

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Tesi di Laurea Magistrale

Moto di gocce su superfici impregnate di lubrificante
indotto da vibrazioni verticali

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore

Dr. Paolo Sartori

Laureando

Elia Guglielmin

Anno Accademico 2017/2018

Ai “ragazzi” del LaFSI



M.C. Escher - *Puddle*

Riassunto

Questa tesi presenta i risultati del lavoro, svolto presso il Laboratorio di Fisica delle Superfici e Interfacce (LaFSI) dell'Università di Padova, riguardante il comportamento dinamico, in risposta a vibrazioni sinusoidali, di gocce sessili da 1 μL di liquidi Newtoniani e non-Newtoniani di tipo *shear thinning* e *viscoelastico*, su superfici impregnate di lubrificante (**LIS**) inclinate di 45° . L'attività di ricerca ha esteso una metodica già collaudata per l'analisi dei moti indotti da vibrazioni verticali su piani inclinati, con l'inserimento di substrati impregnati di lubrificante per ridurre il *pinning*. I diagrammi di fase dinamici ottenuti hanno rivelato risultati inattesi e del tutto inediti, come la presenza di una nuova fase dinamica di scivolamento veloce ad alte frequenze ed ampiezze di oscillazione e la possibilità di distinguere la dinamica della goccia a seconda che gli effetti dissipativi viscosi avvengano principalmente nella fase della goccia o nella fase del lubrificante. Per approfondire lo studio di questo fenomeno associato agli effetti dissipativi, si è effettuato uno studio del comportamento dinamico di gocce su LIS orizzontali sottoposte ad oscillazioni verticali, che ha permesso di identificarne i meccanismi principali.

Abstract

This thesis presents the experimental results of a research, conducted at the Surfaces' and Interfaces' Physics Laboratory (LaFSI) of the University of Padua, about the dynamic behaviour of 1 μL sessile droplets of both Newtonian and non-Newtonian fluids, undergoing sinusoidal oscillations, on Lubricant-Impregnated Surfaces (LIS) tilted by a 45° angle. This study extended a methodology already tested for the analysis of droplets' motion induced by vertical vibrations on a tilted plane, adding the LIS to reduce the droplets' pinning. The dynamic phase diagram obtained revealed new and unexpected results, like the presence of a new dynamical phase of fast sliding at high frequency and amplitude of the oscillation and the possibility to identify the droplet's dynamic depending on whether the viscous dissipative effects happen in the droplet phase or in the lubricant phase. To achieve a better understanding of this phenomenon about viscous dissipation, the experiment also involved the analysis of droplets' dynamic on horizontal LIS stimulated by vertical vibration, which allowed to identify the main mechanisms which causes this behaviour.

Indice

Introduzione	1
1 Basi teoriche	5
1.1 Tensione superficiale	5
1.2 Bagnabilità	6
1.3 Isteresi dell'angolo di contatto	7
1.4 Viscosità	8
1.5 Superfici Impregnate di Lubrificante	10
1.6 Oscillazioni forzate	13
1.6.1 Oscillazioni verticali	13
1.6.2 Oscillazioni orizzontali	14
1.6.3 Oscillazioni oblique ed induzione del moto	15
2 Metodi di produzione	19
2.1 Produzione LIS	19
2.1.1 Strumentazione	20
2.1.2 Procedura	21
2.2 Preparazione soluzioni campione	24
3 Metodo sperimentale	27
3.1 Apparato sperimentale	28
3.1.1 <i>Shaker</i>	28
3.1.2 Telecamere	29
3.1.3 Altre componenti	31
3.2 Procedure di misura	33
3.2.1 Caratterizzazione substrati	33
3.2.2 Misure di moto di gocce indotto da vibrazioni	35
3.2.3 Misure con substrato orizzontale	37
4 Risultati	39
4.1 Risultati sperimentali	39
4.1.1 ACQUA	39
4.1.2 Variazioni di volume	42
4.1.3 Soluzioni GLICEROLO-ACQUA	42
4.2 Soluzioni non-Newtoniane	44
4.2.1 PAA	44

4.2.2	XANTHAN	45
4.3	Discussione dei risultati	47
4.3.1	Misure di velocità e definizione delle fasi	47
4.3.2	Confronto tra substrato piano ed inclinato	48
4.3.3	Punto triplo	51
5	Conclusioni	55
	Appendice	57

Elenco delle figure

1	Esempio di <i>Lab-on-a-Chip</i>	1
2	Panorama sulla microfluidica	2
1.1	Interazioni molecolari di una goccia	5
1.2	Goccia sessile su superficie solida	6
1.3	Regimi di bagnabilità	7
1.4	Goccia deformata in fase di scivolamento	8
1.5	Risposta di un fluido ad uno sforzo di taglio	8
1.6	Risposta di fluidi non-Newtoniani a sforzi di taglio	10
1.7	Risposta normale di fluidi <i>viscoelastici</i>	10
1.8	Schemi di una goccia depositata su una LIS	11
1.9	Configurazioni olio-superficie possibili di una LIS	12
1.10	Angolo in cui la goccia comincia a scivolare su una LIS	12
1.11	Modi di tipo I e tipo II	14
1.12	Rappresentazione del primo modo normale per oscillazioni orizzontali	14
1.13	Deformazione di una goccia d'acqua durante la fase di risalita	15
1.14	Diagrammi di fase di studi precedenti per fluidi Newtoniani	16
2.1	Struttura chimica della resina SU-8	19
2.2	Schema delle LIS prodotte e foto al SEM	20
2.3	Spessore dello strato d'olio in funzione del numero capillare	21
2.4	Schema della stratificazione di una LIS prodotta	23
2.5	Processo di produzione di una LIS	23
2.6	Struttura chimica del triclورو(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silano	24
2.7	Bagnabilità dei substrati dopo il trattamento termico	24
3.1	Foto dell'apparato strumentale	27
3.2	Schema semplificato dell'apparato	28
3.3	Schema dello <i>shaker</i>	28
3.4	Fotocamere utilizzate	30
3.5	Schema del setup visto dall'alto	30
3.6	Camera in PVC e effetto sull'evaporazione	31
3.7	Porta campioni orizzontale ed inclinato di 45°	32
3.8	Foto al microscopio a riflessione e SEM per caratterizzare i campioni	33
3.9	Programma <i>LabVIEW</i> per le misure di angolo di contatto	34
3.10	Confronto del profilo di una goccia su LIS piana e una su LIS inclinata di 45°	34
3.11	Alone dell'oscillazione del substrato	35

3.12	Frame per la misura di velocità delle gocce	36
3.13	Oscillazione con LIS orizzontale	37
4.1	Diagramma di fase ACQUA 1 μ L	39
4.2	Diagrammi di fase di gocce d'ACQUA senza LIS	40
4.3	Confronto di diagrammi ottenuti su due LIS diverse	41
4.4	Punto triplo dell'ACQUA	42
4.5	Diagrammi di fase delle soluzioni di ACQUA e GLICEROLO	43
4.6	Diagramma di fase del PAA 2500L	44
4.7	Diagramma di fase del BOGER 500C	45
4.8	Diagrammi di fase delle soluzioni di XANTHAN	46
4.9	Velocità caratteristica delle differenti fasi dinamiche	47
4.10	Linee di transizione della linea di contatto per gocce d'ACQUA di diversi volumi	48
4.11	Risposta delle gocce (ACQUA 1 μ L) durante un'oscillazione nelle fasi esplorate	49
4.12	Movimento di una goccia d'ACQUA nelle fasi <i>Climbing</i> e <i>Fast Sliding B</i>	50
4.13	Transizione a linea di contatto con grandi deformazioni per gocce di viscosità diversa	51
4.14	Limiti delle regioni di <i>Climbing</i> delle diverse soluzioni studiate	52
4.15	Limiti delle regioni di <i>Climbing</i> delle soluzioni Newtoniane	52
4.16	Oscillazione completa di una goccia d'ACQUA sotto la linea di transizione	53
4.17	Oscillazione completa di una goccia d'ACQUA sopra la linea di transizione	53
5.1	Schema del circuito del sistema di feedback	57

Introduzione

La *microfluidica* [1–3] è un recente settore scientifico che si occupa dello studio e della manipolazione di piccoli volumi di liquidi (da pL a μL) su scale nanometriche e micrometriche. Il comportamento dei fluidi su queste scale è radicalmente diverso da quello che siamo abituati ad osservare su scala macroscopica: i flussi sono laminari (bassi *numeri di Reynolds*¹) e le forze capillari dominano sulla gravità (bassi *numeri di Bond*²) a causa dell'elevato rapporto superficie/volume.

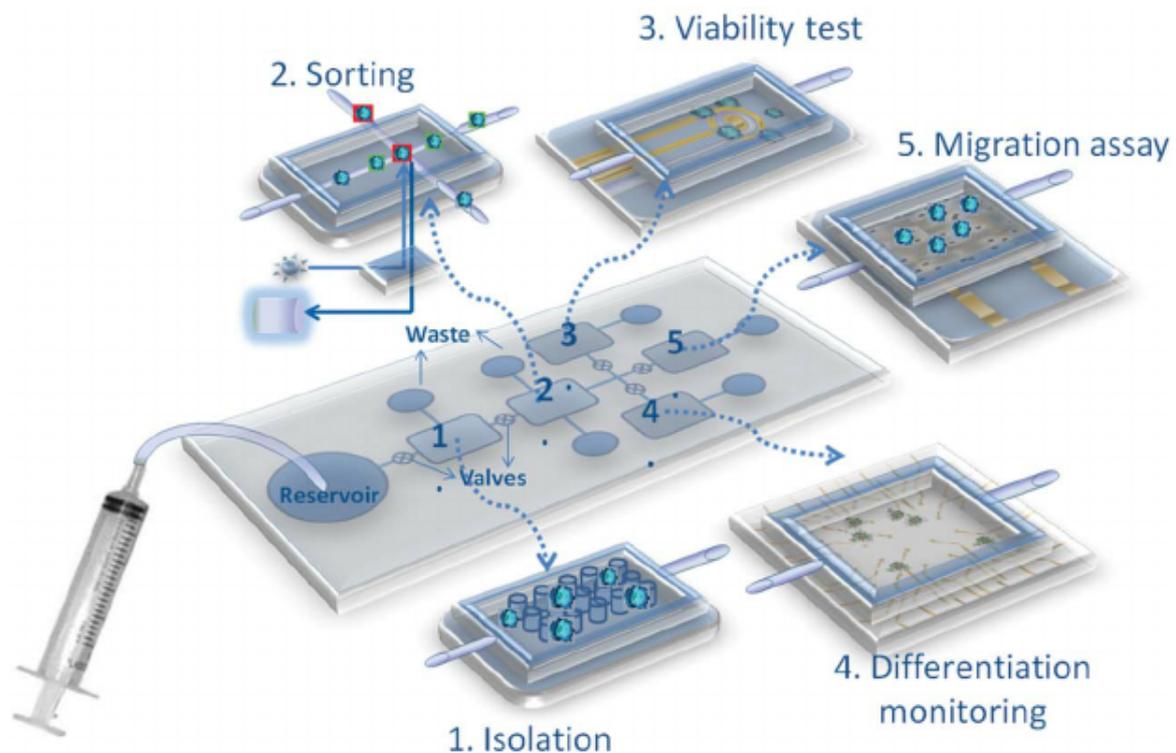


Figura 1: Esempio di un *Lab-on-a-Chip* microfluidico [4].

