

**Università degli Studi di Padova**

---

Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea Triennale in Fisica

# STUDIO DELLA BAGNABILITÀ DI SUPERFICI STRUTTURATE CON NANOFIBRE

Candidato:  
**Francesco Raccanello**

Relatore:  
**Prof. Giampaolo Mistura**

Correlatore:  
**Dott. Matteo Pierno**



# Indice

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduzione</b>                               | <b>iii</b> |
| <b>1 Bagnabilità</b>                              | <b>1</b>   |
| 1.1 Grandezze fisiche della bagnabilità . . . . . | 1          |
| 1.2 Modelli di bagnabilità . . . . .              | 3          |
| 1.3 Superfici strutturate . . . . .               | 4          |
| <b>2 Campioni e apparati di misura</b>            | <b>7</b>   |
| 2.1 Campioni studiati . . . . .                   | 7          |
| 2.2 Apparati di misura . . . . .                  | 9          |
| <b>3 Misure e risultati</b>                       | <b>13</b>  |
| 3.1 Metodologia di misura . . . . .               | 13         |
| 3.2 Risultati . . . . .                           | 17         |
| 3.3 Trasferimento di gocce . . . . .              | 21         |
| <b>4 Conclusioni</b>                              | <b>23</b>  |
| <b>Bibliografia</b>                               | <b>25</b>  |





# Introduzione

La bagnabilità è una delle più importanti proprietà di una superficie solida e dipende sia dalla sua natura chimica che da quella morfologica. La ricerca scientifica in questo campo ha importato applicazioni nella progettazione e produzione di superfici strutturate che presentano un comportamento superidrofilo (cioè un angolo di contatto tra il fluido e la superficie praticamente nullo) per creare rivestimenti trasparenti anti-appannamento e auto-pulenti[1], oppure superidrofobo (con angoli di contatto superiori a  $150^\circ$ ) repellenti all'acqua e con bassa resistenza all'attrito dell'aria.

Gli studi e la progettazione di queste superfici traggono origine dall'osservazione della Natura. Una goccia d'acqua su una foglia di loto, ad esempio, presenta elevati angoli di contatto ed una bassa adesione così da scivolare via lungo la superficie pulendola e facendo un'azione anti-vegetativa per parassiti dannosi per la pianta. Un comportamento diverso lo presenta, invece, il petalo di rosa che pur avendo elevati angoli di contatto presenta un'alta adesione per le gocce d'acqua che in questo modo possono mantenere idratato il fiore. Solo attraverso i microscopi a scansione elettronica è stato possibile indagare la struttura micro e nanometrica delle superfici rivelando la causa di questi diversi comportamenti. Nella letteratura sono presentati vari lavori che sfruttano queste osservazioni per ricreare superfici che mimino questi fenomeni variando sia la natura chimica che quella morfologica evidenziando così i meccanismi coinvolti in queste proprietà superidrofobe.

In questa tesi sono stati studiati campioni di fibre prodotte da una soluzione di polimetilmetacrilato (PMMA) e tetrabuttilammonio ioduro (TBAI) disciolti in cloroformio attraverso il processo di elettrofilatura, una tecnica che attraverso l'uso di elevate differenze di potenziale (attorno ai 10 kV) estrude fibre di diametro micrometrico depositandole ordinate lungo una determinata direzione oppure in maniera casuale su substrato in vetro o polidimetilsilossano (PDMS). Sono stati misurati l'angolo di contatto statico  $\theta_s$ , l'angolo di avanzamento  $\theta_a$ , ovvero l'angolo relativo al volume massimo della goccia oltre il quale si osserva uno spostamento della linea di contatto (il luogo di coesistenza dello stato solido, liquido e gassoso), l'angolo di ritiro  $\theta_r$ , relativo al minimo volume al di sotto del quale si osserva un ritiro della linea di contatto e l'isteresi dell'angolo di contatto  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ . Si è misurato anche il massimo volume supportato  $V_{max}$ , vale a dire il massimo volume sostenuto dalla superficie, senza cioè osservare spostamento del punto di contatto quando il campione viene inclinato di  $90^\circ$ . Infine sono stati acquisiti alcuni dati sul trasferimento di una goccia da un campione a un altro.

La tesi è così organizzata: nel Capitolo 1 verranno presentate le grandezze legate alla bagnabilità e si riassumeranno i risultati trovati in letteratura sulle superfici superidrofobe con bassa ed alta adesione all'acqua. Nel Capitolo 2

verranno descritti i campioni analizzati presentando i diversi processi di filatura di fibre, con particolare riguardo per il processo di elettrofilatura, e la nomenclatura. Nella seconda parte verranno descritti gli strumenti di misura utilizzati. Nel Capitolo 3, infine, verrà riportata la metodologia di misura usata e la discussione dei risultati trovati.

# Capitolo 1

## Bagnabilità

La *bagnabilità* di una superficie è una delle più importanti proprietà chimico-fisiche di una superficie. I casi limite di questa fenomenologia sono la bagnabilità completa (complete wetting), in cui un film liquido copre uniformemente la superficie formando un film, oppure la condizione di superficie completamente asciutta (complete drying) in cui il liquido forma una goccia quasi sferica che tocca la superficie in un'area piccolissima.

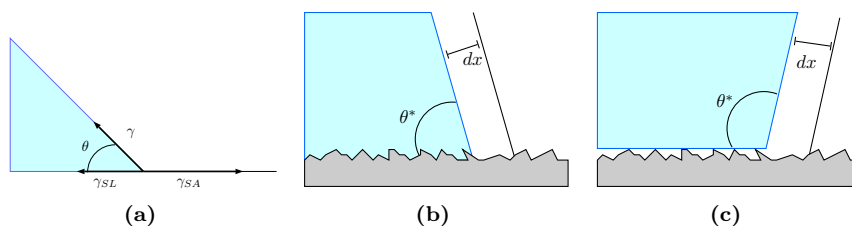
Nella prima parte del capitolo verranno presentate le grandezze fisiche fondamentali nello studio della bagnabilità, vale a dire la tensione superficiale, l'angolo di contatto statico e quello dinamico di avanzamento, di ritiro e la relativa isteresi. Nella seconda sezione verranno introdotti i modelli di Wenzel, di Cassie-Baxter ed un modello intermedio chiamato modello di impregnazione di Cassie. Nella parte finale del capitolo verranno introdotti i alcuni risultati sulle superficie strutturate.

### 1.1 Grandezze fisiche della bagnabilità

Tra i primi a proporre un modello per descrivere l'interazione di una goccia con un solido furono Young e Laplace i quali affermarono che le superfici hanno una specifica energia, detta *tensione superficiale* indicata con  $\gamma_{IJ}$ , che riflette la coesione della fase condensata sottostante (sia solida che liquida) e separa la fase  $I$  da quella  $J$  (nel seguito indicate con S, L, G per solido liquido e gas, ma solitamente  $\gamma_{LG}$  lo si abbrevia con  $\gamma$ )[2]. Se  $U$  è l'energia di coesione per le molecole interne al liquido, quella per le molecole sull'interfaccia, proprio per la loro posizione confinata, diminuisce di circa la metà e di conseguenza, indicando con  $a$  l'area della molecola, è possibile stimare un'ordine di grandezza<sup>1</sup>:  $\gamma \simeq U/(2a)$ . La tensione superficiale di una interfaccia concorre al lavoro termodinamico ed è pari all'aumento dell'energia interna  $U$  (o dell'energia libera

---

<sup>1</sup>Per gli oli l'interazione è solitamente del tipo van der Waals e quindi dell'ordine  $U \simeq kT$  che alla temperatura di 25 °C vale circa 1/40eV, fornendo così  $\gamma = 20mJ/m^2$ . Per l'acqua, il cui termine energetico è dominato da quello dei legami idrogeno, questo valore si attesta attorno ai  $\gamma \simeq 72mJ/m^2$  mentre per il mercurio (la cui energia è stimabile a  $U \simeq 1eV$ ) la tensione superficiale è  $\gamma \simeq 500mJ/m^2$ .



**Figura 1.1:** Schemi dei vari modelli di bagnabilità: (a) modello ideale con superficie liscia e chimicamente omogenea; (b) modello di Wenzel in cui l'interfaccia del liquido segue le variazioni topologiche del solido; (c) modello di Cassie l'interfaccia non si conforma al solido per la presenza di aria rimasta intrappolata.

$F$ ) dovuto all'aumento dell'area  $A$  della superficie:

$$\gamma = \left[ \frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T,V,n} \quad (1.1)$$

con  $n$  il numero di molecole,  $V$  il volume e  $T$  la temperatura. In maniera altrettanto equivalente, oltre ad essere un'energia per unità di area  $[\gamma] = EL^{-2}$ , la tensione superficiale è una forza per unità di lunghezza  $[\gamma] = FL^{-1}$ , applicata lungo la direzione  $IJ$ . [3]

Supponendo di depositare su una superficie ideale (liscia e chimicamente omogenea) una goccia d'acqua, poiché per ipotesi non vi sono anisotropie, lungo tutta la linea di contatto (luogo dei punti di coesistenza della fasi liquida, solida e gassosa, ovvero il bordo dell'area bagnata dalla goccia) si formerà un angolo di contatto  $\theta$  definito come l'angolo interno compreso tra la superficie ed il piano tangente al punto di contatto. Proiettando sul piano le differenti tensioni superficiali agenti, poiché la goccia è in equilibrio si può scrivere (si veda Figura 1.1a):

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma \cos \theta \quad (1.2)$$

che viene detta legge di Young-Dupré. L'angolo di contatto viene in questo modo definito univocamente dalla natura chimica delle fasi coinvolte. A temperatura ambiente per l'acqua è possibile osservare la condizione di bagnabilità totale ( $\theta = 0$ ) a dispetto di quella di superficie completamente asciutta ( $\theta = 180^\circ$ ) [1]. Anche i materiali più idrofobici (materiali fluorurati), per i quali si è mostrato possedere la più bassa energia libera  $F$  e la migliore idrofobicità, non si osservano mai angoli superiori a  $120^\circ$  [1, 2].

