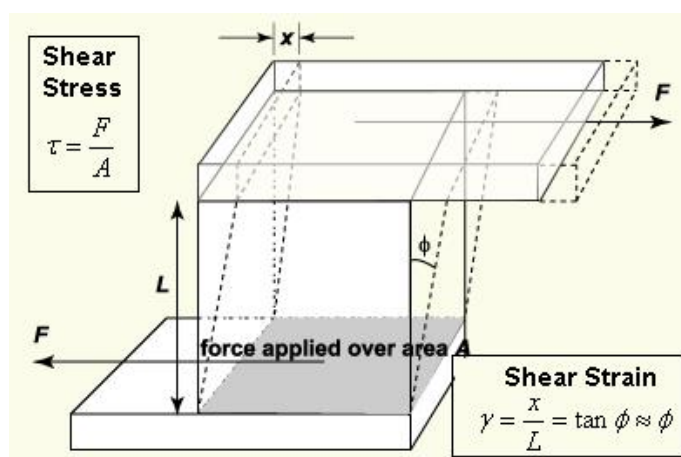


Figura 2.3: Stress di taglio e la conseguente deformazione

razioni macroscopiche (come ad esempio il cambiamento di fase) in risposta all'applicazione di piccoli campi, a meno che non siano estremamente vicini alla loro temperatura di transizione di fase, proprio questo li rende molto più stabili dei fluidi complessi.

La viscosità di un fluido non newtoniano non dipende linearmente dallo shear rate. Sperimentalmente si trova che la viscosità varia con lo shear rate seguendo una legge di potenza.

La Funzione Viscosità è definita come:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.4)$$

dove σ è lo sforzo di taglio, e si può scrivere come

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

essendo n la potenza che mi descrive il fluido.

Si può dunque ricavare la relazione

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (2.6)$$

¹ $\dot{\gamma}$ tasso di deformazione (shear rate) è la velocità con cui un fluido si deforma sotto l'azione di una forza di taglio. Prendendo come esempio [vedi Figura 2.3] la deformazione viene definita come: $\gamma = \frac{x}{h}$ (shear strain) mentre il tasso di deformazione è la velocità con cui si deforma il fluido. Si trova derivando questa quantità per il tempo: $\dot{\gamma} = \frac{1}{h} \frac{dX}{dt}$

dove si può notare che l'equazione dei fluidi Newtoniani risulta un caso particolare di questa legge di potenza con $n = 1$ e k di conseguenza uguale a η .

2.2.1 Shear thinning e Shear thickening

L'assottigliamento e l'ispessimento sotto sforzi di taglio (rispettivamente shear thinning shear thickening) sono i due più famosi comportamenti dei fluidi non newtoniani. Consistono in un discostamento dal comportamento lineare dello shear stress in funzione dello shear rate per viscosità costante con lo shear rate. Come detto in precedenza,

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

È un caso particolare che descrive il comportamento dei fluidi Newtoniani, ma la gran parte dei fluidi però si discosta da questa condizione ($n = 1$) esibendo un sacco di comportamenti diversi.

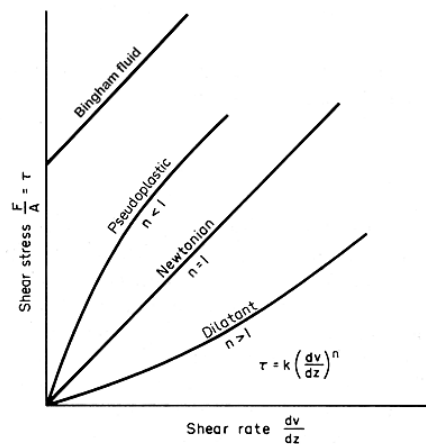


Figura 2.4: Le varie dipendenze dello shear stress nello shear rate per vari tipi di fluidi non-Newtoniani.

L'assottigliamento sotto sforzi di taglio comporta una diminuzione della viscosità all'aumentare dello shear rate. La condizione necessaria perché avvenga questo fenomeno è che $n < 1$

L'ispessimento dovuto a sforzi di taglio è il processo contrario, ossia all'aumentare dello shear rate la viscosità aumenta ovviamente in questo caso $n > 1$.

2.2.2 Viscoelastici, Storage and Loss Moduli

Alcuni fluidi presentano comportamenti elastici, e per osservare questo fenomeno si studia il tasso di riordinamento strutturale; il modo migliore per fare ciò è imporre piccole oscillazioni di taglio, usando un reometro con geometria cono-piatto [vedi Figura 2.5]² è una condizione facile da ottenere.

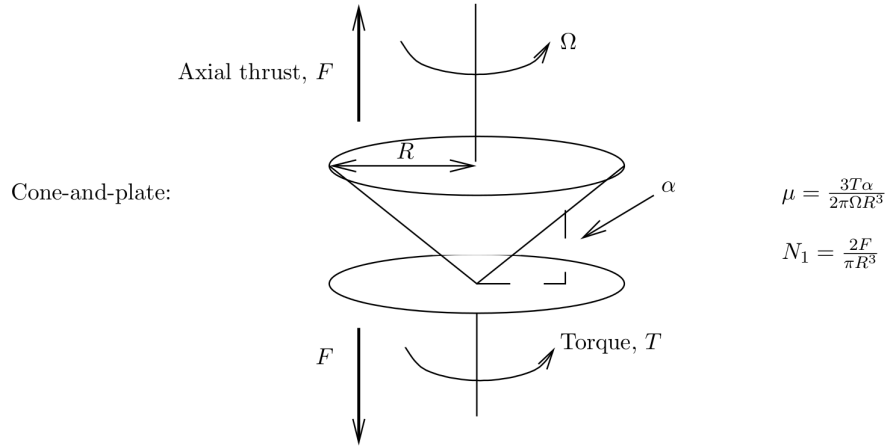


Figura 2.5: Schema della struttura di un reometro cono-piatto.