Negli ultimi trent'anni, i progressi compiuti nel campo della microfabbricazione hanno comportato un enorme sviluppo della microfluidica, permettendo lo sviluppo di nuovi dispositivi denominati *Micro Flow Devices* (MFD) [5–7], che consentono di eseguire su scala micrometrica analisi dei fluidi, sintesi, trasporto e reazioni tra più componenti, rendendo quindi possibile eseguire su un dispositivo portatile una vasta gamma di operazioni che generalmente richiederebbero un intero laboratorio (da cui il nome

¹ $Re = \frac{\rho v L}{\eta}$, con L dimensione tipica del sistema, ρ densità del fluido e η la sua viscosità dinamica. Rappresenta l'importanza relativa tra forze inerziali e forze viscosive.

² $Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma}$, con L dimensione tipica del sistema, g l'accelerazione di gravità, ρ densità del fluido e γ la sua tensione superficiale. Rappresenta l'importanza relativa tra forza di gravità e tensione superficiale.

Lab-on-a-Chip) (fig. 1) [8–10].

Questi dispositivi hanno molti vantaggi, tra cui:

- Facilità di trasporto date le dimensioni ridotte;
- Tempi di analisi ridotti con possibilità di controllo in tempo reale (generalmente sono dispositivi trasparenti);
- Flussi ed altri parametri operativi controllabili con grande precisione;
- Minore quantità utilizzata di reagenti e campioni;

Proprio a causa delle loro proprietà, questi dispositivi stanno trovando numerose applicazioni nei campi di ricerca in fisica, microbiologia, chimica combinatoriale e medicina molecolare, oltre che in numerosi processi industriali quali stampa a getto d'inchiostro, spray coating e iniezione di combustibile. In fig. 2 è mostrata una panoramica su diversi dispositivi microfluidici.

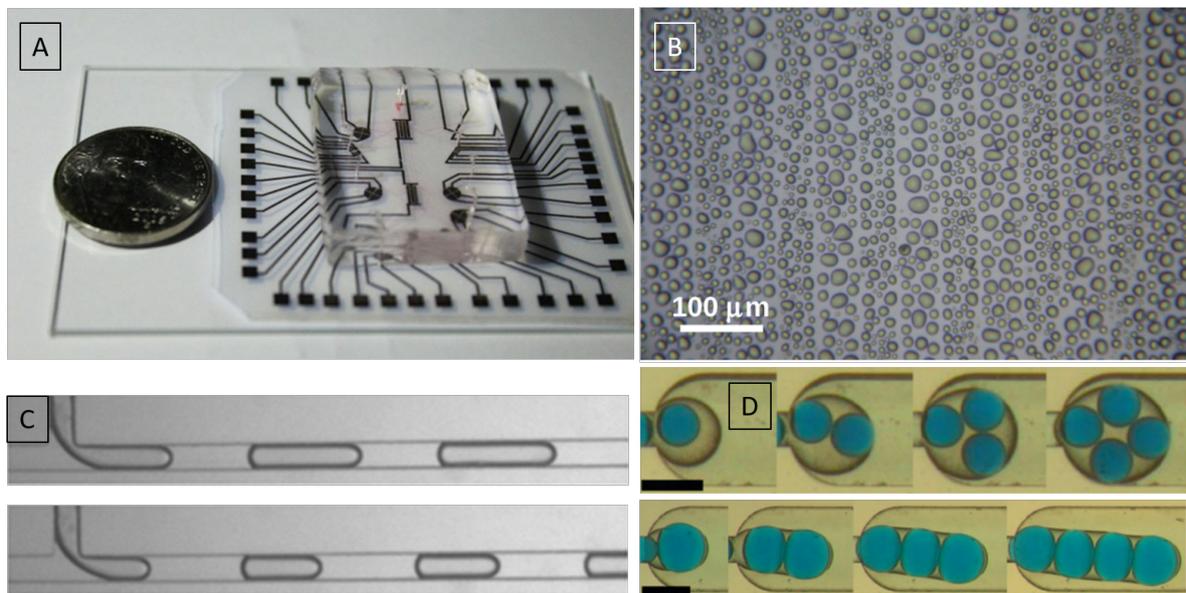


Figura 2: Panoramica sulla microfluidica.

- A) Dimensioni di un Lab ON a Chip, comparate a quelle di una moneta [4].
 B) Condensazione di gocce su superficie di vetro trattate con OTS [11].
 C) Treno di gocce creato con una T-Junction [12].
 D) Gocce multiple intrappolate, in diverse configurazioni, in una goccia diversa [13].

I dispositivi microfluidici si possono dividere in sistemi a flussi confinati (microfluidica *chiusa*, fig. 2-C,D), nei quali i fluidi scorrono all'interno di canali micrometrici, e sistemi non confinati in cui si lavora generalmente con gocce su superfici aperte (microfluidica *aperta*, fig. 2-B). In entrambe le configurazioni possono essere coinvolte interfacce liquido-liquido, liquido-gas o liquido-solido. Requisito essenziale per la microfluidica aperta è quello di avere un totale controllo delle gocce nella loro formazione, forma, volume e moto. Esistono principalmente due modi per controllare il moto di gocce in un sistema microfluidico aperto: metodi passivi, basati sul modificare chimicamente o fisicamente la morfologia del substrato, per esempio tramite tecniche di litografia o litografia soffice (*microcontact printing*) [14–16], e metodi attivi, che sfruttano campi esterni (elettrici [17, 18] o magnetici [19]), oppure vibrazioni [20–22].

All'interno dei metodi passivi spiccano per importanza ed efficacia le *Lubricant-Impregnated Surfaces* (LIS) [23,24], superfici microfabbricate con tecniche litografiche aventi strutture con lunghezze tipiche

delle decine di micron, che vengono poi impregnate di olio per essere rese omnifobiche. Risultano in tal modo superfici che mostrano bassa bagnabilità [25], proprietà anti-ghiaccio [26] e auto-riparanti. Negli ultimi anni sono stati compiuti studi sulle proprietà di scivolamento di gocce sessili su LIS [27–29], identificandone i meccanismi fondamentali. La presente tesi si inserisce in questo contesto e si concentra sulla dinamica di gocce non-Newtoniane depositate su LIS soggette a vibrazioni. In precedenza, nel nostro gruppo si sono effettuati studi riguardanti la risposta ad oscillazioni verticali di gocce di fluidi Newtoniani e non-Newtoniani depositate su superfici piane [22, 30].

L'esperimento è stato svolto presso il dipartimento di Fisica delle Superfici ed Interfacce (LaFSI) presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova.

L'elaborato è strutturato come segue:

- **Capitolo 1:** basi teoriche dello studio di gocce sessili e del loro moto su superfici piane e su superfici piane lubrificate. Inoltre mostra brevemente gli studi precedenti presenti in letteratura sul moto e sui modi delle gocce indotti da piano vibrante;
- **Capitolo 2:** descrizione dettagliata delle procedure di microfabbricazione utilizzate per produrre i campioni utilizzati;
- **Capitolo 3:** descrizione della messa a punto dell'apparato, le procedure di misura e gli strumenti utilizzati per l'analisi;
- **Capitolo 4:** analisi dei risultati sperimentali;
- **Conclusioni:** commento sui risultati ottenuti.

Capitolo 1

Basi teoriche

In questo primo capitolo verranno illustrati i concetti basilari necessari per comprendere i temi trattati in questa tesi. Per capillarità si intende lo studio delle interfacce tra liquidi e gas o tra due liquidi immiscibili, mentre la bagnabilità descrive il modo in cui il liquido si sparge su un substrato solido. Verranno poi presentati gli effetti delle vibrazioni verticali sui moti di gocce sessili.

1.1 Tensione superficiale

Mano a mano che si riducono le dimensioni degli oggetti considerati, aumentando così il rapporto superficie/volume, i fenomeni interfacciali acquistano sempre più importanza, fino a dominare completamente la dinamica del sistema nel caso di gocce di alcuni microlitri.

Consideriamo un sistema in cui sia presente un'interfaccia tra due fluidi immiscibili, siano essi due liquidi o un liquido ed un gas, il cui modello microscopico è mostrato in fig. 1.1. Le molecole nel *bulk* formano legami con le molecole vicine, guadagnando una certa energia di legame U_B . Le molecole sulla superficie possono formare solamente metà dei legami rispetto a quelle nel *bulk*, guadagnando quindi un'energia di legame $U_S \approx U_B/2$. Questa minore energia di legame in superficie si traduce in una maggiore energia all'interfaccia. La goccia tenderà quindi a ridurre al minimo la sua superficie, in modo da portarsi allo stato di minima energia libera possibile.

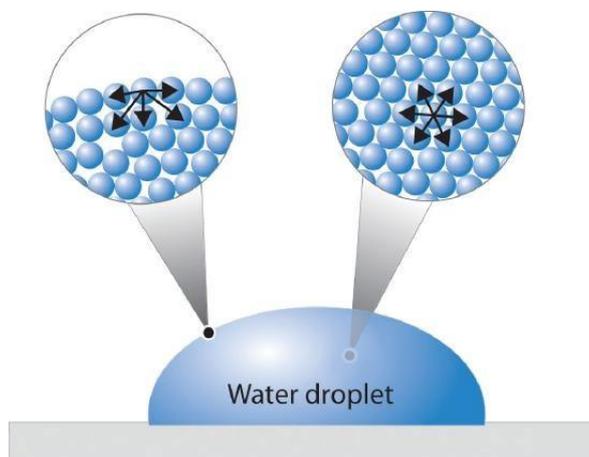


Figura 1.1: Interazioni molecolari nel volume della goccia e nella sua superficie.

Per aumentare la superficie dell'interfaccia è quindi necessario applicare un lavoro su di essa. La tensione superficiale γ rappresenta perciò il lavoro da compiere per un aumento unitario di superficie dell'interfaccia:

$$\gamma = \frac{dW}{dA}$$

con dW il lavoro esterno compiuto e dA la variazione di superficie. La tensione superficiale risulta quindi essere una densità superficiale di energia ed ha quindi unità di misura nel S.I. J/m^2 . Volendo scriverla in termini dell'energia libera di Gibbs, si trova:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p}$$

con T temperatura e p pressione sul liquido.