La condizione di superficie liscia e chimicamente omogenea è un'ipotesi teorica difficilmente riproducibile in un esperimento. Nei casi più comuni, tutte le superfici sono caratterizzate da difetti (asperità, micro-fessure, etc.) di scala micrometrica che possono vincolare la linea di contatto. Ciò comporta, ad esempio, che una goccia depositata su un piano inclinato presenti due diversi angoli di contatto nella zona frontale e in quella posteriore che si ripercuote in una differenza di pressione, in accordo con l'equazione di Laplace<sup>2</sup>, controbilanciando la forza gravitazionale per gocce sufficientemente piccole. La presenza di

<sup>2</sup>Data un'interfaccia tra due fluidi statici, come acqua ed aria all'equilibrio, la tensione superficiale  $\gamma$  instaura una differenza di pressione  $\Delta p$  proporzionale alla forma di questa

questi difetti comporta anche la fluttuazione dell'angolo di contatto  $\theta$  all'interno dell'intervallo  $[\theta; \pi - \phi - \theta]$  dove con  $\phi$  si indica l'angolo caratteristico del difetto.

Aumentando il volume della goccia, iniettando altro liquido, si osserva che la linea di contatto rimane ferma mentre l'angolo di contatto comincia a crescere. Sopra il valore di un volume critico la linea di contatto si svincola e si muove. L'angolo formato dalla goccia, raggiunto questo volume limite, è detto *angolo di avanzamento*  $\theta_a$ . Allo stesso modo, aspirando via il liquido dalla goccia, si osserva diminuire l'angolo  $\theta$  fino a che la linea di contatto non inizia a ritirarsi. L'angolo che corrisponde al volume per il quale avviene questo spostamento viene detto *angolo di ritiro*  $\theta_r$ .

La differenza tra angolo di avanzamento e quello di ritiro è detta *isteresi dell'angolo di contatto*:  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ . Questa grandezza è essenziale per comprendere la bagnabilità di una superficie, ad esempio da un'elevata isteresi se ne deduce un'elevata aderenza della goccia; tuttavia non è ancora chiaro il legame tra mondo microscopico (il modo in cui la superficie del liquido si fissa ad un'irregolarità) e quello macroscopico (l'angolo di isteresi come una media di tutti i difetti)[2].

## 1.2 Modelli di bagnabilità

La rugosità di una superficie comporta una modifica all'angolo di contatto osservato rispetto a quello previsto dell'equazione (1.2). Assumendo che la linea di contatto, spostandosi di una quantità  $dx$ , segua *tutte* le variazioni topologiche del materiale (si veda Figura 1.1b), così che tutte le aree di interfaccia solido/aria siano rimpiazzate da quella solido/liquido, si verifica una variazione dell'energia data da[2]:

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SA}) dx + \gamma dx \cos \theta^*$$

dove  $r$  è il rapporto tra l'area reale della superficie e quella apparente (senza cioè considerare la struttura rugosa). La condizione di minima energia ( $dE = 0$ ) fornisce la relazione, detta di Wenzel, che lega l'angolo  $\theta^*$  osservato e quello di superficie ideale  $\theta$ :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (1.3)$$

Poiché  $r > 1$  da questa equazione si deduce che una superficie idrofila ( $\theta < 90^\circ$ ) diventa ancora più idrofila se rugosa ( $\theta^* < \theta$ ), similmente al caso idrofobo ( $\theta > 90^\circ$ ) in cui si osserva un'accentuazione di questo fenomeno ( $\theta^* > \theta$ ). Portando al limite questo modello per grandi valori di  $r \gg 1$ , dato che non vi sono vincoli che limitino i valori di questo parametro, sono previste condizioni di bagnabilità completa e di superficie completamente asciutta. Tuttavia ciò non si osserva ed il motivo è che l'assunzione del modello, che il liquido bagni tutta la superficie reale, spesso non è verificata.

Se il solido è abbastanza rugoso il liquido può non conformarsi a tutta la sua superficie per la presenza di uno strato d'aria formatosi al di sotto del liquido. Questo stato è detto di Cassie. Poiché l'aria è idrofoba diminuisce l'area di interfaccia e ciò contribuisce alla riduzione delle interazioni intermolecolari ed

superficie:

$$\Delta p = \gamma \nabla \cdot \hat{n} = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

dove  $\hat{n}$  è la normale alla superficie, mentre  $R_1$  ed  $R_2$  sono i raggi principali di curvatura.

dell'isteresi dell'angolo di contatto. Con un ragionamento del tutto simile a quello del modello di Wenzel (si veda Figura 1.1c) si può scrivere la seguente equazione[2]<sup>3</sup>:

$$dE = \phi_s(\gamma_{SL} - \gamma_{SA}) dx + (1 - \phi_s)\gamma dx + \gamma dx \cos \theta^*$$

dove con  $\phi_s$  si intende la frazione di superficie bagnabile. Confrontando questo risultato con l'equazione di Young si trova che il legame tra  $\theta$  e  $\theta^*$  è dato da:

$$\cos \theta^* = -1 + (1 - \phi_s) \cos \theta$$

Il regime di Cassie è caratterizzato da un grande angolo di contatto, un piccolo angolo di isteresi e di conseguenza la superficie sarà caratterizzata da una bassa adesione all'acqua.

L'angolo di contatto, oltre che dalle proprietà chimico-fisiche della superficie, dipende da *come* viene deposta goccia sulla superficie. In casi particolari è possibile passare da un regime di Cassie-Baxter a quello di Wenzel solamente facendo cadere per una breve altezza di alcuni centimetri[2].

Se da un lato le ipotesi del modello di Wenzel sono difficili da soddisfare, il modello di Cassie non riesce a fornire, oltre a grandi angoli di contatto, anche elevate isteresi come si verifica nelle superfici naturali (come quella del petalo di rosa) o in superfici artificiali opportunamente costruite. Le ipotesi del modello di impregnazione di Cassie offre quanto voluto. A differenza del modello originale, si suppone che le grandi scanalature vengano raggiunte dal liquido, mentre quelle più piccole presentino uno strato di vapore che le mantiene asciutte. Quest'ultima condizione facilita un grande angolo di avanzamento, mentre le zone bagnate concorrono ad un piccolo angolo di ritiro. Nel complesso quindi si ottiene una grande isteresi dell'angolo di contatto.[4]

### 1.3 Superfici strutturate

Un ambito della ricerca sulla bagnabilità sfrutta superfici strutturate per indagarne il comportamento evidenziando come l'interazione liquido-solido porti a determinati valori degli angoli di contatto o fenomeni come l'alta adesione. Molte di queste interfacce traggono ispirazione dalla struttura di alcune superfici naturali che presentano qualità peculiari, come la foglia di loto, quella di riso, il petalo di rosa, le zampe di alcuni insetti acquatici e dei gechi. Tutti questi fenomeni, pur caratterizzati un comportamento superidrofobo con l'acqua, presentano un'adesione completamente differente.

Analizzando nel dettaglio la struttura della foglia di loto è stata osservata la presenza di papille micrometriche a loro volta coperte da uno strato nanometrico peloso[5]. Simulazioni numeriche mostrano che proprio questa gerarchia strutturata comporta un elevato angolo di contatto compatibile con il valore osservato, altrimenti ridotto ad un massimo di  $147^\circ$  con il solo strato micrometrico[1]. Il fenomeno è spiegato a partire proprio dalla rugosità micro e nanometrica che intrappolando dell'aria nella struttura forma così uno stato di Cassie che conferisce elevati angoli di contatto ed una bassa adesione al liquido[5]. La

<sup>3</sup>Tacita assunzione fatta è che l'interfaccia liquido/vapore che si frappone al solido sia piana. Se così non fosse l'area dell'interfaccia sarebbe maggiore e il risultato trovato andrebbe corretto.

produzione di superfici con nanotubi di carbonio, con o privi della struttura gerarchica, confermano sperimentalmente questo risultato[1].

L'effetto opposto a quello della foglia di loto presenta sempre angoli di contatto elevati (maggiori di  $150^\circ$ ) ma alta adesione. Il fenomeno è detto l'effetto petalo di rosa poiché proprio su questo fiore si osserva che le gocce depositate sui petali assumono una forma quasi sferica senza scivolare via. Le analisi sulla superficie hanno mostrato l'esistenza di una struttura periodica di micropapille strutturate a loro volta da pieghe cuticolari. Con questa conformazione l'acqua penetra nelle scanalature micrometriche mentre l'aria rimane intrappolata nelle strutture nanometriche riproducendo quindi quanto descritto nel modello di impregnazione di Cassie. Duplicando questa superficie con polistirene e polidimetilsilossano è stata ottenuta la stessa proprietà di adesione[5]. Ulteriori studi hanno indagato il diverso comportamento di adesione di due tipologie di rose ricavando che proprio l'organizzazione gerarchica (la spaziatura dei difetti, la loro altezza) controllano il regime di bagnabilità a seconda della penetrazione dell'acqua nelle micro strutture. L'angolo di contatto è determinato dalla microstruttura, ad esempio con difetti di diverse altezze,  $23\ \mu\text{m}$ ,  $105\ \mu\text{m}$  e  $210\ \mu\text{m}$ , si osservano variazioni dell'angolo di contatto  $165^\circ$ ,  $153^\circ$ ,  $153^\circ$  rispettivamente, mentre l'isteresi ( $3^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $42^\circ$ ) è legata alla struttura nanometrica tanto da poter riprodurre l'effetto foglia di loto su una struttura di petalo di rosa[6].