Ruotando il cono attorno al suo asse con una velocità angolare periodica del tipo: $\Omega(t) = \Omega_0 \cos(\omega t)$ ottengo uno shear rate: $\dot{\gamma}(t) = \frac{\Omega_0 \cos(\omega t)}{\tan(\alpha)}$ dove α è l'angolo di inclinazione del cono rispetto al piatto e ω è la frequenza dell'oscillazione. Integrando lo shear rate nel tempo ottengo lo shear strain: $\gamma = \frac{\Omega_0 \sin(\omega t)}{\omega \tan \alpha}$. Impongo $\gamma_0 = \frac{\Omega_0}{\omega}$ questa è l'ampiezza dello sforzo di taglio che viene imposto al fluido e deve essere molto minore di uno perché la struttura non venga troppo disturbata dalla deformazione. Lo shear stress $\sigma(t)$ prodotto da queste piccole oscillazioni sarà ovviamente periodico e proporzionale in modulo all'ampiezza dello sforzo di taglio (γ_0). I massimi e minimi dello shear stress però in generale non coincidono con quelli dello shear strain, infatti in generale lo shear rate avrà la forma:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.8)$$

$G'(\omega)$ è in fase con lo shear strain e viene chiamato storage modulus, mentre $G''(\omega)$ è in fase con lo shear rate e viene chiamato loss modulus. Lo

²Un reometro è uno strumento che consente di misurare la risposta di un fluido ad una data forza applicatagli. Questi strumenti si possono dividere in due insiemi quelli che usano forze di trascinamento e quelli invece che usano differenze di pressione. Un reometro appartenente al primo gruppo consiste nel fatto di far scivolare una superficie su un'altra con il fluido da studiare nel mezzo, (nel nostro caso sono un cono e un piatto).

storage modulus rappresenta l'energia elastica accumulata dal fluido, invece il loss modulus rappresenta la dissipazione di quella stessa energia elastica a causa della viscosità. In questo modo si separa nell'equazione la componente elastica e quella invece viscosa.

Il rapporto $\frac{G''}{G'} = \tan\delta$ è molto importante per capire il comportamento della materia condensata in esame infatti se $\tan\delta \ll 1$ la materia ha un comportamento simile a quello di un solido, se invece $\tan\delta \gg 1$ allora si comporta come un liquido³.

2.2.3 Il tensore degli sforzi, Normal stress effect

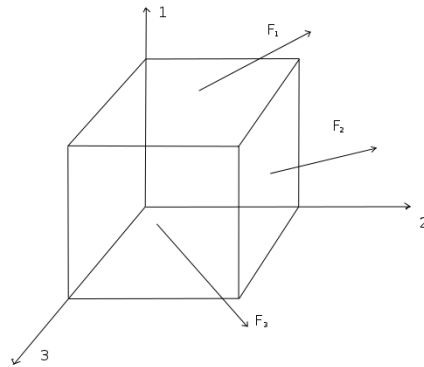


Figura 2.6: Schema di come le componenti del tensore degli sforzi agiscono su di un cubo. $F_1 = (F_{11}, F_{12}, F_{13})$ $F_2 = (F_{21}, F_{22}, F_{23})$ $F_3 = (F_{31}, F_{32}, F_{33})$

Si consideri un volumetto di fluido all'interno di un fluido in movimento questo sarà certamente soggetto a delle forze sulla sua superficie. Se \mathbf{F} è la forza per unità di superficie perpendicolare a un vettore qualsiasi diretto esternamente \mathbf{n} allora:

$$\mathbf{F} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T} \quad (2.9)$$

³Queste condizioni non sono difficili da spigare infatti se $\tan\delta \ll 1$ vuole dire che il loss modulus è molto minore dello storage modulus quindi si può scrivere $\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \sin(\omega t)$ la parte proporzionale a $\cos(\omega t)$ è trascurabile questo vuol dire che lo shear stress è in fase con la deformazione come un solido. Mentre per la condizione contraria si trova che lo shear stress è in fase con lo shear rate come un fluido viscoso.

Dove \mathbf{T} è il tensore degli sforzi ed è definito così:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Il più semplice tensore degli sforzi è quello che si ha nel caso di un cubo sottoposto alla sola pressione idrostatica. In questo caso il tensore degli sforzi è: $\mathbf{T} = -p\boldsymbol{\delta}$, dove $\boldsymbol{\delta}$ è la matrice identità:

$$\boldsymbol{\delta} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Nel caso di un mezzo incomprimibile la pressione non modifica il moto del fluido, solo *differenze* di p possono modificarlo. Questo comporta che può essere sommato un qualsiasi tensore avente come elementi non nulli solo quelli della diagonale senza modificare il moto del sistema. Questo vuol dire che il caso senza stress è uguale al caso con solo uno stress isotropico. Grazie a questa proprietà si può dividere il tensore \mathbf{T} in una parte isotropica che descriverà il comportamento idrostatico e una invece che descriverà il comportamento degli sforzi tangenti alla superficie del volumetto preso in considerazione.

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\sigma} - p\boldsymbol{\delta} \quad (2.12)$$

La conservazione del momento angolare per i materiali isotropici comporta che le componenti $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ovvero che $\boldsymbol{\sigma}$ sia una matrice simmetrica. La matrice $\boldsymbol{\sigma}$ è definita come:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Le componenti della diagonale sono chiamate normal stress.

Quindi per un liquido isotropico e incomprimibile il tensore degli sforzi ha almeno due componenti del tensore $\boldsymbol{\sigma}$ non nulle (ad esempio: $\sigma_{12} = \sigma_{21}$) più il termine di pressione isotropica. Nel caso di un fluido Newtoniano allora queste sono anche le uniche componenti non nulle. Le componenti di normal stress sono tutte nulle.

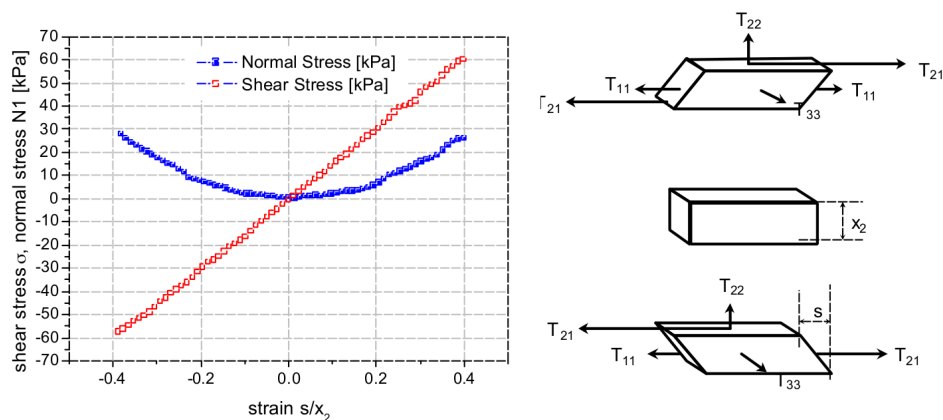


Figura 2.7: Shear e normal stresses in funzione dello shear strain. [13]