In aggiunta, la tensione superficiale regola la dinamica della forma del menisco liquido/aria. In particolare, la legge di Laplace dimostra che, per mantenere un'interfaccia curva in equilibrio meccanico, è necessario esercitare una differenza di pressione ΔP all'interfaccia proporzionale a γ .

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

dove R_1 e R_2 sono i due principali raggi di curvatura della superficie [3].

Un parametro importante quando si parla di fenomeni capillari è il *numero di Bond*, che descrive il rapporto tra forza di gravità e forze capillari, definito come:

$$Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma}$$

dove ρ è la densità, g l'accelerazione di gravità e L la dimensione tipica del sistema. Ponendo $Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma} = 1$ si può trovare la dimensione tipica del sistema per cui le forze capillari cominciano a dominare sulla forza di gravità. Questa dimensione tipica è detta *lunghezza di capillarità*:

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Per l'acqua a 20 °C, $\lambda_c = 2.7$ mm.

1.2 Bagnabilità

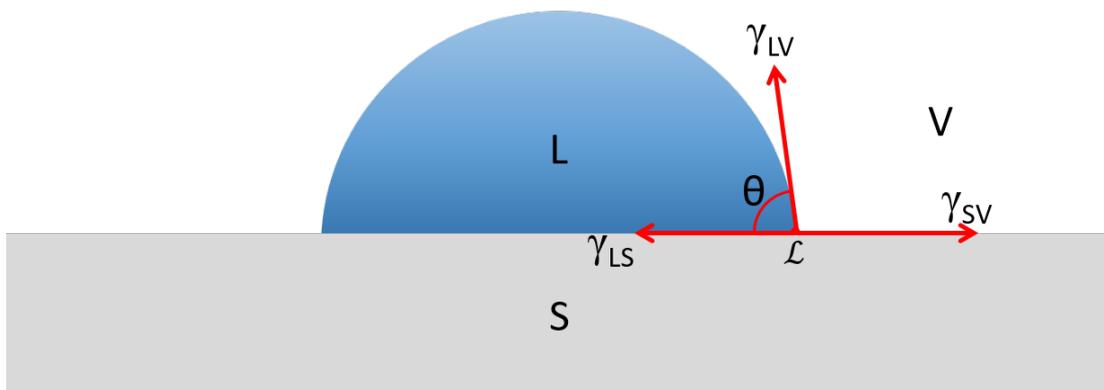


Figura 1.2: Goccia sessile su superficie solida.

La bagnabilità descrive il modo in cui una goccia di liquido si distribuisce una volta depositata su una superficie solida. Il sistema è schematizzabile come in fig. 1.2. Come mostra la figura, il sistema è caratterizzato dalla presenza di tre interfacce: Liquido-Solido, Solido-Vapore, Liquido-Vapore e dalle rispettive tensioni superficiali γ_{LS} , γ_{SV} e γ_{LV} (che d'ora in poi chiameremo γ). La linea in cui le tre fasi sono presenti contemporaneamente è detta *linea di contatto* \mathcal{L} e delimita la superficie bagnata dal liquido. L'angolo definito dal profilo della goccia vicino a \mathcal{L} e la superficie solida prende il nome di *angolo di contatto* θ . L'angolo di contatto e quindi il profilo della goccia sono determinati nelle condizioni di equilibrio dal bilanciamento tra le tensioni superficiali delle tre interfacce.

Per avere equilibrio meccanico su una superficie ideale perfettamente liscia deve valere la *relazione di Young*:

$$\gamma \cos(\theta_Y) = \gamma_{LS} - \gamma_{SV}$$

dove θ_Y è detto angolo di Young.

Al variare dell'angolo di contatto, si possono definire i diversi regimi di bagnabilità dell'acqua mostrati in fig. 1.3, in cui V rappresenta la fase gassosa, L quella liquida ed S quella solida.

- $\theta_Y = 0^\circ$ **Completa bagnabilità;**
- $0^\circ < \theta_Y < 90^\circ$ **Bagnabilità parziale: Idrofila;**
- $90^\circ < \theta_Y < 180^\circ$ **Bagnabilità parziale: Idrofoba;**
- $\theta_Y = 180^\circ$ **Completa non bagnabilità.**

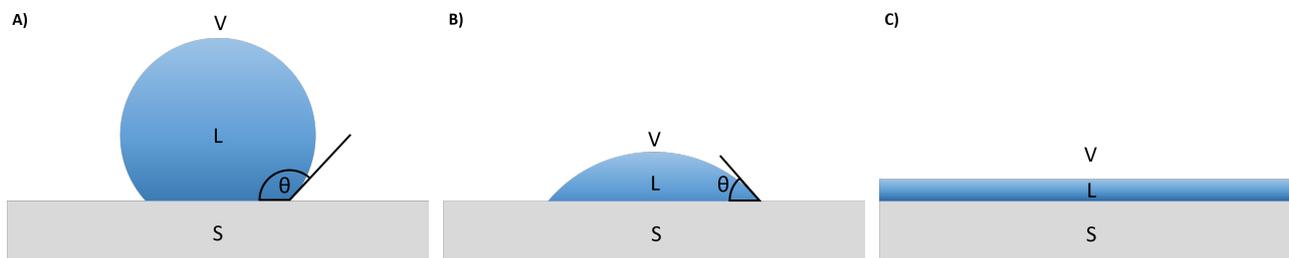


Figura 1.3: Regimi di bagnabilità: A) Superficie idrofoba, B) Superficie idrofila, C) Completa bagnabilità

Tramite la *relazione di Young* è possibile definire quando si verificano i diversi regimi a seconda delle diverse tensioni superficiali tra interfacce diverse: la bagnabilità completa si verifica se $\gamma + \gamma_{LS} \leq \gamma_{SV}$, ovvero quando è più conveniente energeticamente avere due interfacce solido-liquido e liquido-vapore. La bagnabilità parziale e la completa non bagnabilità invece si hanno quando $\gamma + \gamma_{LS} > \gamma_{SV}$.

1.3 Isteresi dell'angolo di contatto

In un caso ideale, l'angolo di contatto di Young (θ_Y) è l'unico in cui si è in una situazione di equilibrio. Nel caso reale però, a causa di imperfezioni e disomogeneità fisiche e chimiche del substrato, la linea di contatto può non essere libera di raggiungere la condizione di equilibrio descritta dalla *condizione di Young* e l'angolo di contatto può raggiungere valori in un intervallo più o meno ampio attorno all'*angolo di Young*, con l'effetto di avere la goccia vincolata alla superficie in condizioni di apparente non equilibrio. Questo fenomeno è denominato *pinning*. L'intervallo di angoli di contatto $\delta\theta$ entro

i quali la goccia rimane ferma è denominato *isteresi dell'angolo di contatto* ed è delimitato da due angoli *dinamici*:

θ_A : *angolo di avanzamento*, ovvero l'angolo di contatto massimo oltre il quale la linea di contatto frontale avanza;

θ_R : *angolo di ritiro*, ovvero l'angolo minimo sotto il quale la linea di contatto posteriore recede.

In fig. 1.4 sono schematizzati i due angoli dinamici in una goccia su piano inclinato.

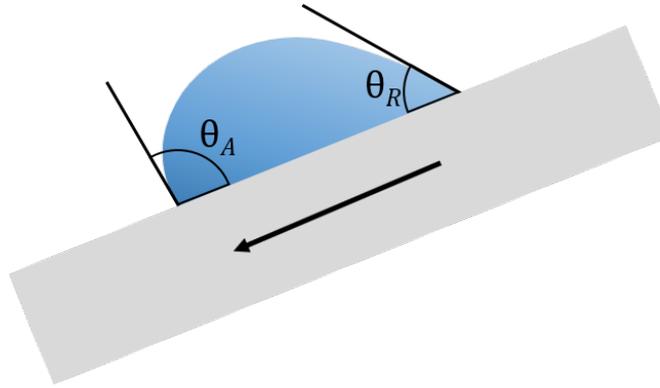


Figura 1.4: Goccia deformata in fase di scivolamento. La goccia comincia a scivolare quando l'angolo frontale e posteriore raggiungono rispettivamente i valori θ_A e θ_R .

L'*isteresi* influenza fortemente la risposta di una goccia alle sollecitazioni esterne, come ad esempio la forza di gravità e le oscillazioni del substrato, determinando quando questa può deformarsi prima di uscire dalla regione di *pinning*.

1.4 Viscosità

La viscosità dinamica η è una proprietà intrinseca di ogni fluido che ne governa il moto. Uno sforzo di taglio $\sigma = \frac{F}{S}$, dove F è una forza e S la superficie su cui essa è applicata, genera un gradiente di velocità nel liquido, detto *shear rate* $\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial z}$.

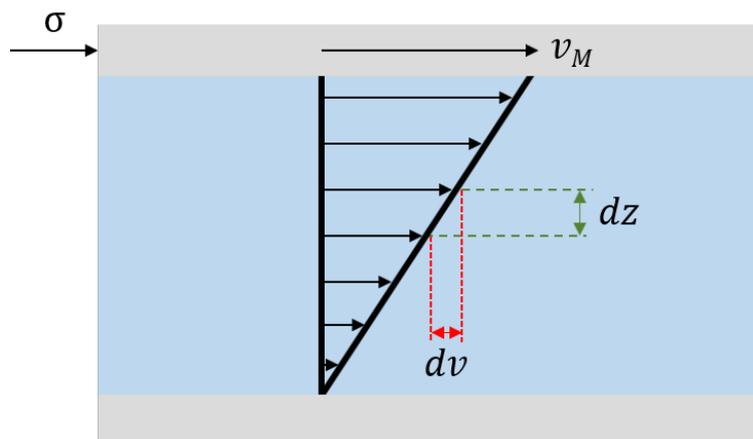


Figura 1.5: Risposta di un fluido ad uno sforzo di taglio σ . v_m è la velocità a cui si muove la superficie solida che esercita lo sforzo di taglio.

Come si può evincere dalla fig. 1.5, lo *shear rate* dipende dallo sforzo di taglio applicato. La costante di proporzionalità tra le due grandezze reologiche è la *viscosità dinamica* η .

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

η descrive la resistenza di un fluido allo scorrimento e ha le dimensioni di una pressione per un tempo ($\text{Pa} \cdot \text{s}$). I fluidi in cui η è costante sono detti *newtoniani*, come per esempio l'acqua, e hanno quindi andamento sul piano $\sigma - \dot{\gamma}$ lineare. Più frequentemente però, si ha a che fare con fluidi nei quali la risposta allo sforzo di taglio non è lineare, poiché η presenta un'ulteriore dipendenza da $\dot{\gamma}$.