La struttura anisotropa di una superficie contribuisce anch'essa alla bagnabilità. In ambito naturale una tale interfaccia è riscontrabile nella foglia di riso dove le papille sono disposte lungo la direzione della foglia. L'acqua risulta scorrere agevolmente lungo questa direzione (isteresi dell'angolo di contatto  $3^\circ - 5^\circ$ ), mentre con più difficoltà in quella perpendicolare (isteresi dell'angolo di contatto  $9^\circ - 15^\circ$ )[1]. Esperimenti sono stati condotti su superfici strutturate con nanotubi di carbonio disposti in maniera regolare lungo una determinata direzione ed il cui pattern veniva ripetuto lungo la direzione ortogonale riproducendo così gli stessi effetti. Oltre all'anisotropia bidimensionale è stata osservata un'influenza sulla bagnabilità anche da anisotropie tridimensionali attraverso un ulteriore substrato opportunamente strutturato che ha permesso di poter passare da un comportamento fobico ad uno filico semplicemente variando le dimensione del pattern del substrato[1, 7].

Superfici con un elevato angolo di isteresi presentano un elevato volume supportato quando la superficie viene ruotata in verticale. In letteratura non sempre sono riportati i volumi massimi supportati tuttavia per campioni con superfici strutturate con nanotubi di polistirene, utilizzati per riprodurre la superficie delle zampe dei gechi, sono stati misurati valori massimi attorno a  $8\ \mu\text{l}$  di acqua[8], la riproduzione della superficie del petalo di rosa tramite alcool polivinilico[9, 10] supporta circa  $10\ \mu\text{l}$  mentre gocce di  $30\ \mu\text{l}$  vengono sostenute da superfici composte da LiDPS depositato tramite spin-coating[11].





## Capitolo 2

# Campioni e apparati di misura

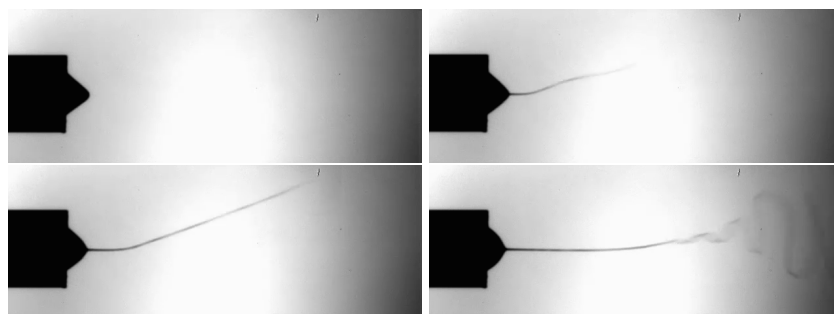
I campioni analizzati in questa tesi sono composti da fibre di diametro micro-metrico prodotte tramite *elettrofilatura* di una soluzione di polimetilmetacrilato (PMMA) e tetrabuttilammonio ioduro (TBAI) disciolti in cloroformio e depositate su un copri-vetrino di dimensioni  $22 \times 22$  mm o su uno strato intermedio di polidimetilsilossano (PDMS).

Nella prima parte del capitolo verranno presentati i campioni studiati, il processo di elettrofilatura e la nomenclatura dei campioni. Nella seconda parte verranno descritti gli apparati di misura.

### 2.1 Campioni studiati

La filatura dei polimeri in fibre di diametri micrometrici e nanometrici può vantare numerosi processi adatti ai vari parametri geometrici voluti (diametro e lunghezza delle fibre) così come alla chimica dei polimeri utilizzati e possono essere riassunti in *melt spinning*, *solution spinning* ed *emulsion spinning*[12]. Nel primo processo il polimero, portato alla temperatura di fusione, viene estruso tramite forze meccaniche ed immediatamente raffreddato per farlo solidificare; in questo modo si riescono a produrre fino a centinaia di metri al minuto. Vi sono, tuttavia, problematiche date dall'instabilità del processo che si ripercuotono in diametri non uniformi delle fibre e di valore superiore al micron, perché le forze meccaniche non riescono a vincere le forze viscoso a diametri inferiori. Nel caso in cui il materiale scelto presenti una temperatura di degradazione minore di quella di fusione, il polimero viene filato attraverso il metodo *solution spinning*: il polimero è disciolto in un solvente che viene poi rimosso attraverso l'evaporazione favorito da un getto di aria calda o di un gas inerte oppure filando il polimero in un bagno viscoso di coagulazione il cui liquido è miscibile solamente con il solvente (*wet solution spinning*). L'ultima tecnica tradizionale di filatura, quella ad emulsione, risolve tutti i casi in cui per il materiale utilizzato non è possibile raggiungere il punto di fusione e non può essere disciolto in un solvente.

Il processo di elettrofilatura (*electrospinning*) è una tecnologia basata su processi elettrostatici che la rendono una tecnica semplice e facilmente adattabile in ambito industriale. Fulcro di questo processo è un intenso campo elettrico,



**Figura 2.1:** Sequenza dell'elettrofilatura con la produzione della fibra emessa dal cono di Taylor.

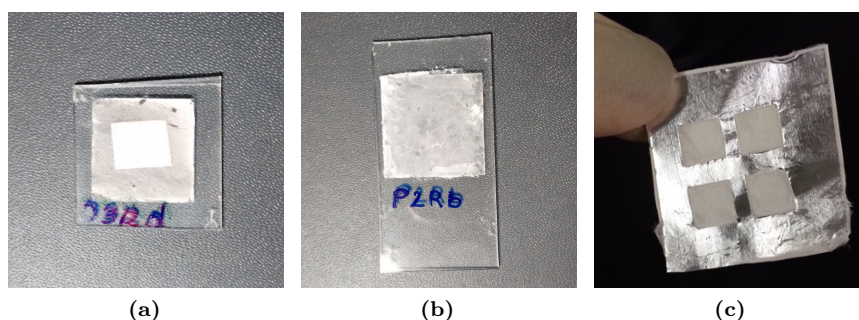
| Processo filatura       | Diametro delle fibre [ $\mu\text{m}$ ] |
|-------------------------|--|
| Melt spinning [90 °C]   | 160                                    |
| Dry solution spinning   | 17 – 20                                |
| Electrospinning [10 kV] | 0,9                                    |
| Electrospinning [12 kV] | 0,1 – 0,3                              |
| Electrospinning [15 kV] | 0,75                                   |
| Electrospinning [25 kV] | 1,4                                    |

**Tabella 2.1:** Diametri delle fibre a seconda dei diversi processi di filatura[12].

$10^5 - 10^6 \text{ Vm}^{-1}$  applicato tra la siringa ed il collettore dove il filato andrà a depositarsi. La goccia risentirà quindi, oltre alla tensione superficiale, anche l'azione dovuta al campo esterno e le forze repulsive delle cariche indotte producendo una deformazione della superficie che assume una forma conica (detta *cono di Taylor*). Quanto la forza elettrostatica sovrasta quella della tensione superficiale, viene espulso un getto di liquido che va a depositarsi sul collettore (si veda Figura 2.1). Durante questo tragitto il polimero si asciuga e le cariche migrano sulla superficie della fibra instaurando forze elettriche che stirano la fibra fino a dimensioni nanometriche. Modificando la geometria del collettore è possibile ottenere deposizioni con strutture particolari e regolari, ad esempio lungo una direzione preferenziale, mentre variando il campo si possono ottenere diametri differenti. Le fibre oggetto delle misure riportate in questa tesi presentano un ordinamento lungo una direzione o una disposizione casuale.

Nel seguito i vari campioni verranno indicati con codici alfa-numeriche permettendo così di identificarli in maniera univoca. Come detto i campioni analizzati sono composti da fibre di PMMA e depositate su due substrati diversi, il copri-vevtrino di dimensioni  $22 \times 22\text{mm}$  e un film di PDMS depositato tramite spin coating sempre sul copri-vevtrino. Ai primi si è associato la lettera identificativa "D" mentre ai secondi la lettera "P"<sup>1</sup>. Un terzo set di campioni è stato prodotto attraverso la deposizione delle fibre su un telaio di alluminio forato permettendo così di caratterizzare la bagnabilità senza che le fibre siano a contatto con alcun substrato (si veda Figura 2.2).

<sup>1</sup>Mentre la lettera "P" ha un significato mnemonico in riferimento al PDMS, la lettera "D" è stata assegnata prima dell'arrivo dei campioni con tale substrato: assieme al numero che la segue questa lettera indica il diametro.



**Figura 2.2:** Le varie tipologie di campioni: (a) fibre di PMMA su substrato in vetro, (b) fibre su substrato di PDMS depositato su vetro ed infine (c) fibre depositate su una griglia in alluminio.

I campioni si differenziano anche per il diametro medio delle fibre. A seconda della differenza di potenziale tra l'ago da cui viene filato il PMMA ed il collettore è possibile estrarre fibre con un fissato diametro medio. I campioni studiati presentano fibre di diametro medio che variano da<sup>2</sup>  $0,6\ \mu\text{m}$  fino a  $5,5\ \mu\text{m}$ . Per ciascun valore è stato associato un numero intero identificativo crescente con il diametro a partire da 1 fino a 4. Per quanto riguarda *l'orientamento* si distinguono campioni con fibre allineate lungo una data direzione, indicati con la lettera "A", e campioni caratterizzati da una isotropia della direzione delle fibre, indicati come random "R". Poiché più di un campione può presentare il medesimo valore del diametro e lo stesso allineamento, un'ulteriore lettera, data in ordine alfabetico, è stata usata per rendere l'identificazione univoca.

Riassumendo, a ciascun campione è stato associato un codice dato, nell'ordine, da:

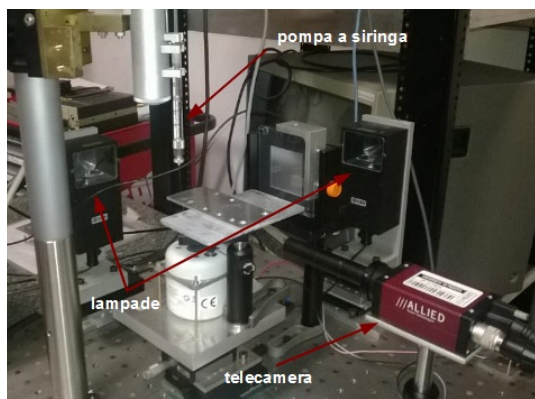
- lettera identificativa del substrato D o P (i campioni senza substrato non presentano questa lettera);
- un numero progressivo per identificare i diametri;
- una lettera per indicare il tipo di ordinamento delle fibre, allineato A o random R;
- un'ultima lettera data in ordine alfabetico per identificare campioni con uguali specifiche.