Per un fluido non newtoniano, le componenti σ_{ii} non sono tutte nulle, visto che il tensore degli sforzi è definito a meno di somme o sottrazioni di un tensore isotropico, quindi solo le normal stress difference $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ e $N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$ sono misurabili. N_1 in confronto a N_2 è positiva mentre N_2 è negativa e più piccolo di un fattore tre o più. Nel reometro cono-piatto il first normal stress difference (N_1) si misura quantificando la forza che tende a separare il cono dal piatto. La normal stress difference dipende più dallo shear rate che non dallo shear stress, infatti se il fluido isotropico appartiene alla classe dei fluidi viscoelastici, allora $N_1 = \Phi \dot{\gamma}^2$ mentre lo shear stress è lineare nello shear rate.

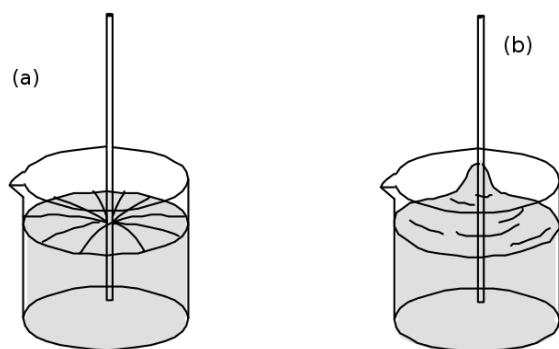


Figura 2.8: In (a) si può vedere come un fluido newtoniano a causa delle forze inerziali si allontani dal bastone centrale ruotante. In (b) si può vedere come si comporta invece un fluido viscoelastico che presenta normal stress difference che tende ad arrampicarsi lungo il bastone. [13]

Per fluido viscoelastico “semplice” con memoria evanescente vicino a valori nulli dello shear rate esiste una relazione tra lo storage moduli a frequenza quasi nulla e il coefficiente Φ

$$\Phi_0 = 2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} \quad (2.14)$$

2.3 Polimeri

I polimeri sono delle macro molecole composte da ripetizioni di una stessa matrice detta monomero. I polimeri si dividono in homopolimeri, polimeri composti da un unico monomero, e copolimeri che sono la cui struttura è composta da diversi tipi di monomeri. Le soluzioni polimeriche sono spesso oggetto di studi in quanto esibiscono una vasta gamma di comportamenti viscoelastici tra cui i già citati assottigliamento e ispessimento al taglio, la normal stress difference e una reologia dipendete dal tempo. Questi fenomeni sono comuni nei fluidi polimerici grazie alle lunghe molecole che possono modificarsi e annodarsi facilmente anche per lenti regimi del flusso. Un parametro importante per la caratterizzazione dei fluidi polimerici è la concentrazione di “overlap” c^* la concentrazione minima per cui le code dei polimeri iniziano ad sovrapporsi. Infatti per concentrazioni superiori a c^* le code dei polimeri non sono più libere di muoversi in ogni direzione perchè iniziano ad annodarsi. La concentrazione di overlap è definita come:

$$c^* \equiv \frac{n^{\frac{1}{2}} l C_{\infty}^{\frac{1}{2}} M}{\sqrt{6} N_A} \quad (2.15)$$

Dove n è il numero di legami del polimero, l è la lunghezza media del legame C_{∞} è la lunghezza caratteristica del polimero, M è la massa molecolare del polimero mentre N_A il numero di Avogadro.

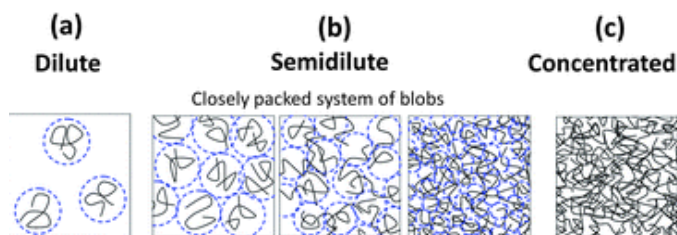
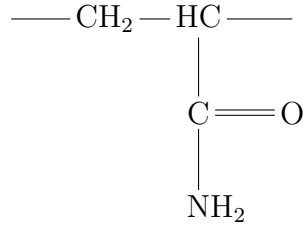


Figura 2.9: Si può notare come un fluido polimerico supera l’overlap concentration. Dall’immagine si possono distinguere tre fasi la prima al di sotto della concentrazione di “overlap” (a) in cui i polimeri non interferiscono gli uni con gli altri, una fase (b) vicino alla concentrazione di “overlap” e una (c) sopra la concentrazione di “overlap” in cui i polimeri sono completamente sovrapposti

2.3.1 Poliacrilammide



Monomero di Poliacrilamide

Il poliacrilamide o (PAA) è un polimero ottenuto dall'ammide acrilica. Ha un peso molecolare elevato $M_w = 4 \cdot 10^6$ Da ed è molto solubile in acqua. Il suo principale uso è come reattivo coagulante floculante nella chiarificazione delle acque. Ha delle proprietà reologiche che lo rendono particolarmente indicato per lo studio della normal stress difference: per iniziare si tratta di un polimero flessibile e per shear stress abbastanza alti, presenta in modo evidente proprietà di normal stress difference; la sua viscosità è pressapoco costante rispetto allo shear rate. Si può distinguere una zona di leggero shear thinning per bassi shear rate e una zona di leggero shear thickening per alti shear rate, questi effetti però sono trascurabili. Infine la viscosità non risulta variata di molto in funzione della concentrazione; La sua concentrazione di overlap è $c^* = 400$ ppm. La sua tensione superficiale (diluito in acqua) a contatto con l'aria è $\gamma = 68 \pm 2$ mN m⁻¹ che è molto simile a quella dell'acqua pura ed è indipendente dalla concentrazione.