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

Questi fluidi vengono detti *non newtoniani* e si classificano a loro volta in quattro ampie categorie: *shear thinning*, *shear thickening*, *Bingham* e *viscoelastici*.

Fluidi *shear thinning*: Nei fluidi *shear thinning*, o pseudoplastici, la viscosità diminuisce all'aumentare dello *shear rate*: diventano più fluidi all'aumentare dello stress applicato e per questo motivo sono anche detti *reofluidificanti*. A questa famiglia appartengono generalmente dispersioni di polimeri a catena lineare, le cui molecole, che a riposo sono altamente aggrovigliate, tendono a disintrecciarsi all'aumentare dello stress, con il risultato di diminuire la viscosità, aumentando così lo scorrimento. Appartengono a questa categoria il sangue, molte soluzioni di biopolimeri e molti liquidi di uso industriale: vernici, schiume e adesivi [31–33].

Fluidi *shear thickening*: Nei fluidi *shear thickening* o dilatanti la viscosità aumenta all'aumentare dello sforzo di taglio e per questo sono detti *reoispesenti*.

Si trova spesso questo tipo di comportamento in sospensioni colloidali in cui le particelle in sospensione tendono ad agglomerarsi opponendosi allo scorrimento ed in soluzioni di polimeri con catene molto lunghe, in cui il tempo di svolgimento del reticolo di macromolecole domina sui tempi di scorrimento. Un esempio tipico è rappresentato dalle soluzioni di acqua ed amido di mais [32–34].

Fluidi *alla Bingham*: I fluidi *alla Bingham* o viscoplastici sono caratterizzati da un comportamento newtoniano al di sopra di un certo sforzo di soglia sotto al quale si comportano come solidi, ovvero da una dipendenza del tipo

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}$$

Questo comportamento deriva dalla struttura reticolare posseduta dal sistema, che viene meno nel momento in cui si supera la sforzo di soglia. Esempi di sistemi viscoplastici sono il ketchup e molti tipi di cosmetici come gel e creme [33, 35].

Fluidi *viscoelastici*: Un'altra tipologia di fluidi è quella viscoelastica, dove i fluidi rispondono a sforzi normali seguendo la *legge di Hooke*, generando quindi uno sforzo normale interno proporzionale alla deformazione subita.

Generalmente presentano anche il comportamento dei fluidi *shear thinning* in aggiunta a quello viscoelastico, essendo anch'essi composti da polimeri con catena più o meno lunga, che tende a distendersi quando subisce uno sforzo [36].

La fig. 1.6 riporta l'andamento tipico di sforzo di taglio e viscosità delle diverse soluzioni non-Newtoniane al variare dello *shear rate*. In fig. 1.7 è mostrato la differenza del primo sforzo normale

$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$, dove τ_{11} e τ_{22} sono gli elementi diagonali del tensore degli sforzi, in funzione dello *shear rate*, per soluzioni con un polimero viscoelastico in diverse concentrazioni.

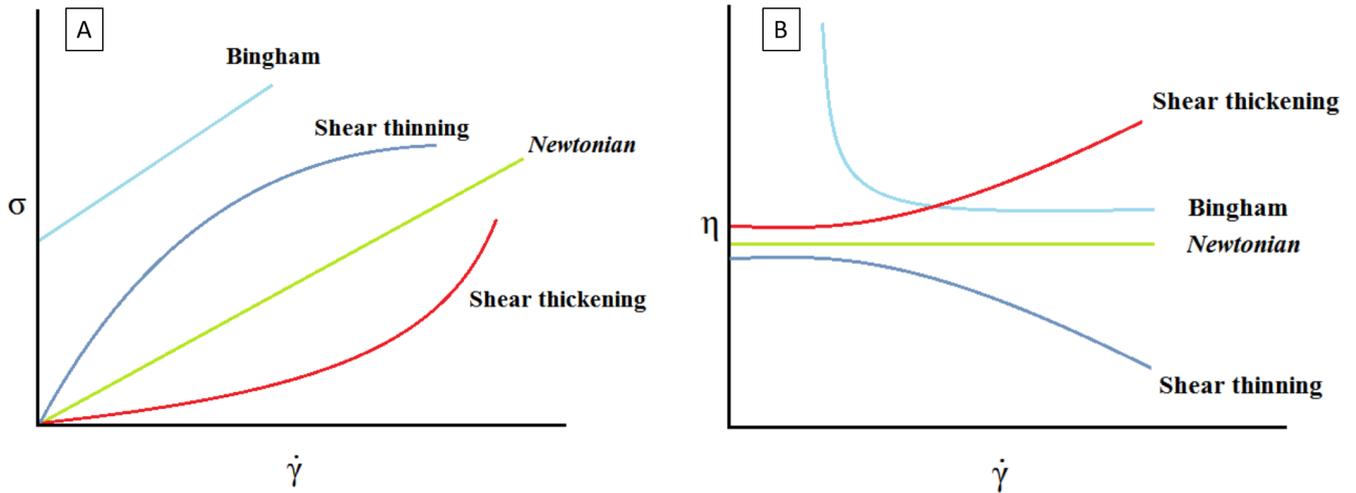


Figura 1.6: A) Sforzo di taglio in funzione dello *shear rate* per varie tipologie di fluidi. B) Viscosità in funzione dello *shear rate* per varie tipologie di fluidi.

Il miglioramento delle tecniche di analisi in reologia¹ ha messo in evidenza come la maggior parte dei fluidi, soprattutto quelli biologici, siano non-newtoniani, presentando quindi comportamenti intermedi tra le categorie sopra elencate. Lo studio di *fluidi complessi* [31–33] è di importanza crescente sia nella ricerca di base che in applicazioni biologiche, mediche, alimentari e industriali [34, 35, 37].

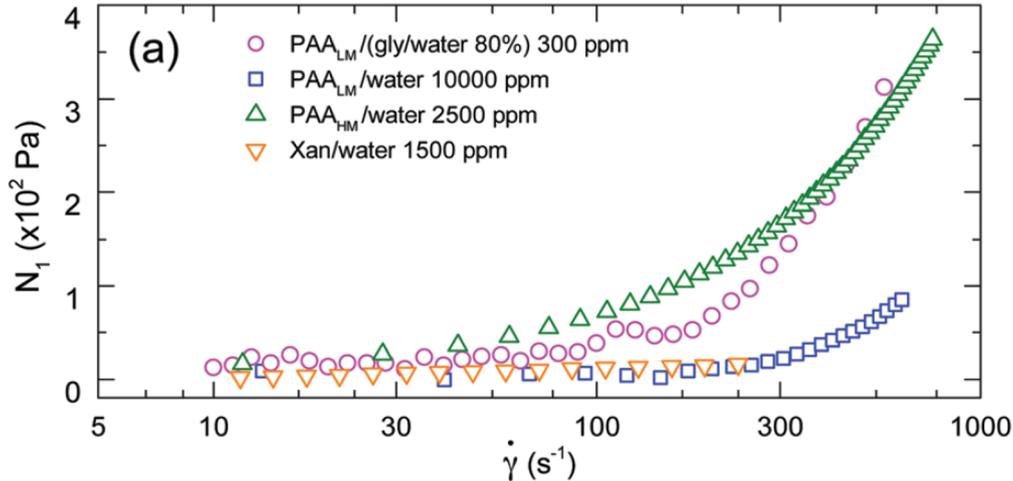


Figura 1.7: Differenza del primo sforzo normale per diverse soluzioni *viscoelastiche* (PAA) e non *viscoelastiche* (XANTHAN) in funzione dello *shear rate* [36].

1.5 Superfici Impregnate di Lubrificante

In natura esistono una moltitudine di piante con foglie idrorepellenti [38] o superfici scivolose [39]. Combinando composizione chimica e particolari morfologie superficiali, queste piante sono in grado di repellere completamente l'acqua (foglia di loto) o di intrappolare e far scivolare al loro interno insetti sfruttando un film di lubrificazione (carnivorous *Nepenthes*).

¹Studio dello scorrimento di fluidi in risposta alle sollecitazioni.

Nell'ultimo decennio si è cercato di imitare questi elementi, creando substrati super-idrofobici, modificando fisico-chimicamente la loro superficie. Dal punto di vista fisico, quello che si è cercato di fare è stato di ridurre il contatto con la superficie solida da parte del liquido, creando delle microstrutture in grado d'intrappolare delle tasche d'aria che si interpongono tra il liquido e la superficie [40]. La fase liquida riesce però ad espellere l'aria con molta facilità, rendendo dunque queste superfici poco resistenti e durature.

Un approccio diverso al problema, che risulta molto più efficace, è quello di impregnare la superficie micro-strutturata con un lubrificante, in modo che questo resti intrappolato all'interno della struttura per capillarità. Queste superfici impregnate di lubrificante (*Lubricant-Impregnated Surfaces* (**LIS**) [23]) risultano molto più stabili di quelle che intrappolano aria e mostrano una bassissima *isteresi dell'angolo di contatto* ($\Delta\theta \approx 1^\circ$) con un tipico angolo di contatto di 90° [29]. Grazie all'*isteresi* ridotta, queste superfici mostrano proprietà idrorepellenti [25], riducono la formazione di ghiaccio [26], migliorano la condensazione [41, 42], sono *omnifobiche* e presentano capacità auto-riparanti grazie alla capillarità [23].

La riduzione dell'*isteresi dell'angolo di contatto* è dovuta al fatto che la goccia di liquido depositata sulla superficie non è più in contatto diretto con la fase solida, in cui può fare *pinning* a causa delle imperfezioni chimico-fisiche, ma appoggia su un sottile *layer* di lubrificante in fase liquida. La superficie di un liquido è atomicamente piana e chimicamente omogenea, quindi presenta un bassissimo *pinning*. In figura fig. 1.8 è schematizzata una goccia sopra ad una LIS orizzontale e una goccia su una LIS inclinata, in cui sono rappresentati anche gli angoli di *avanzamento* e di *ritiro*.

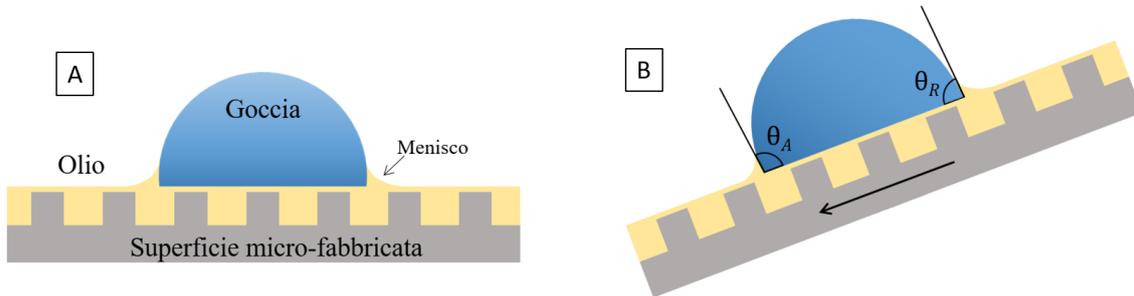


Figura 1.8: Schemi di goccia depositata su LIS. A) Goccia ferma su LIS. Il menisco di olio risale lungo la goccia. B) Scivolamento di una goccia su LIS, l'*isteresi* è molto piccola.