## 2.2 Apparati di misura

Gli apparati di misura utilizzati sono tre. Il primo, un microscopio ottico a trasmissione, è stato usato per visualizzare le fibre per stimarne il diametro; il secondo ha permesso di ricavare l'angolo di contatto, sia statico che dinamico, mentre il terzo, detto apparato di scivolamento, ha permesso l'acquisizione del volume massimo supportato.

Per stimare la dimensione delle fibre sono state acquisite le immagini delle fibre da un microscopio ottico a trasmissione (Nikon Eclipse Ci) attraverso un

<sup>2</sup>Valori forniti dal laboratorio di produzione.



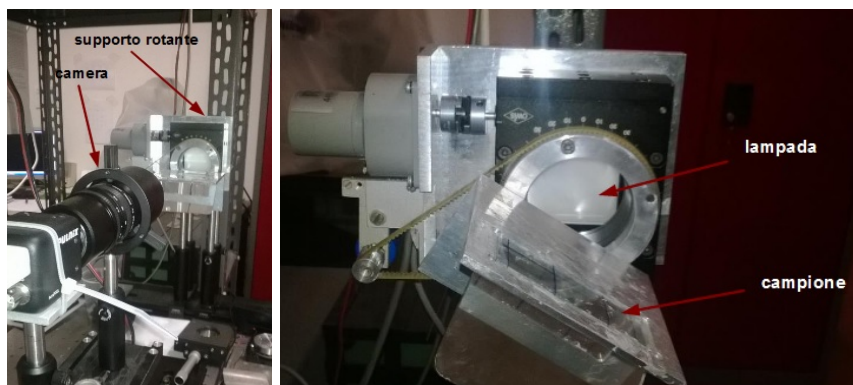
**Figura 2.3:** L'apparato per l'acquisizione delle immagini per la determinazione dell'angolo di contatto.

software proprietario. Gli ingrandimenti (Nikon Plan) usati sono  $10\times$ ,  $20\times$  e  $40\times$ .

L'apparato di misura per l'acquisizione dell'angolo di contatto è composto da una pompa a siringa (World Precision Instruments, Inc.), con la quale è possibile depositare volumi ben definiti di acqua distillata grazie ad un controller digitale, due telecamere (Manta, Allied Vision Technologies) con obiettivo telecentrico ad ingrandimento  $2\times$  la cui direzione di visuale è ortogonale tra loro ed opposta a due luci led puntiformi focalizzate al centro dove, su un supporto regolabile su tutti e tre gli assi spaziali da viti micrometriche, viene posto il campione in esame. Grazie alla disposizione delle telecamere è possibile acquisire in simultanea l'angolo di contatto parallelo ed ortogonale alle fibre con una sola deposizione della goccia d'acqua. I fotogrammi registrati dalle Manta vengono gestiti da un programma scritto in LabView che permette di visualizzare entrambe le viste in contemporanea e salvare come file d'immagine le sequenze a seconda del valore del parametro che indica il numero di frame da saltare prima di un nuovo salvataggio. Dato che i valori degli angoli vengono ricavati dall'analisi di queste immagini, è necessario predisporre l'apparato per la migliore acquisizione. Attraverso l'uso di viti micrometriche è possibile spostare le telecamere trovando così il punto di fuoco in modo tale da vedere in maniera precisa il profilo della goccia. Attraverso i potenziometri degli alimentatori è possibile regolare anche l'intensità luminosa delle luci a LED al fine di trovare la migliore condizione di contrasto per l'immagine acquisita.

Un secondo programma in LabView analizza le immagini e ricava gli angoli di contatto formati dalla goccia: evidenziando, con un apposito strumento, l'area attorno alla linea di contatto, il programma sfrutta la differenza tra la zona illuminata e quella buia della goccia per individuarne il profilo; interpolando poi i punti acquisiti attraverso una curva polinomiale, il cui grado è specificato dall'utente, calcola il punto di contatto ed il corrispondente angolo.

L'apparato di misura per il massimo volume supportato è composto da una pompa a siringa (World Precision Instruments, Inc.) con la quale si inietta un volume d'acqua fissato sul campione posizionato su un piano d'appoggio inclinabile attraverso un motorino (con una precisione di  $0,1^\circ$ ) guidato da un controller. Una luce LED diffusa, vincolata alla parte di struttura non rotante,



**Figura 2.4:** Apparato di scivolamento per determinare il massimo volume supportato.

illumina la goccia ed una camera (Pulnix, TM1402CL, 30 frame per second), su cui viene montato un obiettivo con lenti macro (Navitar 7000), acquisisce le immagini tramite un software che le visualizza e le salva. Attraverso supporti regolabili da viti micrometriche e la ghiera dell'obiettivo è possibile mettere a fuoco la goccia depositata. Impostando il valore dell'angolo di inclinazione sul controller è possibile ruotare in maniera lenta e controllata il piano d'appoggio fino al valore desiderato.



## Capitolo 3

# Misure e risultati

In questo capitolo si descriveranno le metodologie con cui sono state acquisite le misure e verranno presentati, nella seconda sezione, i dati elaborati con la loro interpretazione.

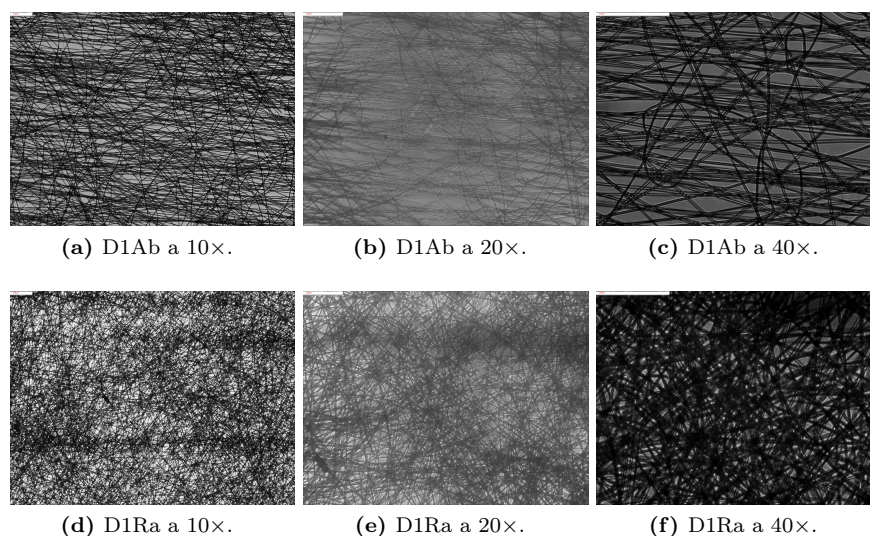
### 3.1 Metodologia di misura

Prima di eseguire le misure sui campioni questi sono stati opportunamente trattati per migliorare l'acquisizione delle immagini. Le irregolarità del tappeto di fibre, infatti, offuscavano i punti di contatto della goccia rendendo poco accurate, se non impossibili, le misure dei vari angoli di contatto.

Il trattamento prevedeva di depositare una goccia d'acqua di volume tale da ricoprire tutta l'area delle fibre e, dopo aver rimosso l'eccesso d'acqua, di porre il campione ad asciugare sopra ad una piastra riscaldata alla temperatura di 100 °C. Mentre per i campioni D questa temperatura è stata usata fin da subito per i campioni P si è voluto ridurre la temperatura a 50 °C, per non incorrere nel problema che tale trattamento comportasse la variazione dei parametri di bagnabilità oggetto delle misure. Tuttavia, osservando che non si riscontrava la medesima qualità delle immagini ed anzi i campioni risultavano più fragili e le misure non presentavano variazioni sensibili dell'angolo di contatto o del massimo volume supportato, si è preferito eseguire nuovamente lo stesso trattamento ma alla temperatura più alta.

Una possibile spiegazione del perché le fibre sottoposte al trattamento risultino migliori al momento dell'acquisizione è legata proprio alla scelta della temperatura. Attorno a 100 °C – 105 °C si attesta la temperatura di transizione vetrosa (glass temperature) per il PMMA grazie alla quale le fibre si assestano nel loro insieme rimuovendo le irregolarità che impediscono una corretta visione dei punti di contatto.

Le prime misure effettuate riguardavano la determinazione della dimensione delle fibre per controllare che il trattamento termico non comportasse modifiche sostanziali alla loro geometria. Per fare ciò sono state acquisite delle immagini di alcuni campioni selezionati attraverso un microscopio ottico a trasmissione con tre tipi di ingrandimenti (si veda Figura 3.1): una lente a 10×, utile per valutare globalmente l'aspetto delle fibre, e altri due rispettivamente da 20× e 40× per ricavare in maniera più precisa il diametro delle fibre.



**Figura 3.1:** Ingrandimenti dei campioni D1Ab e D1Ra attraverso il microscopio ottico a trasmissione.

Da un'analisi qualitativa si è riscontrato come l'allineamento delle fibre sia solamente parziale: è possibile individuare, anche ad occhio nudo, una direzione privilegiata ma vi sono comunque fibre trasversali a questa direzione. Tuttavia ciò è sufficiente a diversificare il comportamento dei campioni random da quelli allineati.