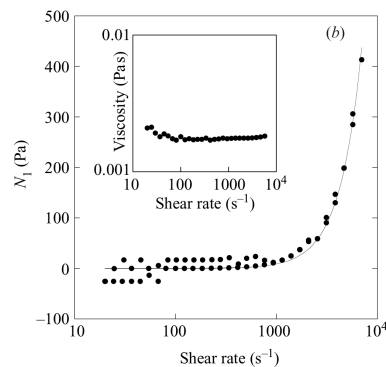


Figura 2.10: Confronto degli ordini di grandezza dello shear thinning rispetto alla normal stress difference.[3] Si può vedere che la viscosità è praticamente costante rispetto allo shear rate, mentre la normal stress difference per grandi shear rate cresce notevolmente.

Capitolo 3

Apparato strumentale

In questo capitolo verranno descritti gli apparati: per la misura dell'angolo di contatto quindi la caratterizzazione della dell'interfaccia tra la goccia e la superficie, per la misura dello scivolamento quindi della dinamica che governa il moto della goccia, per la preparazione delle soluzioni e per l'analisi dati.

3.1 Strumentazione

3.1.1 Strumentazione per le misure di scivolamento

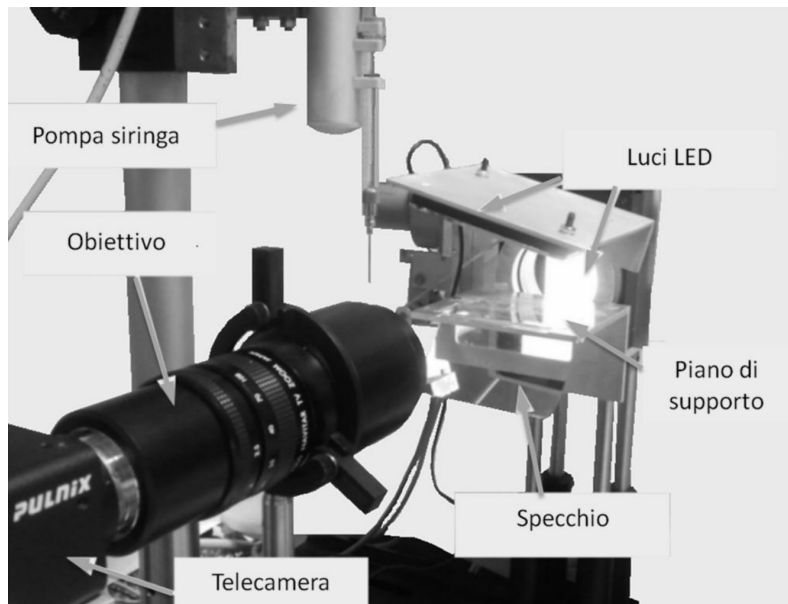


Figura 3.1: Strumentazione per la misura dello scivolamento di gocce.

La strumentazione per l'acquisizione delle misure di scivolamento è formato da due parti una in cui viene appoggiata la goccia e consiste in: un supporto per il campione la cui inclinazione è impostabile con una precisione del decimo di grado, una pompa siringa verticale (World Precision Instruments, Inc con un errore inferiore al μl) e una lampada LED per illuminare il campione. Può essere implementato aggiungendo una lampada LED sopra la goccia e uno specchio al di sotto della goccia così da poter acquisire anche delle immagini del contorno della goccia non solo del profilo. La seconda parte dell'apparato consiste in una telecamera (CMOS MV-D1024E Camera Link) con un obiettivo telescopico (Navitar 7000) che consente l'acquisizione di singole immagini, l'acquisizione di sequenze di immagini e l'acquisizione di video. È possibile impostare il frame rate della telecamera tramite il computer a cui è collegata. Mentre l'apertura l'otturatore l'ingrandimento e il fuoco sono tutti regolabili direttamente dall'obiettivo. Il campione è posto tra la lampada e la telecamera in modo da poterne vedere il profilo chiaramente. La telecamera è poi collegata ad un computer per l'analisi.

3.1.2 Strumentazione per l'acquisizione dei dati sugli angoli statici

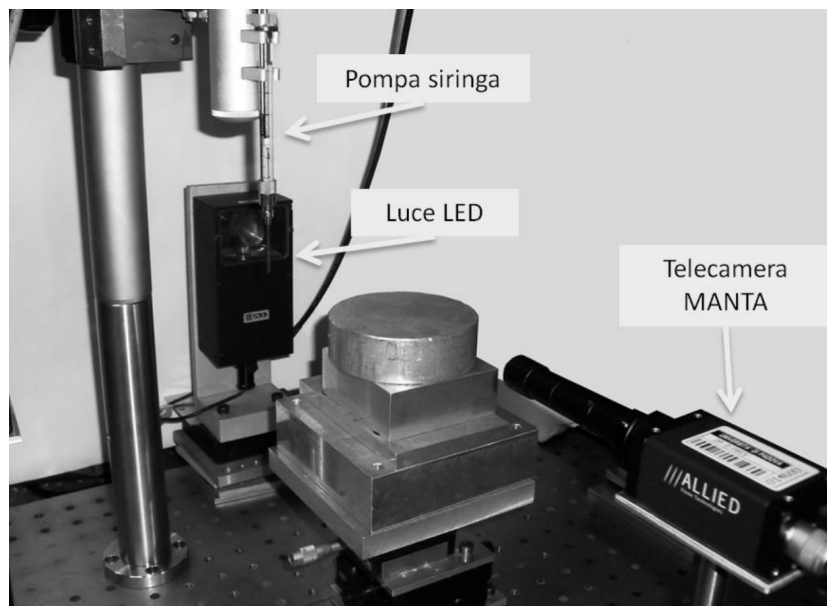


Figura 3.2: Strumentazione per le misure di angolo di contatto statico.

Le immagini per l'acquisizione delle misure di angolo statico (di avanzamento e di ritiro) sono state ottenute con un apparato che permette di determinare nel dettaglio il profilo della goccia. Questo apparato è costituito da: due telecamere (Manta G-146, Allied Vision Technologies) in modo da poter acquisire contemporaneamente quattro angoli di contatto per ogni goccia con frame rate fisso impostate in modo da acquisire sequenze di immagini, obiettivi telecentrici con fuoco fisso posizionati su dei movimentatori, due lampade al LED con luce collimata, una pompa siringa (World Precision Instruments, Inc.), un supporto orizzontale dove viene posizionata la goccia.