Come dimostrato in studi precedenti [29], l'angolo di inclinazione a cui la goccia comincia a scivolare aumenta all'aumentare della frazione di superficie coperta dai pillar. Inoltre, sono presenti molte configurazioni possibili del sistema goccia-olio-solido-aria [28]. A seconda delle proprietà geometriche della superficie e della sua bagnabilità alle varie fasi liquide è possibile distinguere lo stato di configurazione stabile, ovvero quello di minore energia interfacciale. Per rendere più chiaro il fenomeno, definiamo i parametri geometrici di *frazione della proiezione dell'area totale coperta dalla fase solida* ϕ e di *rapporto tra area totale della superficie e proiezione dell'area solida* r . Distinguiamo inoltre tra angolo di contatto olio-solido nel caso in cui non ci sia la goccia ($\theta_{os(a)}$) dal caso in cui ci sia la goccia ($\theta_{os(w)}$). Sfruttando i due parametri geometrici è possibile definire un angolo di contatto critico θ_c come:

$$\cos(\theta_c) = \frac{1 - \phi}{r - \phi}$$

che permette di distinguere come si organizza il sistema con goccia e senza goccia. Alcune delle configurazioni possibili, con le rispettive energie interfacciali e condizioni di angolo di contatto rispetto

Interface	Configuration	Total interface energy per unit area	
Oil-Solid-Air	A1 Dry	$E_{A1} = r\gamma_{sa}$	$\theta_{os(a)} > \theta_c$
	A2 Impregnated, emerged	$E_{A2} = (r - \phi)\gamma_{os} + \phi\gamma_{sa} + (1 - \phi)\gamma_{oa}$	$0 < \theta_{os(a)} < \theta_c$
	A3 Encapsulated	$E_{A3} = \gamma_{oa} + r\gamma_{os}$	$\theta_{os(a)} = 0$
Oil-Solid-Water	W1 Impaled	$E_{W1} = r\gamma_{sw}$	$\theta_{os(w)} > \theta_c$
	W2 Impregnated, emerged	$E_{W2} = (r - \phi)\gamma_{os} + \phi\gamma_{sw} + (1 - \phi)\gamma_{ow}$	$0 < \theta_{os(w)} < \theta_c$
	W3 Encapsulated	$E_{W3} = \gamma_{ow} + r\gamma_{os}$	$\theta_{os(w)} = 0$

Figura 1.9: Possibili configurazioni alla superficie nei due casi Olio-Solido-Aria e Olio-Solido-Acqua. Dove E è l'energia interfacciale e γ l'energia interfacciale tra due fasi: olio (o), aria (a) e acqua (w). La configurazione che si andrà a verificare corrisponde a quella con E minore. Figura tratta da [28]

all'angolo critico, sono riportate in fig. 1.9. Facendo riferimento alla fig. 1.9, la configurazione che massimizza lo scivolamento è la **W3** nelle regioni in cui è presente la goccia e **A3** nelle regioni dove non è presente la goccia.

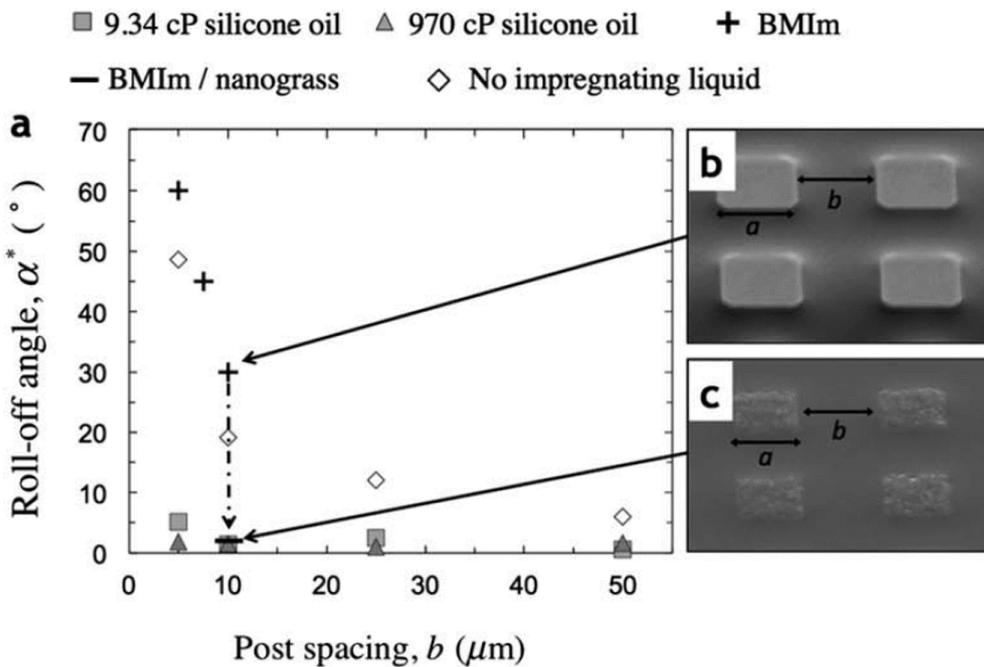


Figura 1.10: a) Angolo a cui la goccia (20 μL) comincia a scivolare in funzione della distanza delle colonne per diversi liquidi impregnanti. b) Colonne impregnate con superficie esposta. c) Colonne impregnate con superficie coperta dall'olio [28].

Queste due configurazioni, in cui la microstruttura è completamente coperta dal lubrificante (fig. 1.9, colonna *configuration*), richiede però un tuning di olio-superficie per ottenere un angolo di contatto dell'olio nullo, ottenendo così *bagnabilità totale*. Una bagnabilità totale permette di ottenere scivolamento di gocce con inclinazioni della superficie praticamente nulle, come mostrato dal grafico in fig. 1.10, in cui sono riportati gli angoli d'inclinazione della superficie, a cui una goccia d'acqua di 20 μL comincia a muoversi, per vari liquidi impregnanti in funzione della distanza tra le colonne. Nel caso di oli siliconici, che hanno completa bagnabilità, l'angolo di scivolamento è praticamente nullo ed indipendente dalla distanza tra le colonne, mentre, per liquidi a bagnabilità non completa, l'angolo aumenta al diminuire della distanza e quindi all'aumentare della superficie esposta. Interessante inoltre notare come anche per un impregnante a bagnabilità non completa si possa raggiungere angolo di scivolamento nullo, creando un'ulteriore struttura nanometrica sulla superficie dei pillar che, trattando il liquido impregnante, forza una bagnabilità completa.

1.6 Oscillazioni forzate

I primi studi sperimentali [43] e teorici [44] dei modi di oscillazione di una goccia su una superficie oscillante risalgono ai primi anni Ottanta. L'argomento è poi divenuto soggetto di un vasto interesse viste le numerose applicazioni, come ad esempio la manipolazione e lo spostamento di gocce su superfici. Un caso molto interessante, dimostrato sperimentalmente [45], è la possibilità di far muovere una goccia in direzione opposta alla gravità su un piano inclinato fatto vibrare verticalmente, per determinate frequenze e ampiezze dell'oscillazione.

Si può studiare il moto di gocce su piano inclinato vibrante, dividendo l'oscillazione delle gocce nelle sue due componenti principali: oscillazione verticale ed oscillazione orizzontale.

1.6.1 Oscillazioni verticali

Nel caso di un'oscillazione sinusoidale, la varietà di deformazioni che una goccia depositata su un substrato subisce dipende dalla frequenza e dall'accelerazione massima della forzante, definita come:

$$a = 4\pi^2 f^2 A$$

con f frequenza della forzante e A la sua ampiezza. La tensione superficiale del liquido agisce da forza di richiamo verso la forma di equilibrio e permette un comportamento elastico dell'interfaccia. Nel caso di perturbazioni stazionarie, la goccia assumerà uno dei suoi possibili modi normali. Durante questi modi, la linea di contatto può essere fissa, nel caso la goccia sia soggetta a *pinning* (modo di tipo I [46]), oppure libera di muoversi attorno alla posizione di equilibrio (modi di tipo II [46]). I due modi sono schematizzati in fig. 1.11. Generalmente, il primo modo avviene per piccole accelerazioni di oscillazione, mentre, perché avvenga il secondo, è necessaria un'accelerazione abbastanza grande da superare l'*isteresi dell'angolo di contatto*.

Sotto certe condizioni, quali: linea di contatto vincolata, dimensioni della goccia al di sotto della *lunghezza capillare* e approssimazione del profilo della goccia ad un arco di circonferenza, studi precedenti [47–50] hanno formulato la seguente formula, per l'identificazione dei modi normali di una goccia, di volume V , sottoposta ad oscillazioni verticali

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n^3 \pi \gamma}{4\rho V} \tanh\left[\frac{n\pi}{4\theta}(1 - \cos\theta)\right]}$$

dove n è l'intero identificativo del modo, f_n è la frequenza di risonanza del modo n -esimo, e θ l'angolo di contatto. La formula precedente prevede con buona approssimazione la distribuzione dei modi di risonanza.