Per la determinazione del diametro delle fibre si è supposto che queste abbiano sezione trasversale circolare: in questo modo, misurando lo spessore di una fibra, è stato possibile stimarne il diametro. Attraverso il software ImageJ è stato possibile valutare, in pixel, il diametro di dieci fibre di uno stesso campione sia dalle immagini all'ingrandimento  $20\times$  che da quelle a  $40\times$ . I valori trovati sono stati mediati tra loro ricavando così anche il relativo errore. Il fattore di conversione tra pixel e micrometri, a seconda del tipo di ingrandimento, è stato ricavato attraverso un vetrino di calibrazione; è stato quindi possibile trovare il valore metrico delle fibre. Infine il valore definitivo, riportato nella tabella 3.1, è stato ottenuto da una media pesata di questi due valori.

Poiché i campioni presentano fibre allineate i valori degli angoli di contatto lungo la direzione delle fibre (detti angoli di contatto paralleli) sono diversi da quelli nella direzione ortogonale (detti angoli di contatto ortogonali). La procedura per la determinazione dell'angolo di contatto statico prevedeva la deposizione di un volume d'acqua, pari a  $1\ \mu\text{l}$ , sulla superficie in esame. Dopo aver atteso che la goccia depositata raggiungesse una configurazione di equilibrio venivano salvate le immagini della vista dell'angolo di contatto perpendicolare e parallelo attraverso il programma di acquisizione delle camere Manta. La superficie veniva poi asciugata con un flusso di azoto in modo da poter depositare una nuova goccia per ripetere la misura. Per ciascun campione sono state effettuate dieci acquisizioni.

Le fotografie ottenute sono state successivamente analizzate con il secondo programma descritto nel capitolo precedente ottenendo così i valori degli angoli



| Campione | Diam. stimato [ $\mu\text{m}$ ] | Diam. nominale [ $\mu\text{m}$ ] | Compatibilità |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|---------------|
| D1Ab     | 1,3(1)                          | 0,69(12)                         | 3,7           |
| D1Ra     | 1,2(1)                          | 0,66(10)                         | 4,0           |
| D2Ab     | 0,88(7)                         | 1,2(3)                           | 1,0           |
| D2Rb     | 0,78(7)                         | 1,3(8)                           | 0,6           |
| D3Ac     | 1,0(2)                          | 1,7(9)                           | 0,8           |
| D3Rd     | 1,4(1)                          | 1,8(8)                           | 0,5           |
| D4Ad     | 3,5(4)                          | 4,6(12)                          | 0,9           |
| D4Ra     | 3,8(7)                          | 5,2(15)                          | 0,8           |
| P1Ra     | 1,0(1)                          | 0,66(10)                         | 2,5           |
| P1Rb     | 1,05(9)                         | 0,66(10)                         | 2,9           |
| P2Ra     | 1,0(2)                          | 1,3(8)                           | 0,4           |
| P2Rb     | 1,1(2)                          | 1,3(8)                           | 0,2           |

**Tabella 3.1:** Stima dei diametri delle fibre, dei valori nominali e della loro compatibilità.

di contatto. Dalle dieci deposizioni effettuate sono stati misurati i due angoli di contatti, destro e sinistro, per ciascuna visuale, per un totale di quaranta misure. Nel caso di fibre allineate i dati di ciascuna visuale erano mediati tra loro per ottenere il valore dell'angolo di contatto parallelo ( $\parallel$ ) od ortogonale ( $\perp$ ), mentre per quelle con disposizione random tutte le misure concorrevano ad ottenere un solo angolo. I valori sono riportati in tabella 3.2. Talvolta è risultato necessario scartare alcune misure affinché l'errore potesse essere ritenuto accettabile, pari od inferiore ai  $6^\circ$ , eliminando i valori che eccedevano di  $1\sigma$  dal valore medio. Questo risultava ottimale per rimuovere tutte le misure affette da comportamenti anomali dovuti a irregolarità o difetti della superficie.

L'apparato di misura per l'angolo di avanzamento ( $\theta_a$ ) e di ritiro ( $\theta_r$ ) è il medesimo dell'angolo di contatto statico. Per l'angolo  $\theta_a$ , una volta depositata una goccia di acqua distillata di  $1\mu\text{l}$  sul campione, vi veniva inserito l'ago della siringa. Impostato il software delle telecamere Manta in modo da salvare un'immagine ogni 2 frame, in concomitanza all'inizio dell'acquisizione delle immagini veniva iniettato un volume d'acqua distillata fino a tre volte il volume iniziale con un flusso di 100 nl/s. La scelta di questo parametro permetteva di registrare l'evoluzione della linea di contatto abbastanza chiaramente tanto da distinguere, tra i vari frame, quello in cui questa iniziava a muoversi. Similmente, per l'angolo  $\theta_r$ , una volta depositato un volume di  $2\mu\text{l}$  si acquisiva la sequenza di aspirazione della pompa a siringa su cui veniva impostato un volume di  $5\mu\text{l}$ , sempre con flusso di 100 nl/s, per essere certi che tutta la goccia fosse rimossa. In entrambi i casi, asciugato il campione con un flusso di azoto, si procedeva con una nuova misura.

Una volta conclusa l'acquisizione delle immagini, veniva individuato il frame immediatamente precedente a quello in cui la linea di contatto iniziava ad avanzare (risp. ritirare) a seguito della variazione di volume e, con il medesimo software per la determinazione dell'angolo di contatto statico, si sono ricavati gli angoli di avanzamento (risp. ritiro). Per ciascun campione sono state eseguite 3 acquisizioni per ciascuna visuale, per un totale di dodici valori di angoli di contatto. A seconda dell'orientamento delle fibre, si è proceduto a trovare una media dei valori ed il relativo errore.

| Campione | A. Statico [°] |         | A. Avanzamento [°] |         | A. Ritiro [°] |        | Isteresi [°] |         |
|----------|----------------|---------|--------------------|---------|---------------|--------|--------------|---------|
|          |                | ⊥       |                    | ⊥       |               | ⊥      |              | ⊥       |
| D1Aa     | 67(4)          | 109(5)  | 83(6)              | 122(6)  | 20(3)         | 13(2)  | 63(7)        | 109(6)  |
| D1Ab     | 61(3)          | 103(4)  | 72(6)              | 117(4)  | 27(3)         | 16(3)  | 45(7)        | 101(5)  |
| D1Ac     |                |         |                    |         |               |        |              |         |
| D1Ad     | 60(5)          | 101(3)  | 77(6)              | 119(4)  | 27(4)         | 27(5)  | 50(7)        | 92(6)   |
| D1Ra     |                | 122(5)  |                    | 138(6)  |               | 21(3)  |              | 117(7)  |
| D1Rb     |                |         |                    |         |               |        |              |         |
| D1Rc     |                |         |                    |         |               |        |              |         |
| D1Rd     |                | 120(5)  |                    | 133(4)  |               | 18(3)  |              | 115(5)  |
| D2Aa     |                |         |                    |         |               |        |              |         |
| D2Ab     | 85(4)          | 102(3)  | 92(4)              | 108(5)  | 19(3)         | 16(4)  | 73(5)        | 92(6)   |
| D2Ac     | 103(6)         | 104(4)  | 108(6)             | 121(5)  | 14(3)         | 17(5)  | 94(7)        | 104(7)  |
| D2Ad     | 105(5)         | 116(6)  | 121(5)             | 129(5)  | 12(4)         | 19(5)  | 109(6)       | 110(7)  |
| D2Ra     |                | 98(6)   |                    | 107(5)  |               | 16(3)  |              | 91(6)   |
| D2Rb     |                | 88(5)   |                    | 93(4)   |               | 15(2)  |              | 78(4)   |
| D2Rc     |                | 98(5)   |                    | 123(5)  |               | 14(2)  |              | 109(5)  |
| D2Rd     |                | 105(4)  |                    | 115(6)  |               | 18(3)  |              | 97(7)   |
| D3Aa     | 44(4)          | 67(6)   | 72(8)              | 117(4)  | 17(4)         | 7(6)   | 55(9)        | 110(7)  |
| D3Ab     | 87(6)          | 122(6)  | 67(5)              | 115(9)  | 25(2)         | 15(1)  | 42(5)        | 100(9)  |
| D3Ac     | 86(6)          | 120(6)  | 95(7)              | 128(8)  | 11(3)         | 9(3)   | 84(8)        | 119(9)  |
| D3Ad     | 93(7)          | 120(5)  | 85(6)              | 120(12) | 12(2)         | 11(5)  | 73(6)        | 109(13) |
| D3Ra     |                | 125(8)  |                    | 134(5)  |               | 23(3)  |              | 111(6)  |
| D3Rb     |                | 119(11) |                    | 134(3)  |               | 22(3)  |              | 112(4)  |
| D3Rc     |                | 123(9)  |                    | 142(2)  |               | 19(4)  |              | 123(4)  |
| D3Rd     |                | 132(4)  |                    | 143(5)  |               | 30(7)  |              | 113(9)  |
| D4Aa     | 51(5)          | 111(7)  | 74(11)             | 121(17) | 23(3)         | 12(3)  | 51(11)       | 109(17) |
| D4Ab     | 54(9)          | 121(5)  | 61(4)              | 135(6)  | 22(3)         | 18(8)  | 39(5)        | 117(10) |
| D4Ac     | 60(6)          | 118(6)  | 69(4)              | 134(7)  | 22(8)         | 21(5)  | 47(9)        | 113(9)  |
| D4Ad     | 68(6)          | 118(6)  | 79(2)              | 137(5)  | 18(4)         | 15(4)  | 61(4)        | 122(6)  |
| D4Ra     |                | 127(5)  |                    | 137(3)  |               | 20(5)  |              | 117(6)  |
| D4Rb     |                | 116(5)  |                    | 132(4)  |               | 15(7)  |              | 117(8)  |
| D4Rc     |                | 131(5)  |                    | 141(7)  |               | 14(4)  |              | 127(8)  |
| D4Rd     |                | 131(2)  |                    | 138(4)  |               | 12(3)  |              | 126(5)  |
| P1Aa     | 127(4)         |         | 133(5)             |         | 18(5)         |        | 115(7)       |         |
| P1Ab     | 127(2)         |         | 132(1)             |         | 17(3)         |        | 115(3)       |         |
| P2Aa     |                |         |                    |         |               |        |              |         |
| P2Ab     |                |         |                    |         |               |        |              |         |
| P1Ra     |                | 133(6)  |                    |         |               |        |              |         |
| P1Rb     |                | 133(3)  |                    |         |               |        |              |         |
| P2Ra     |                | 136(4)  |                    | 147(5)  |               | 106(8) |              | 41(9)   |
| P2Rb     |                | 132(4)  |                    | 147(6)  |               | 99(9)  |              | 48(11)  |

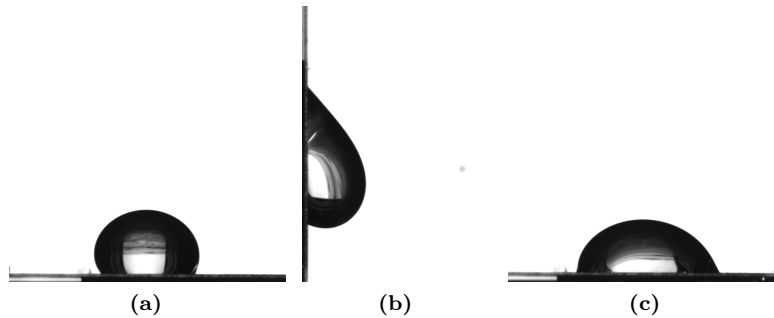
**Tabella 3.2:** Angoli di contatto statico, di avanzamento, di ritiro ed isteresi dei campioni analizzati.