3.1.3 Strumentazione per la preparazione delle soluzioni

Per la preparazione delle soluzioni si è usato: una bilancia con una precisione del decimo di milligrammo, uno stirrer magnetico. Lo stirrer è uno strumento che serve a mescolare le soluzioni consiste in un piano sotto cui può girare a velocità regolabile un magnete sul piano viene appoggiato il becher con all'interno la soluzione che si vuole mescolare e un piccolo magnete cilindrico avvolto in plastica inerte, questo piccolo magnete (o ancorotta) gira seguendo il magnete sottostante mescolando la soluzione all'interno del becher.

3.2 Preparazione della soluzione

Per la preparazione delle varie soluzioni con diverse concentrazioni si è seguito questo procedimento:

1. Si è pesata la percentuale di Poliacrilammide necessaria per la creazione della concentrazione voluta (si è cercato di non superare mai i 20 ml di soluzione)
2. Si è lasciata la soluzione una mattinata a mescolare nello stirrer in modo che il PAA si dissolvesse bene nell'acqua
3. Durante le misure il PAA è stato lasciato nello stirrer a mescolare per ridurre la flocculazione abbondante in questo polimero

Per diverse concentrazioni la viscosità della soluzione di PAA in acqua non cambia sensibilmente.

3.3 L'acquisizione d'immagini di scivolamento

Le gocce sono state posizionate su un piano di polycarbonato (PC) già inclinato per vari angoli. Una volta posizionata la goccia questa può essere sia messa a fuoco che ingrandita dall'obiettivo. Si è cercato di mantenere l'ingrandimento e il fuoco costanti per l'intera acquisizione di immagini di ogni concentrazione. La luminosità e il contrasto sono stati regolati modificando o la luminosità della luce a LED o l'apertura dell'otturatore dell'obiettivo. La telecamera è stata regolata in modo da avere la maggior lunghezza possibile del piano di scivolamento nell'immagine. Un altro parametro per rendere più facile l'analisi è la giusta messa a fuoco per rendere il contrasto tra la goccia e lo sfondo bianco il maggiore possibile. Quindi si è cercato un valore dell'otturatore che soddisfacesse sia una buona profondità di campo che un'ottima luminosità. La telecamera consentiva di impostare anche il tempo di esposizione e il frame rate. Queste impostazioni hanno consentito di avere sempre la goccia nitida in ogni immagine e una quantità di immagini utili per ogni inclinazione¹.

Il sistema di acquisizione permette di salvare: immagini singole, sequenze di immagini o video, in funzione all'utilizzo che se ne deve fare.

3.4 L'analisi delle immagini

Per l'analisi delle immagini sono stati usati due programmi scritti in LabVIEW già precedentemente sviluppati. Entrambi i programmi permettono di regolare la luminosità e contrasto delle immagini regolazioni necessarie per poter procedere con l'analisi. In fase di analisi, permettono anche di regolare i parametri per cui viene riconosciuto il bordo della goccia come: il contrasto minimo perchè venga riconosciuto il bordo, il numero di pixel che il programma media per trovare il contrasto e la quantità di pixel necessari per passare dallo scuro al chiaro.

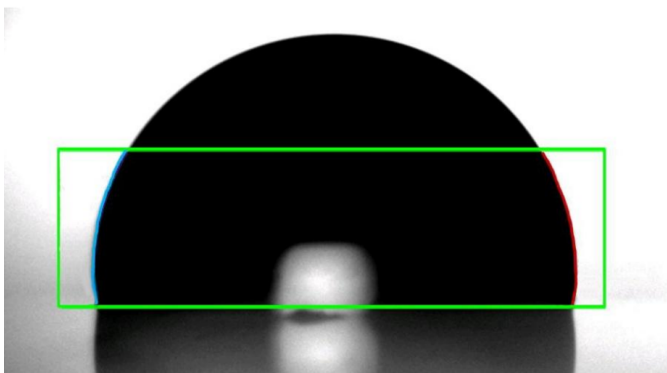


Figura 3.3: Il programma di analisi permette di posizionare un rettangolo in modo che la base passi per i due punti di contatto della goccia con la superficie. In questo modo grazie a un'interpolazione polinomiale dei punti del profilo della goccia riesce a calcolare l'angolo di contatto.

3.4.1 L'analisi delle immagini per l'angolo di contatto statico

Per l'analisi dell'angolo di contatto statico è stato usato un programma che compie essenzialmente tre passaggi:

1. Riconosce il bordo della goccia nella foto dal contrasto tra la goccia (nera) e lo sfondo (bianco)
2. Interpola i punti (pixel della foto) trovati con un polinomio di grado tre o quattro
3. Calcola la derivata di questo polinomio vicino al punto di contatto della goccia con la superficie

In questo modo riesce a restituire l'angolo di contatto tra la goccia e il piano.

3.4.2 L'analisi per lo scivolamento

Per lo scivolamento si è invece usato un programma che dopo aver riconosciuto l'intera goccia in una sequenza di immagini restituisce, oltre agli angoli di contatto delle gocce, la posizione del punto di contatto anteriore e posteriore della goccia con il piano in funzione del frame. Conoscendo il frame rate della

¹Un tempo di esposizione troppo lungo per angoli maggiori di 50° restituiva nell'immagine una goccia mossa e frame rate troppo lenti per angoli maggiori di 50° non riuscivano a prendere nella sequenza di immagini abbastanza foto della goccia.

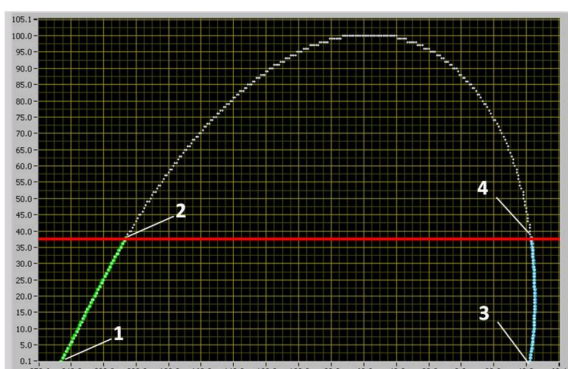


Figura 3.4: Il programma per l'analisi degli dello scivolamento delle gocce restituisce la posizione (in pixel) del punto di contatto anteriore e posteriore in relazione al frame dell'immagine analizzata.

sequenza di immagini è possibile ottenere la velocità del punto di contatto anteriore della goccia. Il programma permette di regolare la luminosità il contrasto e la curva gamma (non lo shear rate.) della sequenza di immagini per poter riconoscere meglio il profilo della goccia.