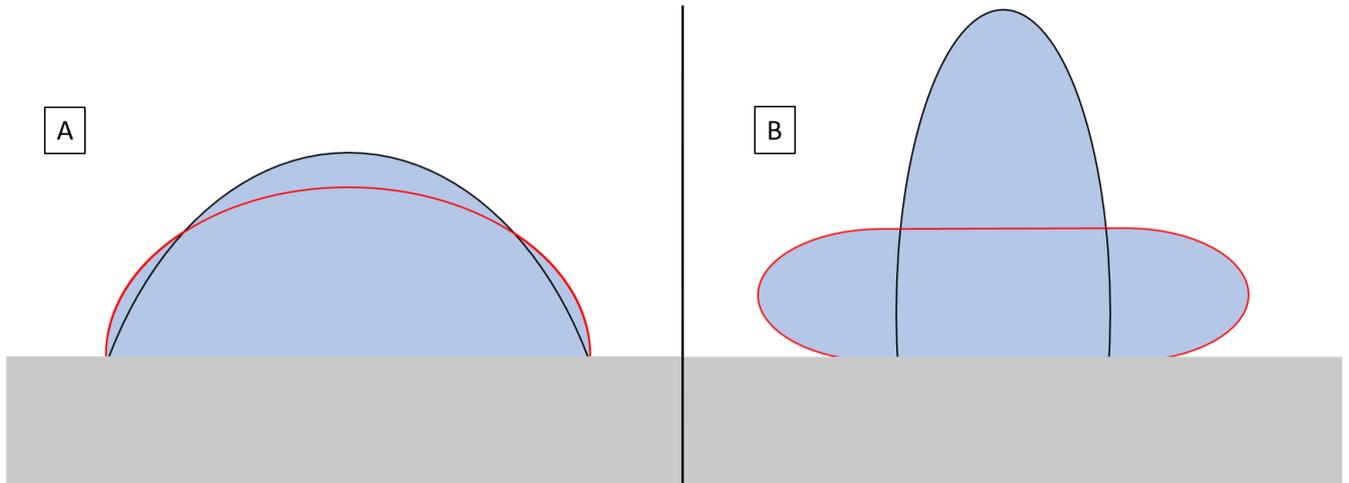


Figura 1.11: Estremi delle oscillazioni del primo modo di tipo I e di tipo II. A) Profilo dell'oscillazione del modo di tipo I. La membrana interfacciale è vincolata dalla linea di contatto. B) Profilo dell'oscillazione del modo di tipo II. La membrana interfacciale è libera di muoversi.

1.6.2 Oscillazioni orizzontali

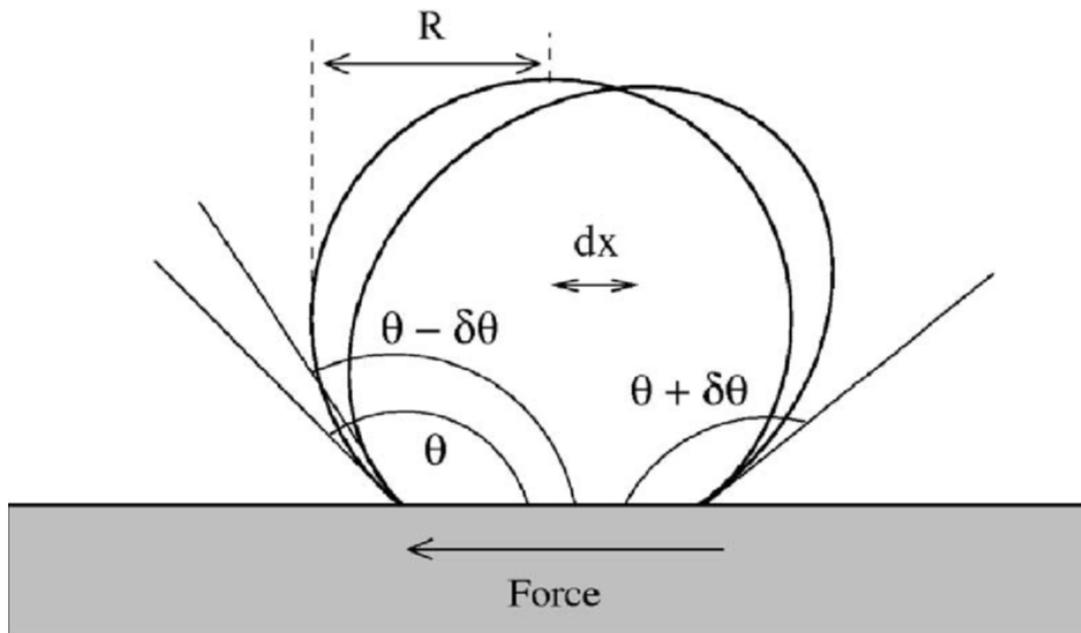


Figura 1.12: Rappresentazione del profilo di una goccia sotto l'influenza di una forza esterna normale alla gravità. La sua deformazione determina uno spostamento dx del centro di massa e una variazione $\delta\theta$ degli angoli di contatto.

Se si fa oscillare il substrato orizzontalmente, si fa oscillare anche il centro di massa della goccia, provocando una variazione periodica degli angoli di contatto. Per grandi oscillazioni, si supera la soglia dell'*isteresi dell'angolo di contatto* e la linea di contatto si mette in moto con spostamento netto nullo. Lo spettro dei corrispondenti modi normali sarà in generale diverso dalle oscillazioni verticali.

Per le oscillazioni orizzontali, studi precedenti [51] sono riusciti a ricavare una formula per il primo modo normale, nelle seguenti condizioni: di essere sotto alla *lunghezza capillare*, di avere linea di contatto vincolata e di avere per profilo un arco di circonferenza. Questo modo è denominato *rocking mode* e, per una goccia di volume V , è caratterizzato da una frequenza:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{\rho V} h(\theta)(1 - \cos\theta)}$$

dove θ è l'angolo di contatto e $h(\theta)$ un parametro che riassume in sé tutte le dipendenze geometriche di volume e superficie di una sfera tronca dall'angolo di contatto.

1.6.3 Oscillazioni oblique ed induzione del moto

Come detto nelle sezioni precedenti, sia con oscillazioni verticali, sia con quelle orizzontali, è possibile vincere l'*isteresi* e forzare la linea di contatto a muoversi attorno alla posizione di equilibrio, pur mantenendo moto netto nullo. Questa condizione è dovuta alla simmetria dei due sistemi.

Esistono però vari modi per rompere questa simmetria e permettere quindi un moto netto della goccia: la funzionalizzazione dei substrati attraverso l'imposizione di un gradiente di bagnabilità [52, 53], oppure di eterogenità fisico-chimiche [54] sono state indagate con successo, così come l'azione simultanea di oscillazioni verticali ed orizzontali [20], ma i risultati più rilevanti sono stati ottenuti tramite l'applicazione di vibrazioni verticali a substrati inclinati.

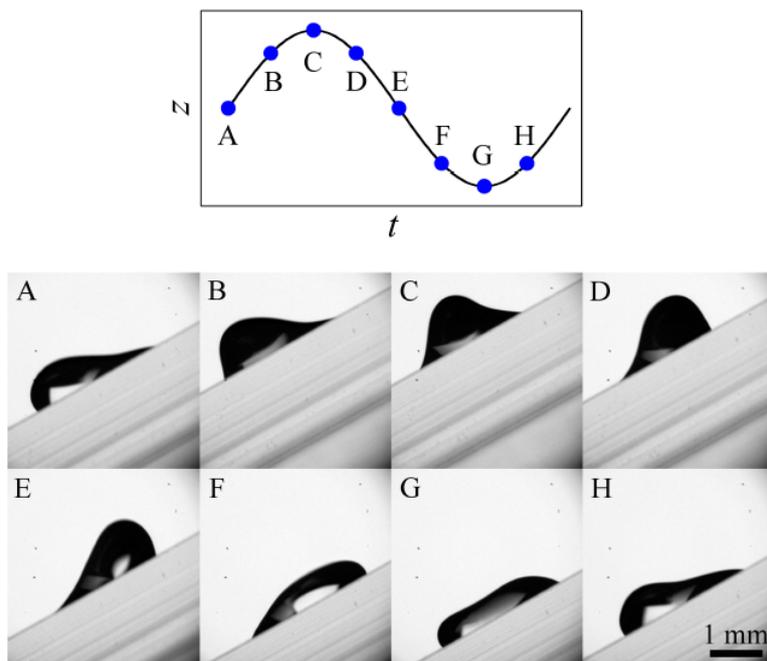


Figura 1.13: Deformazione di una goccia d'acqua di $2 \mu L$ su una superficie in PMMA inclinata di 30° durante la fase di *climbing* [30].

Gli studi più importanti in questo senso si devono a Brunet e collaboratori [22], i quali osservano sia un moto di discesa (*sliding*) (anche in casi in cui normalmente si ha *pinning*), sia uno di risalita (*climbing*) di gocce di soluzioni acquose. Il moto della goccia è dovuto al fatto che l'inclinazione della superficie di appoggio della goccia rende asimmetrica l'isteresi degli angoli di contatto superiore θ_S ed inferiore θ_I , permettendo quindi di modulare l'ampiezza e la frequenza della forzante, in modo che, in un periodo, soltanto θ_S superi l'angolo di ritiro θ_R e soltanto θ_I quello di avanzamento θ_A o viceversa.

In questo modo, i due lati della goccia si muovono entrambi nella stessa direzione, permettendo di ottenere *sliding* o *climbing* a seconda della direzione in cui questo accade e di modulare la velocità dello spostamento variando ampiezza e frequenza. In entrambi i casi, il ruolo dell'isteresi è quello di creare un'alternanza periodica di scivolamento e *pinning* denominata *stick-slip motion* [47] o *self-ratcheting* [22, 55], agendo in modo diverso su θ_S e θ_I .

Lo studio di Brunet et al. ha evidenziato l'esistenza di accelerazioni di soglia, al di sopra delle quali la goccia mostra diverse transizioni di fase. Per piccole sollecitazioni la goccia si trova in regime di *pinning* e la linea di contatto è ferma. Aumentando l'accelerazione cominciano a diventare importanti i fenomeni dati dalla rottura di simmetria e la goccia entra in regime di *sliding*, in quanto la forza esercitata sulla goccia non è sufficiente a contrastare la forza di gravità. Superando la soglia successiva, la forza netta, data dalle oscillazioni, bilancia la forza di gravità e si entra così nuovamente in una fase di *pinning* questa volta però metastabile. Infine, aumentando ulteriormente l'accelerazione, il moto *stick-slip* diventa positivo e la goccia entra in regime *climbing*, di cui è mostrato un periodo di oscillazione completo in fig. 1.13. Quest'ultima fase persiste fino al distacco della goccia dalla superficie, causato dall'eccessivo stress a cui viene sottoposta.