Il valore dell'isteresi è stato infine determinato per via algebrica, vista la sua definizione, ed il relativo errore è dato dalla propagazione.

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R \quad \sigma_{\Delta\theta} = \sqrt{\sigma_{\theta_A}^2 + \sigma_{\theta_R}^2}$$

Questi valori sono riportati in tabella 3.2.

La determinazione del massimo volume supportato consta di due fasi, la prima atta ad individuare il volume massimo supportato, la seconda a confermare tale valore e ad acquisire l'immagine utile per determinare l'allungamento della goccia a seguito del processo di misura. Per determinare la stima del massimo volume supportato si è utilizzato un processo dicotomico tra i volumi supportati e quelli non supportati. Depositata una goccia di volume  $V_1$  sulla superficie in esame, si inclinava il supporto orizzontale di  $90^\circ$  verificando la presenza di un eventuale spostamento del punto di contatto più alto. Riportato orizzontale il campione ed asciugato con l'azoto, veniva depositato un secondo volume,  $V_2$ , che potesse evidenziare il comportamento opposto al volume precedente: se il volume  $V_1$  scivolava si andava a depositare un volume  $V_2$  inferiore in modo tale



**Figura 3.2:** Immagini acquisite per determinare il massimo volume supportato e la variazione di lunghezza della goccia a seguito dell'inclinazione del supporto.

che la goccia rimanesse ferma anche in verticale, viceversa si andava ad iniettare un volume maggiore rispetto al primo se quest'ultimo non presentava alcuno spostamento dalla sua posizione iniziale. Asciugato nuovamente il campione si depositava un terzo volume  $V_3$  il cui valore fosse compreso tra i primi due. Iterando questo procedimento è stato possibile convergere verso il valore del volume massimo,  $V_{max}$ , supportato con la precisione di 1  $\mu\text{l}$ .

Individuato il massimo volume supportato si è proceduto all'acquisizione delle immagini per stimare l'allungamento della goccia dovuta al processo di misura. Deposito  $V_{max}$  si sono acquisite le immagini della goccia in posizione orizzontale, in posizione verticale e nuovamente in posizione orizzontale (si veda Figura 3.2). Confrontando la prima e l'ultima immagine era possibile osservare spostamenti della linea di contatto non apprezzabili ad occhio nudo ed in questo modo si confermava, o meno, il volume  $V_{max}$  come effettivo volume massimo supportato. Attraverso il software ImageJ si è determinata poi la lunghezza della goccia prima e dopo l'inclinazione del supporto. La conversione tra pixel e millimetri è stata trovata acquisendo l'immagine di un oggetto campione le cui dimensioni sono state misurate con un calibro.

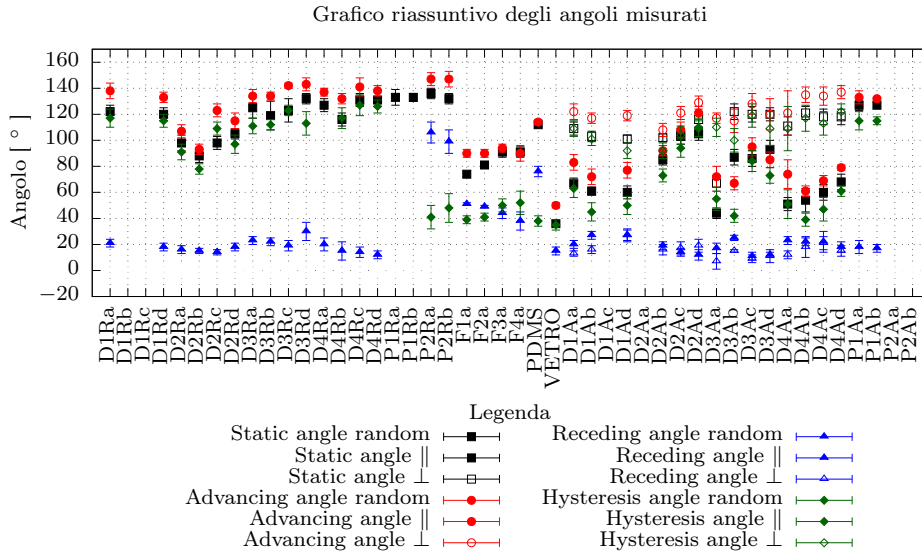
L'errore associato al massimo volume supportato è stato determinato assegnando il valore di 1  $\mu\text{l}$  (variazione di volume minima nel processo dicotomico) se, nei vari tentativi, una volta individuato il volume  $V_{max}$  questo risultava stabilmente attaccato alle fibre; quando invece il volume d'acqua non risultava supportato in tutti i tentativi si assegnava un errore pari a 2  $\mu\text{l}$ . L'errore associato all'allungamento è stato stimato attraverso misure ripetute su un unico campione individuando così un solo errore associato poi ad ogni misura. Le misure ricavate sono riportate in tabella 3.3.

## 3.2 Risultati

Com'è possibile notare dalle misure riportate in tabella 3.1, i diametri a partire da D2 e P2 risultano compatibili con i valori nominali forniti dal laboratorio di produzione, mentre non per le fibre più piccole. Di seguito sono fornite alcune ipotesi per giustificare questa non compatibilità dei campioni D1 e P1. Una prima ipotesi per tentare di spiegare questa incompatibilità *sistematica* può essere ricondotta ad una deformazione plastica dovuta alla dilatazione

| Campione | $V_{max}$ supportato [ $\mu$ l] |         | $L_i \pm 0,07$ [mm] |         | $L_f \pm 0,07$ [mm] |         |
|----------|---------------------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
|          | $\parallel$                     | $\perp$ | $\parallel$         | $\perp$ | $\parallel$         | $\perp$ |
| D1Aa     | 32(2)                           | 67(1)   | 6,04                | 4,51    | 9,37                | 7,34    |
| D1Ab     | 32(1)                           | 67(1)   | 6,49                | 5,00    | 9,99                | 7,51    |
| D1Ac     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| D1Ad     | 27(2)                           | 67(1)   | 6,13                | 5,25    | 7,64                | 6,05    |
| D1Ra     |                                 | 45(1)   |                     | 3,95    |                     | 5,67    |
| D1Rb     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| D1Rc     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| D1Rd     |                                 | 42(1)   |                     | 4,75    |                     | 6,17    |
| D2Aa     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| D2Ab     | 38(2)                           | 61(1)   | 5,93                | 6,17    | 8,89                | 8,71    |
| D2Ac     | 45(2)                           | 56(1)   | 5,66                | 4,82    | 7,39                | 6,83    |
| D2Ad     | 49(1)                           | 48(1)   | 5,13                | 5,21    | 7,64                | 6,30    |
| D2Ra     |                                 | 46(2)   |                     | 5,52    |                     | 8,79    |
| D2Rb     |                                 | 44(2)   |                     | 5,87    |                     | 8,59    |
| D2Rc     |                                 | 50(1)   |                     | 5,85    |                     | 7,80    |
| D2Rd     |                                 | 50(2)   |                     | 5,42    |                     | 7,96    |
| D3Aa     | 32(2)                           | 46(1)   | 7,57                | 3,72    | 9,75                | 4,19    |
| D3Ab     | 37(1)                           | 62(1)   | 5,53                | 4,69    | 7,39                | 6,72    |
| D3Ac     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| D3Ad     | 41(2)                           | 64(1)   | 5,85                | 5,20    | 9,25                | 7,61    |
| D3Ra     |                                 | 48(2)   |                     | 4,50    |                     | 6,86    |
| D3Rb     |                                 | 55(2)   |                     | 4,50    |                     | 7,32    |
| D3Rc     |                                 | 44(2)   |                     | 4,38    |                     | 6,74    |
| D3Rd     |                                 | 43(2)   |                     | 3,79    |                     | 6,28    |
| D4Aa     | 22(2)                           | 89(1)   | 6,32                | 6,03    | 11,38               | 8,06    |
| D4Ab     | 17(2)                           | 87(2)   | 6,09                | 5,09    | 9,01                | 7,91    |
| D4Ac     | 15(1)                           | 89(1)   | 5,58                | 4,96    | 6,67                | 7,23    |
| D4Ad     | 19(1)                           | 94(2)   | 6,08                | 4,88    | 7,15                | 7,47    |
| D4Ra     |                                 | 60(1)   |                     | 6,47    |                     | 7,37    |
| D4Rb     |                                 | 60(1)   |                     | 5,23    |                     | 8,18    |
| D4Rc     |                                 | 45(1)   |                     | 4,49    |                     | 6,57    |
| D4Rd     |                                 | 45(2)   |                     | 5,01    |                     | 5,93    |
| P1Aa     | 37(1)                           | 40(1)   |                     |         |                     |         |
| P1Ab     | 38(1)                           | 41(1)   | 3,88                | 3,84    | 5,44                | 5,23    |
| P2Aa     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| P2Ab     |                                 |         |                     |         |                     |         |
| P1Ra     |                                 | 7(1)    |                     | 1,58    |                     | 1,60    |
| P1Rb     |                                 | 5(1)    |                     | 1,52    |                     | 1,58    |
| P2Ra     |                                 | 16(1)   |                     | 2,36    |                     | 3,18    |
| P2Rb     |                                 | 12(1)   |                     | 2,11    |                     | 2,33    |

**Tabella 3.3:** Tabella riassuntiva delle misure di massimo volume supportato e la lunghezza delle gocce, prima e dopo l'inclinazione del campione.