Capitolo 4

Scivolamento di gocce di poliacrilamide in acqua

In questo capitolo si presentano i dati raccolti. Viene descritto il campione usato per le misure e il metodo con cui si è proceduto per l'acquisizione.

4.1 Dettagli sperimentali

La superficie usata per le misure è una superficie omogenea di PC (polycarbonato). L'angolo di contatto statico del poliacrilamide su questa superficie è compreso tra 67° e 91° . I quattro fluidi utilizzati sono diverse concentrazioni di un polimero PAA (poliacrilamide) in acqua. Le concentrazioni usate sono: 250 ppm, 1500 ppm, 2500 ppm e 5000. La prima concentrazione è al di sotto della concentrazione di overlap del PAA in acqua (400 ppm) mentre le altre tre sono al di sopra. Il PAA ha una tensione superficiale simile a quella dell'acqua di $68 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$ indipendente dalla concentrazione.

La viscosità del PAA è praticamente costante rispetto allo shear rate, anche se presenta una zona di leggero shear thinning e a seguire una di leggero shear thickening. Il PAA ha un peso molecolare elevato compreso tra ($10^6 \text{ Da} - 10^7 \text{ Da}$). Il principale motivo per cui si è scelto il PAA è il fatto che essendo un polimero flessibile per alti shear rate presenta una normal stress difference senza però variare in modo sensibile la sua viscosità.

4.2 Misure

Sono state effettuate tre tipi di misure: di angolo di contatto statico, di angolo di avanzamento e ritiro e di scivolamento.

Gli angoli di contatto statico sono stati ricavati depositando gocce di volume

1 μl , 3 μl , 5 μl e 10 μl sulla superficie posizionata orizzontalmente. I dati sono stati raccolti per almeno 5 gocce, posizionate in punti differenti della superficie. Per ottenere l'angolo di contatto i vari valori sono stati mediati, per stimarne un errore si è calcolata la deviazione standard, supponendo una distribuzione gaussiana dei dati.

Le misure di angolo di avanzamento e ritiro sono state ottenute gonfiando e poi sgonfiando una goccia iniziale di 1,5 μl e calcolando l'angolo quando la linea di contatto inizia a muoversi. Il procedimento è stato fatto anche al contrario sgonfiando e poi gonfiando una goccia di 5 μl . Questo metodo è stato ripetuto per almeno sei gocce in diverse posizioni della superficie. Sono state fatte anche misure di solo angolo di recessio e misure di solo angolo di avanzamento. I vari valori sono stati poi mediati, per una stima dell'errore come nel caso precedente è stata calcolata la deviazione standard.

Le misure di scivolamento sono state ottenute utilizzando gocce di 30 μl depositate in piano inclinato. La velocità della goccia è stata ottenuta dalla legge oraria del punto di contatto della goccia con il piano relativo all'angolo di avanzamento.

Da queste misure si è anche stimata la lunghezza della goccia calcolando la distanza dei due punti di contatto.

Per le concentrazioni 2500 e 5000 sono state raccolte delle immagini del contorno della goccia, per osservare la variazione del contorno in particolare la parte posteriore.

4.3 Risultati

4.3.1 Gli angoli di contatto

Dai dati sperimentali risulta che per una concentrazione fissata l'angolo di contatto θ diminuisce all'aumentare del volume come mostrato in [vedi Figura 4.1]. Questo comportamento può essere dovuto al fatto che per gocce più grandi le forze inerziali non sono più trascurabili e tendono ad appiattare la goccia. Invece per le gocce più piccole tali forze sono trascurabili, quindi la tensione superficiale tende a mantenere la goccia più sferica.

Alle misure è stato associato un errore pari alla deviazione standard mentre per l'angolo di isteresi l'errore si è ottenuto tramite la propagazione degli errori. Sebbene l'angolo di avanzamento e quello di ritiro diminuiscono con l'aumentare della concentrazione si può notare che l'angolo di isteresi resta pressoché invariato dentro la confidenza data dall'errore. Si nota che per diverse concentrazioni gli angoli di contatto non subiscono grandi variazioni rimanendo anche essi invariati dentro i loro errori.

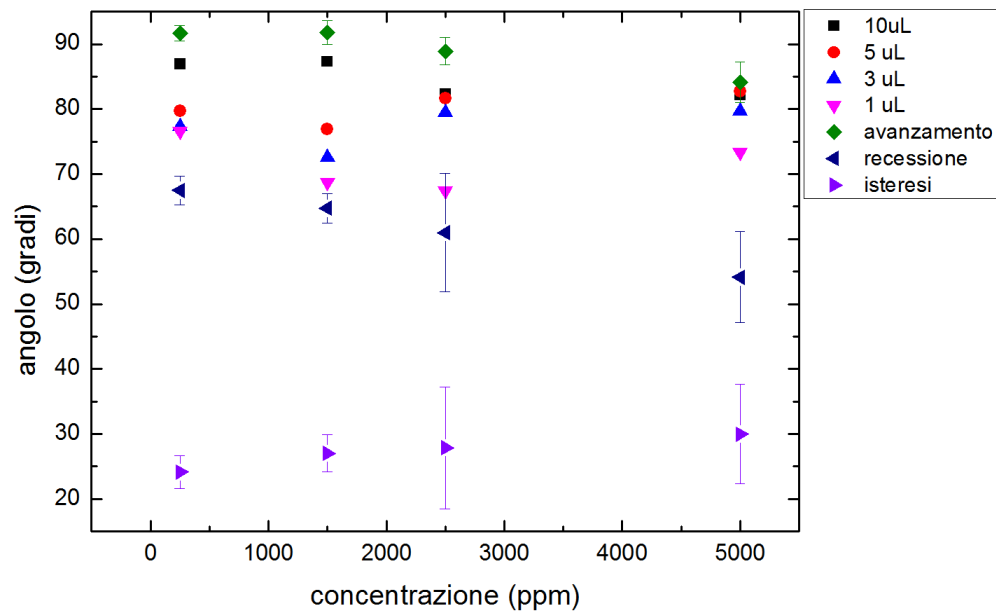


Figura 4.1: L'angolo di contatto per vari volumi, l'angolo di avanzamento, di ritiro e di isteresi in funzione della concentrazione.