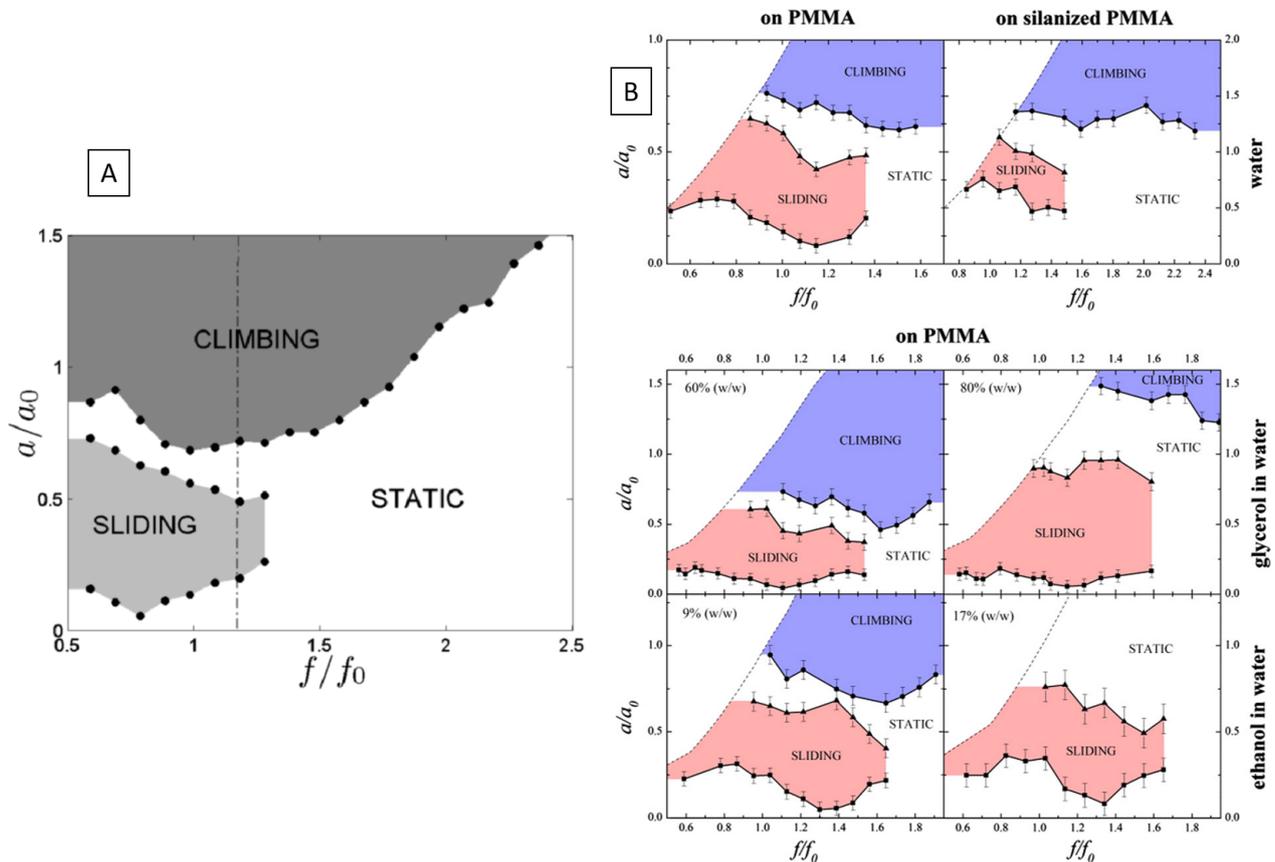


Figura 1.14: A) Diagramma di fase di una goccia d'acqua di $V = 5 \mu\text{L}$ su substrato inclinato di 45° . I fattori di normalizzazione sono $f_0 = 50.77 \text{ Hz}$ e $a_0 = 174 \text{ m/s}$. Tratto da [22]. B) Diagrammi di fase di gocce di diverse soluzioni acquose con $V = 2 \mu\text{L}$, $\alpha = 30$ e fattori di normalizzazione per l'acqua: $a_0 = 241 \text{ m/s}$, $f_0 = 70 \text{ Hz}$ per soluzioni su PMMA e $a_0 = 110 \text{ m/s}$, $f_0 = 47 \text{ Hz}$ per PMMA silanizzato. I fattori di normalizzazione per le altre soluzioni variano tra $a_0 = 117 - 173 \text{ m/s}$ e $f_0 = 48 - 59 \text{ Hz}$. Diagrammi tratti da [30].

Burnet et al. hanno costruito dei diagrammi di fase che rappresentano queste transizioni, effettuando scansioni in frequenza per un'ampia gamma di sollecitazioni, relativi a gocce di diverse volumi e natura del liquido. Un diagramma per una goccia d'acqua è mostrato in fig. 1.14-A. Esperimenti successivi [30, 56–59] hanno approfondito la caratterizzazione del fenomeno, andando a trovare risultati

del tutto simili a quelli trovati da Burnet, estesi a liquidi con tensione superficiale e viscosità diverse e su superfici con morfologie differenti.

Il lavoro di Burnet, oltre a mettere in evidenza la possibilità di controllare il moto di gocce in modo attivo, ha individuato anche gli aspetti teorici essenziali per lo sviluppo di modelli, da cui poi si sono sviluppati studi successivi [55, 60, 61], in cui si analizza il ruolo dell'isteresi nella rottura di simmetria che permette il movimento. Manca però una spiegazione completa della risalita di gocce, che necessita di ulteriori esperimenti per studiare il fenomeno in maniera sistematica. Per questo motivo, nel Laboratorio di Fisica della Superfici ed Interfacce (LaFSI) si è estesa la caratterizzazione dei regimi di risalita di gocce di 2 μL d'acqua e varie soluzioni acquose di glicerolo ed etanolo, presentando i risultati in diagrammi di fase (fig. 1.14-B). In un lavoro successivo si è cercato di approfondire l'effetto della viscosità sulla risalita delle gocce, considerando liquidi non-Newtoniani di tipo *shear thinning* (*Xanthan*) e *viscoelastici* (*PAA*) [59]. La manipolazione e l'utilizzo di queste soluzioni si sono rivelate incredibilmente complesse, in quanto sporcano il substrato in maniera praticamente irreversibile, rendendo molto difficile fare misure ripetute. Per questo motivo, nel lavoro presentato in queste pagine si è scelto di utilizzare delle superfici impregnate di lubrificante, così da ridurre il degradarsi del substrato durante l'utilizzo. Inoltre, l'utilizzo di LIS permette di studiare il fenomeno in una configurazione del tutto nuova e non ancora esplorata, ovvero *isteresi* della linea di contatto molto bassa.

Capitolo 2

Metodi di produzione

Il capitolo descrive nel dettaglio il procedimento di produzione delle Superfici Impregnate di Lubrificante (LIS), utilizzate durante il lavoro. I campioni sono stati prodotti lavorando in clean room. Saranno inoltre illustrati alcuni accorgimenti adottati dopo la produzione, per ottenere una maggiore efficienza delle superfici e le soluzioni utilizzate per produrre le gocce.

2.1 Produzione LIS

Le LIS sono state prodotte utilizzando la resina epossidica SU-8 su wafer di silicio. La SU-8 è un *fotore Resist negativo*, ovvero reticola quando esposto a luce UV, diventando quindi solido nelle regioni esposte. Il processo di reticolazione del SU-8 è mostrato nel dettaglio in fig. 2.1. Una volta depositato su un substrato, un layer omogeneo di resina, che si presenta come un fluido molto viscoso, può essere esposto a luce UV solo in aree selezionate tramite una maschera, ottenendo così delle strutture di resina reticolata in rilievo. Si è scelto di utilizzare proprio questo fotore Resist in quanto, a differenza di altri, permette di creare strutture con alto rapporto di aspetto, ossia il rapporto dell'altezza sulla larghezza delle strutture.

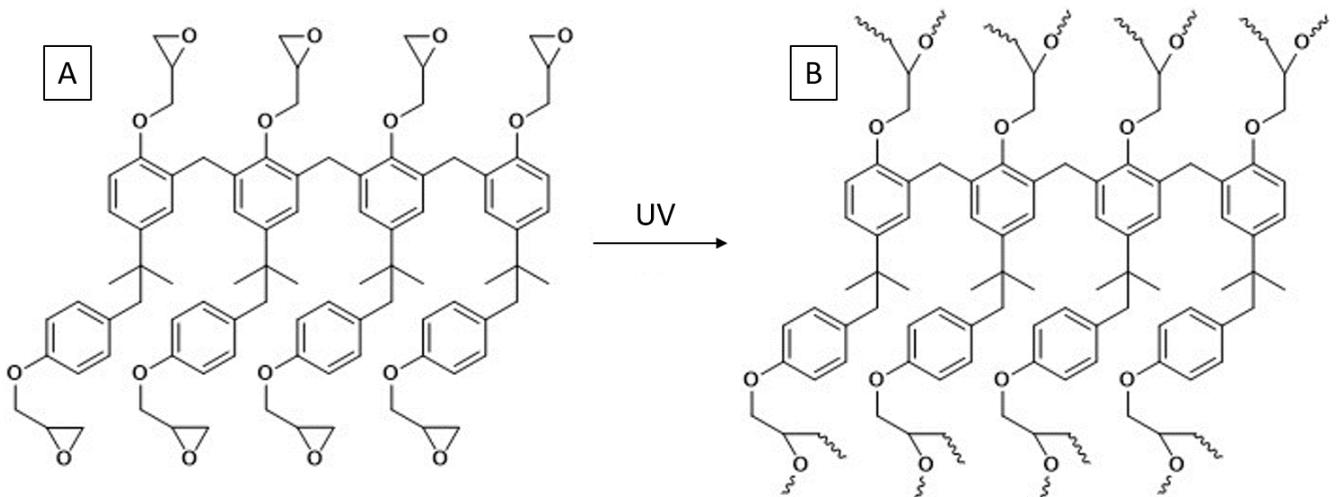


Figura 2.1: Struttura chimica del SU-8 prima dell'esposizione agli UV (A) e dopo l'esposizione (B). I gruppi alle estremità (*epossidici*), spezzati dagli UV, andranno a legarsi ad altri legami spezzati rendendo la resina solida (*reticolazione*).