**Figura 3.3:** Grafico relativo agli angoli di contatto statico, di avanzamento, di ritiro e la loro isteresi per tutti i campioni analizzati.

termica avvenuta durante il trattamento termico dei campioni. La stima di questo fenomeno, tuttavia, risulta due ordine di grandezza inferiore rispetto alla variazione misurata. Sia  $\alpha$  il coefficiente di dilatazione termica del PMMA, il cui valore è stimabile attorno a  $70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , anche con una variazione di 100 K, superiore alla reale escursione termica subita, la variazione di lunghezza rispetto a quella iniziale è di:

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T \simeq 7 \times 10^{-3}$$

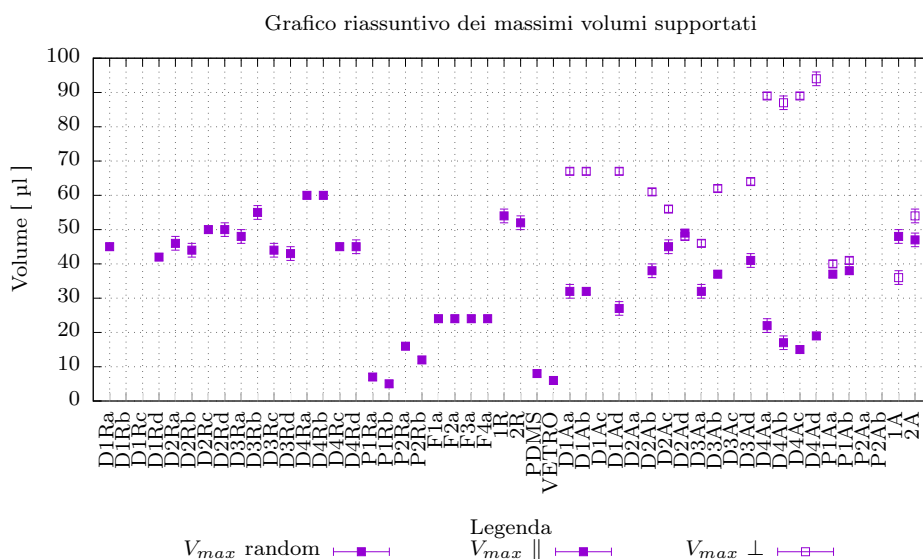
ben inferiore a qualsiasi variazione su unità di lunghezza misurata:

$$\left. \frac{\Delta L}{L} \right|_{D1Ab} \simeq 0.9 \quad \left. \frac{\Delta L}{L} \right|_{D1Ra} \simeq 0.9 \quad \left. \frac{\Delta L}{L} \right|_{P1Ra} \simeq 0.6 \quad \left. \frac{\Delta L}{L} \right|_{P1Rb} \simeq 0.6$$

Altra possibile spiegazione è legata alla presenza di un layer superficiale che viene a formarsi una volta conclusasi l'elettrodeposizione e che con l'utilizzo si lava via. A questo strato superiore di fibre sono da imputarsi i comportamenti non replicabili nel tempo che i campioni presentano nei primi utilizzi, ma che poi tendono a svanire. Questo layer potrebbe presentare fibre di diametro minore il cui valore è stato oggetto delle misure del laboratorio di produzione e fornito come valore nominale. Le misure descritte precedentemente potrebbero essere state fatte a degradazione avvenuta lasciando visibili solamente le fibre, di dimensioni maggiori, degli strati sottostanti. Ultima possibile causa di questa variazione è da ricercarsi nell'operazione di misura. La rilevazione vera e propria del diametro delle fibre è stata fatta considerando quelle meglio risolte nell'immagine e queste per i campioni D1 e P1, per l'appunto, sono quelle di dimensioni maggiori. Le misure quindi sarebbero affette ad un errore sistematico di acquisizione poiché le fibre più grandi risultano essere quelle meglio visibili.

**Angoli di contatto** Le misure in tabella 3.2 sono riportate in Figura 3.3 assieme alle misure fatte su un film di PMMA liscio (da cui la lettera identificativa F di “flat”), depositato uniformemente su un copri vetrino. Il numero, nel codice alfa-numericamente identificativo, si riferisce alla tipologia di PMMA usata nell’elettrofilatura dei relativi campioni: il PMMA usato per produrre F1 è stato usato per i campioni D1A, D1R, P1A e P1R e così via. Sono stati misurati poi i vari angoli di contatto per il PDMS e per il vetro al fine di avere dei valori di riferimento di tutti i materiali usati. Primo punto da osservare è che, per tutte le misure, il valore dell’angolo di contatto statico  $\theta_s$  è compreso tra i valori di angolo massimo di avanzamento,  $\theta_a$ , e quello di ritiro  $\theta_r$ . Per quanto riguarda i campioni anisotropi l’angolo parallelo alle fibre, che quindi può scorrere più facilmente lungo le fibre, risulta sempre inferiore all’angolo perpendicolare, come intuitivamente ci si aspettava. Le isteresi degli angoli dinamici random e perpendicolari per le fibre depositate su vetro risultano elevate, in accordo con i grandi volumi d’acqua supportati dalle fibre. Confrontando i campioni strutturati e quelli con PMMA liscio appare un sistematico incremento per i valori  $\theta_s$  e  $\theta_a$  ed una riduzione per  $\theta_r$  per i campioni random, mentre sono compresi tra la maggior parte dei valori degli angoli perpendicolari e quelli paralleli dei campioni allineati. L’incremento quasi lineare dell’angolo  $\theta_s$  per i campioni F non pare verificarsi per i campioni random, tuttavia le differenze che sussistono in queste ultime misure sono paragonabili agli errori e quindi non è possibile formulare alcuna valutazione definitiva. Le misure sui campioni con substrato di PDMS hanno presentato alcune difficoltà poiché alcuni risultavano danneggiati in altri le irregolarità del tappeto di fibre rendevano impossibile la visuale della linea di contatto. La statistica ridotta, rispetto ai campioni con substrato in vetro, permette di dire poco su questo tipo di fibre. Degno di nota è il fatto che gli angoli statici e di avanzamento paralleli risultano ben più grandi dei corrispettivi delle fibre con substrato in vetro, ma compatibili con i valori degli angoli perpendicolari. Tuttavia non potendo misurare gli angoli perpendicolari per i campioni su PDMS non è possibile fare un confronto completo. Verosimilmente ci si aspetta che questi valori risultino maggiori di quelli paralleli, ma con una differenza non così marcata come per i campioni D. Ciò corrisponderebbe ad un grado di anisotropia inferiore che appare evidente dalle misure di massimo volume supportato.

**Massimo volume supportato** I valori del volume della tabella 3.3 sono riprodotti in Figura 3.4. Per i campioni con allineamento random delle fibre i volumi misurati si distribuiscono attorno ad un valore medio  $\overline{V_{max}} = 48 \mu\text{l}$ , mentre per i campioni con fibre allineate questo volume sembra essere il valore medio tra i volumi perpendicolari e paralleli. Il volume supportato dai campioni P con fibre non allineate è ben inferiore rispetto a quello dei campioni D, ed ha un valore medio pari a  $\overline{V_{max}} = 10 \mu\text{l}$ , quasi 1/5 rispetto al valore visto precedentemente. Per quanto riguarda i campioni allineati il valore medio si attesta attorno a  $\overline{V_{max}} = 39 \mu\text{l}$  e la differenza tra volume perpendicolare e quello parallelo si riduce notevolmente, confermando quanto detto nel paragrafo relativo agli angoli di contatto di questi campioni: il grado di anisotropia che caratterizza i campioni con substrato in vetro, con le fibre depositate su substrato di PDMS si riduce. È stato possibile, infine, determinare il volume massimo supportato anche per le fibre depositate sulla griglia di alluminio per cercare di studiare



**Figura 3.4:** Volumi massimi supportati misurati per i campioni D, P, F, PDMS, vetro e per le fibre depositate su griglie in alluminio.

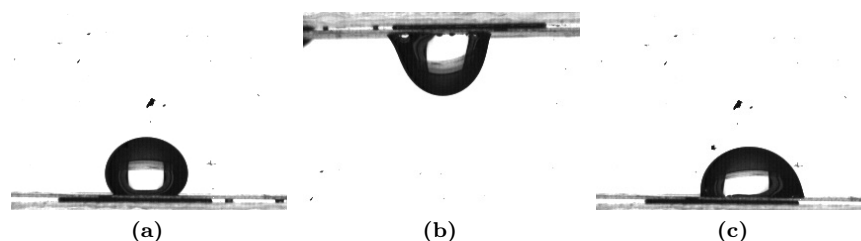
questo parametro in assenza di substrato. La delicatezza di questi campioni ha ridotto le misure ad essere meno precise poiché anche solamente asciugando con un leggero flusso di l'azoto l'acqua in eccesso, interi strati strati di fibre venivano danneggiati o rimossi. La struttura della griglia, poi, non permetteva di vincolarla sul piano ribaltabile per cui si è proceduto ad una rotazione manuale del campione. I valori trovati quindi sono da ritenersi stime la cui precisione non è da confrontarsi con le misure più rigorose precedentemente descritte. I volumi trovati, sia random che perpendicolari e paralleli, di situano tra i 40 – 50µl.