4.3.2 La forma delle gocce

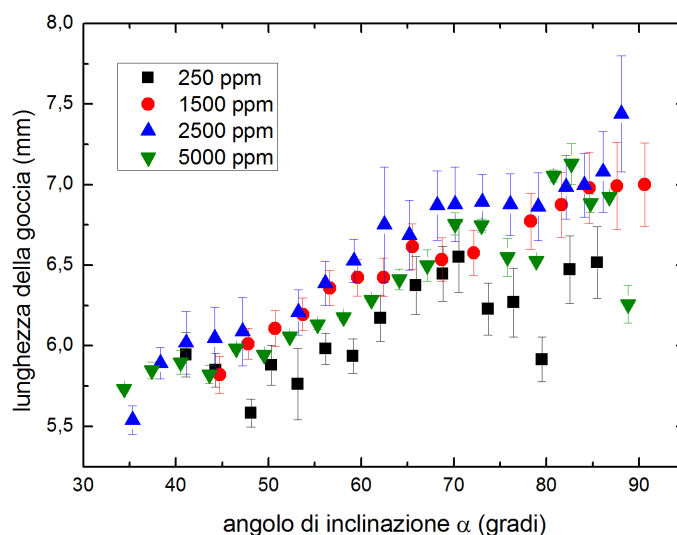


Figura 4.2: La lunghezza della goccia in millimetri in funzione dell'angolo di inclinazione del piano di scivolamento in gradi.

Si può notare da [vedi Figura 4.2] come la lunghezza delle gocce non cambia in funzione delle concentrazioni invece cresce leggermente in funzione dell'angolo di inclinazione del piano. In realtà non si nota la deformazione per angoli maggiori perchè la lunghezza della goccia non è funzione dell'angolo di inclinazione ma della velocità.

Nello schema presentato in [vedi Figura 4.3] si può notare come le gocce cambino profilo con l'aumentare dell'angolo di inclinazione e anche l'angolo di contatto posteriore diminuisce all'aumentare dell'inclinazione. Fino nel caso di 5000 ppm a notare che la goccia lascia nella parte posteriore un sottile film di fluido che evapora immediatamente. Questo film non è visibile dalle misure prese lateralmente quindi è stato necessario prendere anche delle immagini verticali della goccia tramite uno specchio. In queste immagini si vede come per la goccia a 2500 ppm non ci sia nessuna visibile allungamento della coda invece per la goccia a 5000 ppm l'allungamento è evidente. Le immagini del contorno della goccia sono state prese ad 88° di inclinazione in modo da evidenziare al massimo questo comportamento che era maggiormente visibile negli angoli grandi. Le lunghezze sono state mediate tra tutti le lunghezze di una stessa sequenza di immagini e il loro errore è stato stimato dalla deviazione di tutte queste lunghezze. Le lunghezze sono state stimate direttamente dal programma di analisi che calcolava la distanza in pixel del punto di contatto davanti alla goccia con quello dietro.

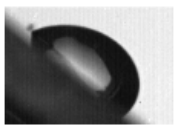
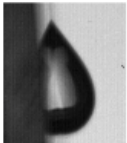
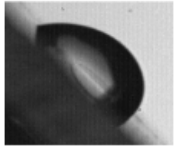
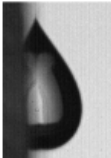
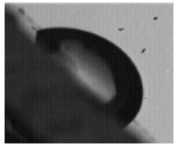
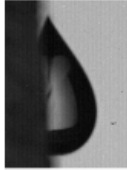
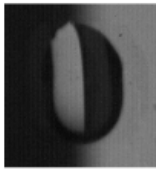
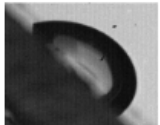
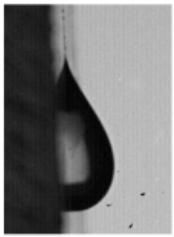
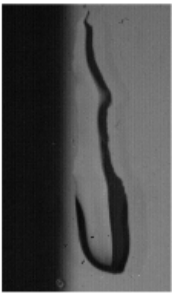
	44°	88°	
250 ppm			
1500 ppm			
2500 ppm			
5000 ppm			

Figura 4.3: Schema con le immagini dei vari profili delle gocce a diversi angoli e diverse concentrazioni. Per le soluzioni più concentrate anche il contorno della goccia.

4.3.3 Le misure di scivolamento

Come mostrato in [vedi Figura 4.4] la velocità all'aumentare dell'angolo aumenta fino a raggiungere una velocità limite che è inversamente proporzionale alla concentrazione della soluzione. Le velocità sono state ottenute graficando la posizione del punto di contatto anteriore della goccia in funzione del frame. Questo grafico mostrava che dopo una fase iniziale in cui le gocce accelerano raggiungono una velocità costante. Trovando il coefficiente angolare della retta che fitta questi dati a velocità costante si sono ottenute le velocità in funzione degli angoli. Avendo raccolto due misure per ogni angolo il valore finale utilizzato per il grafico è stata la media di queste due misure.

Per valutarne l'errore si è calcolata la semi dispersione tra le due misure. Le varie concentrazioni hanno transienti diversi per raggiungere la velocità limite per i 250 ppm si arriva alla velocità limite molto velocemente mentre per i 5000 ppm alla velocità limite si arriva in modo molto più graduale. Questo potrebbe voler dire una leggera variazione nella viscosità della soluzione.

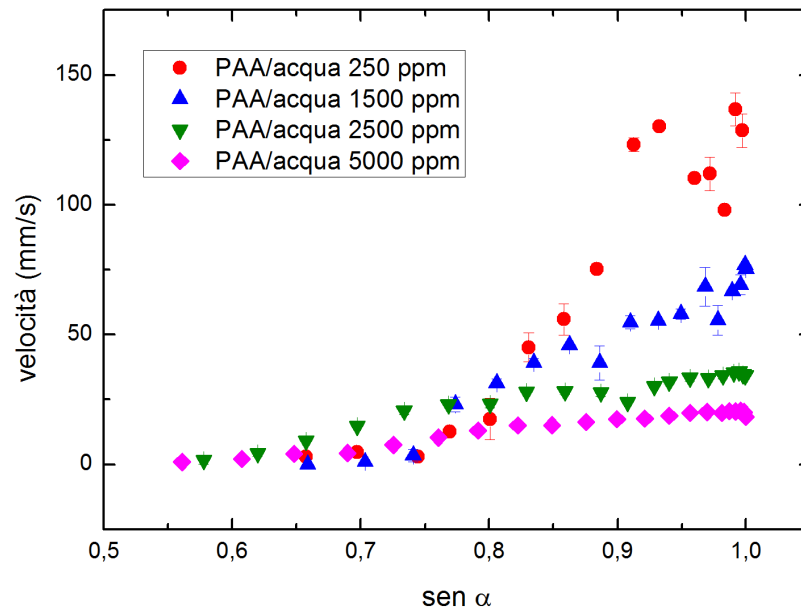


Figura 4.4: La velocità della goccia in funzione del seno dell'angolo di inclinazione del piano di scivolamento per le quattro concentrazioni.

Nella [Figura 4.5] si è cercata di una dipendenza della lunghezza della goccia dalla velocità. Si nota subito che a concentrazioni maggiori la lunghezza aumenta molto più rapidamente nella velocità che a concentrazioni minori. Dai fit risulta che la dipendenza della lunghezza dalla velocità è quadratica (il fit lineare è stato fatto dopo aver linearizzato i dati). La

relazione cercata è quella data da:

$$N_1 = \phi \dot{\gamma}^2 \quad (4.1)$$

che mette in relazione la normal stress difference con lo shear rate. Infatti l'allungamento della goccia è proporzionale al normal stress difference mentre la velocità della goccia è proporzionale allo shear rate.

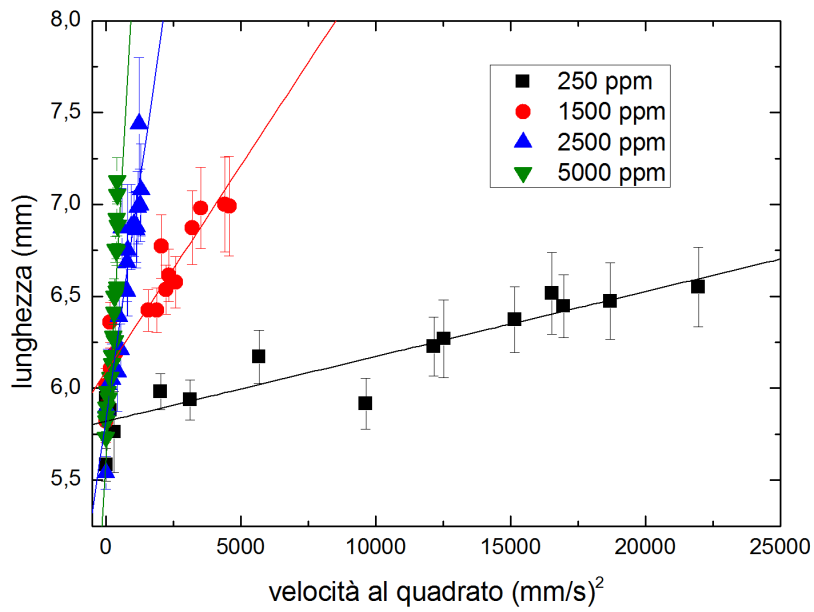


Figura 4.5: La lunghezza della goccia in funzione della sua velocità al quadrato per varie concentrazioni con i rispettivi fit.

Capitolo 5

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato lo studio dello scivolamento di gocce non newtoniane. Sono state preparate delle soluzioni di acqua e poliacrilammide che avessero concentrazioni sopra e sotto la concentrazione di sovrapposizione. Per ogni soluzione sono state prese delle misure di angolo statico, di angolo dinamico e di scivolamento. Le misure di scivolamento sono state prese posizionando le gocce sul campione precedentemente inclinato e misurandone la velocità di discesa.

Le misure hanno confermato che la velocità di scivolamento della goccia di soluzione arriva per angoli maggiori a un valore costante dipendente dalla concentrazione di poliacrilammide. Mentre la lunghezza della goccia sembra indipendente dall'angolo di inclinazione del piano, invece si osserva una dipendenza quadratica dalla velocità della goccia.

Queste misure hanno confermato i comportamenti previsti dalle simulazioni per i fluidi non newtoniani che presentano la differenza di sforzo normale. Si può allargare lo studio dello scivolamento ad altri fluidi non newtoniani. Ad esempio

Bibliografia

- [1] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York, Oxford OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1999.
- [2] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena. Drop, Bubble, Pearls, Waves*. Springer, 2003.
- [3] Salima Rafaiï, Daniel Bonn and Arezki Boudaoud. *Spreading of non newtonian fluids on hydrophilic surface* J. Fluid Mech. vol. 513, pp.77-85, 2004
- [4] Salima Rafaiï, Daniel Bonn. *Spreading of non newtonian fluids and surfactant solution on solid surface* Physica A 358 58-67, 2005.
- [5] X.D.Wanf, D.J.Lee, X.F.Peng and J.Y.Lai. *Spreading Dynamics and Dynamic Contact angle of non newtonian Fluids*. Langmuir, 23, 8042-8047, 2007.
- [6] Qi Min, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang, Zhan-Peng Liang, Duu-Jong Lee, Ay Su. *Spreading of completely wetting, non newtonian Fluids with non-power-law rheology* Journal of Colloid and Interface Science, 2003.
- [7] A.J. Franck. *Normal stresses in shear flow*. TA Instruments.
- [8] Katarzyna Lewandowska. *Comparative Studies of Rheological Properties of Polyacrylamide and Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions*. Wiley InterScience, 2006.
- [9] Mu-Hoe Behaviour. *The rheological behavior of polyacrylamide solution II. Yield stress* Polymer Testing 20 635-642, 2001.
- [10] Luhong Zhang, Dan Zhang, Bin Jiang. *The Rheological Behavior of Salt Tolerant Polyacrylamide*. Wiley InterScience, 2006.

- [11] Silvia Varagnolo. *Sliding of droplets on chemically patterned surfaces* Master thesis, Università degli Studi di Padova, 2011/2012.
- [12] Nolwenn Le Grand, Adrian Daerr and Laurent Limat. *Shape and motion of drops sliding down an inclined plane* Journal of Fluid Mechanics / Volume 541 / October 2005.
- [13] A.J. Franck. *Normal stresses in shear flow*. TA Instrument, 2007.
- [14] S. Varagnolo, D. Ferraro, P. Fantinel, M. Pierno, G. Mistura, G. Amati, L. Biferale, and M. Sbragaglia. *Stick-Slip Sliding of Water Drops on Chemically Heterogeneous Surfaces* PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2013.
- [15] E. Singer. *Novel chip for monitoring breast cancer*. MIT Tech. Rev., 2009.