Rispetto ai volumi supportati da superfici strutturate riportati in letteratura (si veda la sezione 1.3), queste superfici, in particolare quelle con substrato in vetro, presentano un'elevata adesione. Ciò può essere dovuto al fatto che il tappeto di fibre si comporta come una matrice porosa facendo penetrare la goccia che quindi entra in contatto con il vetro aumentando così la sua adesione. Ciò sarebbe confermato anche dal tempo (dell'ordine di 1 s – 2s) impiegato dalla goccia per raggiungere il suo stato di equilibrio una volta depositata sul campione. Nel caso in cui tra il vetro e le fibre vi sia uno strato di PDMS idrofobo il volume supportato diminuisce.

Per quanto riguarda il volume massimo dei campioni privi di substrato poiché la superficie bagnata dalla goccia, soprattutto una volta allungata a causa dell'inclinazione della superficie, eccede la superficie del foro della griglia in alluminio, è plausibile che le irregolarità della superficie con cui la goccia viene a contatto trattengano un volume d'acqua maggiore.

### 3.3 Trasferimento di gocce

Visti i volumi supportati si è voluto provare ad usare questi campioni per trasferire una goccia d'acqua depositata sulle fibre a un'altra superficie. I



**Figura 3.5:** Volume di 40  $\mu\text{l}$  depositato sul campione D3Rd: (a) in posizione orizzontale, (b) capovolto di  $180^\circ$  ed infine (c) nuovamente in posizione orizzontale.

| D3Rd $\rightarrow$ Vetro |       |              | D3Rd $\rightarrow$ D4Rd |       |              | P2Rb $\rightarrow$ D3Rd |       |              |
|--------------------------|-------|--------------|-------------------------|-------|--------------|-------------------------|-------|--------------|
| $V_d$                    | $V_r$ | % trasferita | $V_d$                   | $V_r$ | % trasferita | $V_d$                   | $V_r$ | % trasferita |
| 44,0                     | 2,7   | 94           | 26,0                    | 6,1   | 77           | 14,6                    | 1,6   | 89           |
| 45,7                     | 4,7   | 90           | 13,8                    | 5,1   | 63           | 4,4                     | 1,0   | 77           |
| 45,5                     | 5,0   | 89           | 15,2                    | 5,8   | 62           |                         |       |              |
|                          |       |              | 8,9                     | 3,7   | 58           |                         |       |              |
|                          |       |              | 3,9                     | 2,7   | 31           |                         |       |              |

**Tabella 3.4:** Caratterizzazione del trasferimento di una goccia attraverso il volume depositato ( $V_d$ ), quello rimanente ( $V_r$ ) e la percentuale di volume trasferito. I volumi indicati sono in  $\mu\text{l}$ .

risultati preliminari di questa misurazione sono di seguito illustrati.

Unico strumento di acquisizione era una bilancia elettronica (Explorer, Ohaus) con precisione 0,1 mg. Il campione veniva posizionato sul sensore della bilancia permettendo così di tararla a zero. In questo modo la massa misurata della goccia d'acqua distillata, depositata con l'uso di una siringa, corrispondeva al volume.

Fatto ciò il campione veniva poi capovolto e, se il liquido rimaneva sul campione, si procedeva con il trasferimento. Un secondo campione veniva quindi avvicinato fino a toccare la goccia e poi lentamente lo si allontana ottenendo un trasferimento parziale del volume d'acqua. Questo veniva stimato, infine, posizionando nuovamente il primo campione sulla bilancia per stimare la massa residua della goccia. Una volta asciugato il campione con un flusso di azoto, era possibile eseguire un nuovo trasferimento.

Ciò che si osserva (si veda la tabella 3.4) che per determinati valori di volumi (poco inferiori al massimo volume supportato del campione) la percentuale di liquido trasferito è elevata (80 – 94%), mentre per piccoli volumi la goccia si divide in maniera quasi identica tra le due superfici.



## Capitolo 4

# Conclusioni

In questa tesi sono stati misurati l'angolo di contatto statico  $\theta_s$ , quello di avanzamento  $\theta_a$ , di ritiro  $\theta_r$ , la relativa isteresi  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$  ed il massimo volume supportato  $V_{max}$  di gocce d'acqua depositate su tappeti di nanofibre. Le fibre sono state prodotte da una soluzione di polimetilmetacrilato (PMMA) e tetrabutylammonio ioduro (TBAI) elettrofilata e depositate allineate lungo una determinata direzione o in maniera casuale su substrato in vetro o polidimetilsilossano (PDMS). I medesimi parametri sono stati ricavati anche per campioni con PMMA liscio come riferimento.

I campioni con substrato in vetro presentano elevati angoli di contatto statici e di avanzamento e ridotti angoli di ritiro sia per i campioni con fibre disposte in modo casuale che lungo la direzione ortogonale alle fibre allineate. Lungo la direzione delle fibre, invece, questi campioni presentano angoli statici e di avanzamento inferiori pur mantenendo lo stesso valore medio per  $\theta_r$ . Ciò comporta un alto valore dell'isteresi, nel primo caso, a cui corrisponde un elevato valore del massimo volume supportato (valore medio pari a circa  $\overline{V_{max}} = 50 \mu\text{l}$  per i campioni random) superiore ai valori trovati in letteratura, mentre lungo la direzione delle fibre allineate l'isteresi si riduce favorendo lo scivolamento della goccia per volumi minori. L'elevata adesione è probabilmente dovuta alla permeazione nella matrice fibrosa della goccia d'acqua che entrando in contatto col substrato aumenta la propria aderenza. Rispetto ai campioni con PMMA liscio appare un sistematico incremento per i valori  $\theta_s$  e  $\theta_a$  ed una riduzione per  $\theta_r$  per i campioni random, mentre sono compresi tra la maggior parte dei valori degli angoli perpendicolari e quelli paralleli dei campioni allineati.

Le misure per le fibre con substrato in PDMS hanno presentato qualche difficoltà poiché alcuni campioni risultavano danneggiati in altri le irregolarità del tappeto di fibre rendevano impossibile la visuale della linea di contatto così che la statistica non è sufficiente per un completo confronto con i campioni su vetro. Il risultato oggettivo è che, se tra il vetro e le fibre vi è uno strato di PDMS idrofobo, il volume supportato diminuisce di circa 1/5, ( $\overline{V_{max}} = 10 \mu\text{l}$ ) per i campioni random mentre per i campioni allineati il valore medio è  $\overline{V_{max}} = 39 \mu\text{l}$ . Vi è un evidente riduzione del grado di anisotropia, invece marcato nel caso del vetro, che distingue i valori degli angoli statici e dei volumi lungo l'allineamento delle fibre da quelli perpendicolari.

A differenza di altri tipologie di trattamento di superfici, che rendono i risultati indipendenti dal tipo di substrato, questi risultati mostrano che il

comportamento idrofobo di uno stesso tappeto di fibre cambia a seconda del substrato su cui è depositato e ciò potrebbe venir sfruttato per creare variazioni di bagnabilità attraverso uno stesso tappeto di fibre applicato a substrati differenti.

Sfruttando l'alta adesione di alcuni campioni si è infine determinata la percentuale di trasferimento di una goccia trasportata da un campione su un'altra superficie. Le misure preliminari mostrano che per volumi prossimi a  $V_{max}$  è possibile trasferire tra l'80% ed il 90%.

Per migliorare lo studio di questi campioni è necessario aumentare la statistica dei campioni con substrato in PDMS producendo nuovi campioni e acquisendo i dati, per evidenziare in maniera chiara le differenze tra questo substrato e quello in vetro. È necessario, infine, eseguire misure più precise sul trasporto di gocce depositando le gocce tramite la pompa a siringa e rilevandone il volume tramite la bilancia elettronica potendo così studiare, in maniera rigorosa e precisa, i volumi trasferiti a seconda del volume depositato.

# Bibliografia

- [1] Taolei Sun, Lin Feng, Xuefeng Gao, and Lei Jiang. Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 38(8):644–652, 2005.
- [2] David Quéré. Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, 38(1):71–99, 2008.
- [3] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] Thanarath Pisuchpen, Navarun Chaim-ngoen, Narupol Intasanta, Pitt Supaphol, and Voravee P Hoven. Tuning hydrophobicity and water adhesion by electrospinning and silanization. *Langmuir*, 27(7):3654–3661, 2011.
- [5] Mingjie Liu, Yongmei Zheng, Jin Zhai, and Lei Jiang. Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid- solid adhesion. *Accounts of chemical research*, 43(3):368–377, 2009.
- [6] Bharat Bhushan and Michael Nosonovsky. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1929):4713–4728, 2010.
- [7] Taolei Sun, Guojie Wang, Huan Liu, Lin Feng, Lei Jiang, and Daoben Zhu. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film. *Journal of the American Chemical Society*, 125(49):14996–14997, 2003.
- [8] Meihua Jin, Xinjian Feng, Lin Feng, Taolei Sun, Jin Zhai, Tiejun Li, and Lei Jiang. Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force. *Advanced Materials*, 17(16):1977–1981, 2005.
- [9] Edward Bormashenko, Tamir Stein, Roman Pogreb, and Doron Aurbach. “petal effect” on surfaces based on lycopodium: high-stick surfaces demonstrating high apparent contact angles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(14):5568–5572, 2009.
- [10] Lin Feng, Yanan Zhang, Jinming Xi, Ying Zhu, Nü Wang, Fan Xia, and Lei Jiang. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 24(8):4114–4119, 2008.
- [11] Xueyuan Wang and RA Weiss. A facile method for preparing sticky, hydrophobic polymer surfaces. *Langmuir*, 28(6):3298–3305, 2012.
- [12] Luana Persano, Andrea Camposeo, Cagri Tekmen, and Dario Pisignano. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(5):504–520, 2013.