Come detto nel sezione 1.5, per produrre una LIS è conveniente costruire una struttura di colonnine di dimensioni tipiche di qualche decina di micron. Per scegliere la struttura più adatta in questo studio, si è variata la dimensione delle microstrutture, osservando la facilità con cui scivolano le gocce d'acqua sulle superfici. Il risultato è stato di usare strutture cilindriche di altezza $h = 8 \mu\text{m}$, diametro $d = 7 \mu\text{m}$ e passo $s = 23 \mu\text{m}$, distribuite su una regione di $(1.5 \times 4) \text{ cm}^2$. Uno schema delle microstrutture, con riportate le loro dimensioni e alcune foto SEM, sono mostrate in fig. 2.2

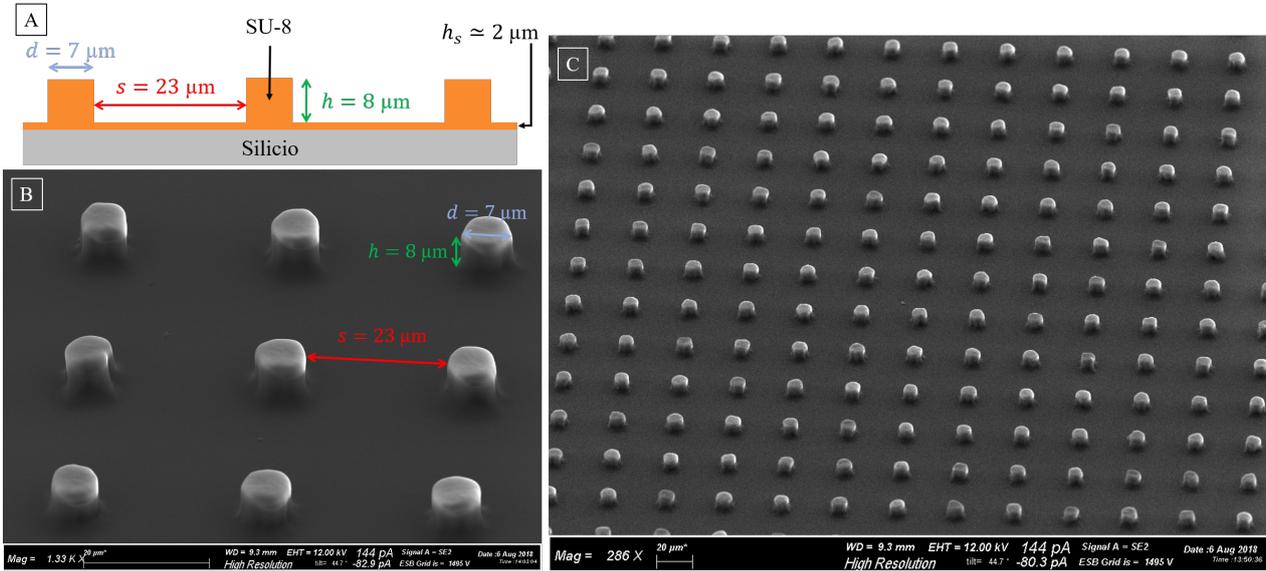


Figura 2.2: (A) Schema in sezione delle LIS fabbricate, in cui sono riportate le dimensioni. (B) Foto al SEM ad un campione con relative dimensioni; la foto è presa con un'inclinazione di 45° . (C) Panoramica del campione mostra l'elevata omogeneità della struttura.

2.1.1 Strumentazione

Durante il processo di produzione si sono utilizzati diversi strumenti:

- *Camera al plasma* “FEMTO Plasma System, Type B, 0–1000 W, Diener Electronic, Ebhausen, Germany”, che permette di creare un plasma in aria o in ossigeno con potenza massima di 1000 W, utilizzata per pulire i substrati all’inizio del processo.
- *Spin-coater* “Laurell WS-650”: utilizzato per spargere uniformemente fluidi su superfici, sfruttando la forza centrifuga, ottenuta facendo ruotare le superfici stesse ad alta velocità angolare (fino a 12000 rpm). Può essere programmato con una sequenza di passi ad accelerazione e velocità controllate.
- *Master litografico*: maschera in acetato con risoluzione di $7 \mu\text{m}$, prodotta da MICRO LITHOGRAPHY SERVICES LTD di Chelmsford (UK).
- *Lampada UV* a mercurio da 300 W (lunghezza d’onda 365 nm), seguita da uno specchio e da una lente di quarzo, così da produrre un *fascio collimato* del diametro di 10 cm. In questo modo il disegno della maschera viene riprodotto fedelmente sul resist. Potenza per unità di area erogata sul porta-campione 6.5 mW/cm^2 .
- *Dip-coater* utilizzato per creare film di lubrificante sui campioni prodotti in maniera controllata. Il dip-coater immerge il campione in un contenitore riempito di lubrificante (contenitore progettato).

tato e stampato con stampante 3D) e lo estrae ad una velocità decisa dall'utente [62, 63]. Lo spessore del film per una superficie liscia segue l'equazione di Landau-Levich

$$h_d \approx 0.94aCa^{2/3}$$

con $a = (\frac{\gamma}{\rho g})$ lunghezza capillare del liquido e $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ numero capillare, in cui V è la velocità di estrazione del dip-coater. Nel caso in cui la h_d prevista sia inferiore all'altezza delle microstrutture presenti sulla superficie, la h_d reale risulterà essere uguale all'altezza delle strutture, come dimostrato in studi precedenti [63]. In fig. 2.3, tratta da [63], è mostrata la h_d normalizzata alla lunghezza capillare a in funzione del numero capillare Ca per superfici in cui sono presenti microstrutture e superfici lisce.

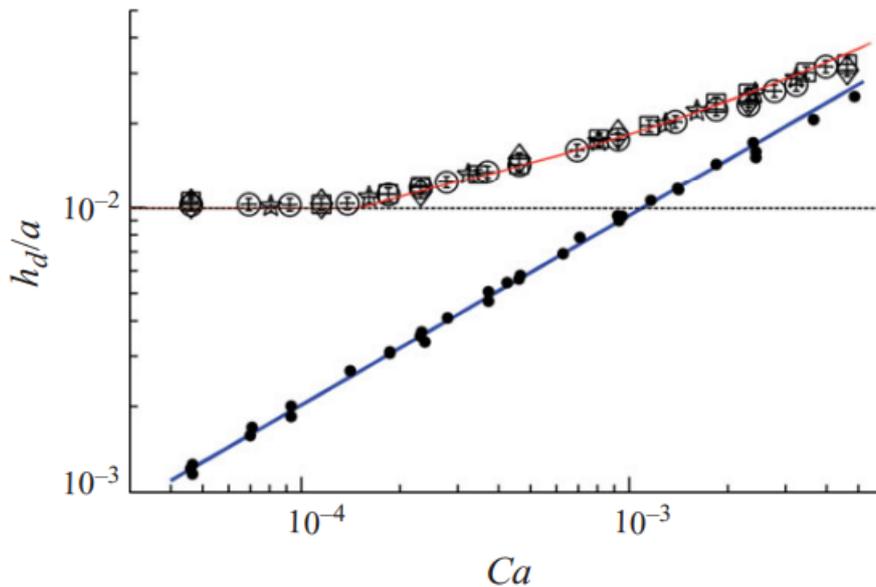


Figura 2.3: Spessore dello strato di olio normalizzato sulla lunghezza capillare a in funzione del numero capillare Ca (proporzionale alla velocità di estrazione del dip-coater) per texture di altezze diverse (punti decorati) e per superficie liscia (punti pieni). Lo spessore del film non diventa in nessun caso inferiore all'altezza della struttura quando essa è presente [63].

2.1.2 Procedura

Per produrre i campioni, si sono effettuati i seguenti passaggi:

- 1) **Tagliato il wafer di silicio** in rettangoli di circa (2×5) cm², su cui verranno microfabbricate le strutture.
- 2) **Pulite le porzioni di wafer** appena ricavate, lavandole con acetone ed isopropanolo, asciugandoli con un flusso di azoto e, successivamente, inserendole in una camera al plasma (plasma in aria, potenza $W = 500$ W) per dieci minuti.
- 3) **Depositato un primo strato di SU-8 2002** ($\eta = 7.5$ cSt) (data sheet [64]) di spessore 2 μ m tramite spin-coater, accelerandolo con una serie di passi¹ mostrati in tabella 2.1, per migliorare l'adesione del successivo strato di SU-8 2025 con cui formare la struttura.

¹La fase di accelerazione occupa sempre i primi 5 s dello step, e serve a portare lo spin-coater alla velocità di rotazione desiderata.

Passo	Tempo (s)	Velocità rotazione (rpm)	Accelerazione (rpm/s)
1	10	500	100
2	30	2000	300
3	5	0	400

Tabella 2.1: Rampa effettuata dallo spin-coater per ottenere lo strato di SU-8 di 2 μm

- 4) **Portato il campione a 90 °C** mediante una piastra per 3-4 minuti per facilitare il successivo processo di reticolazione, facendo evaporare il solvente presente nella resina.
- 5) **Esposto il substrato alla luce UV** per far reticolare la SU-8. Lampada con luce collimata con potenza per unità di area: 6.5 mW/cm². Tempo di esposizione: 30 s.
- 6) **Portato il campione a 95 °C** per 3-4 minuti per velocizzare la reticolazione del layer di SU-8.
- 7) **Depositato un secondo strato di SU-8 2025** ($\eta = 4500 \text{ cSt}$) (data sheet [65]) di spessore 8 μm tramite spin-coater. Rampa di velocità in tabella 2.2.

Passo	Tempo (s)	Velocità rotazione (rpm)	Accelerazione (rpm/s)
1	15	800	160
2	15	4000	640
3	85	8000	800
4	5	0	1600

Tabella 2.2: Rampa effettuata dallo spin-coater per ottenere lo strato di SU-8 di 8 μm

- 8) **Portato il campione a 70 °C** per 10-15 minuti per facilitare il successivo processo di polimerizzazione. È stata effettuata una rampa in temperatura da 40 °C a 70 °C per evitare fenomeni di *dewetting* dovuti a gradienti di temperatura sul campione.
- 9) **Fissata sul campione una maschera litografica**. La maschera assorbe completamente la luce UV tranne in determinate zone in cui viene lasciata filtrare. Le zone in cui la luce filtra riproducono la texture che si vuole produrre.
- 10) **Esposto il substrato alla luce UV**, grazie alla maschera descritta nel punto precedente, il fotoresist polimerizza solo nelle regioni desiderate. Potenza della luce nelle zone esposte: 4.0 mW/cm², inferiore ai 6.5 mW/cm² in quanto parte della potenza è assorbita dal vetrino a supporto della maschera. Tempo di esposizione 20 s.
- 11) **Portato il campione a 65 °C** per un minuto e poi a **95 °C** per 5 minuti, per completare il processo di reticolazione del SU-8.
- 12) **Lasciato raffreddare il campione e successivamente sviluppato il resist** utilizzando l'apposito sviluppatore, che consiste in un opportuno solvente organico. In questo modo si rimuove la parte non solidificata, ottenendo quindi il pattern desiderato.
- 13) **Portato il campione a 100 °C** per 30 minuti per completare definitivamente la solidificazione della struttura. Questa ultima fase conferisce migliore resistenza meccanica e termica alle strutture.

In fig. 2.4 è mostrata la geometria del campione realizzato, mentre le varie fasi del processo di produzione, appena descritte, sono schematizzate in fig. 2.5. Immagini SEM delle superfici strutturate sono mostrate in fig. 2.1.

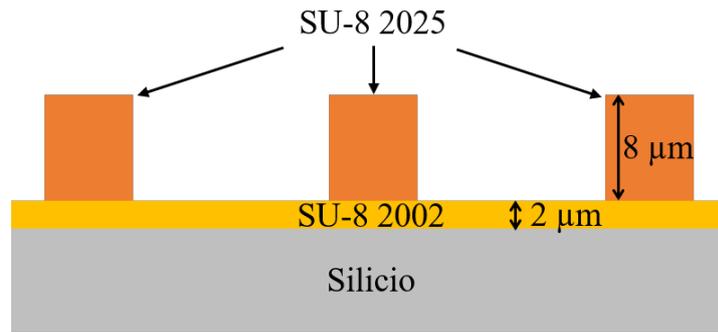


Figura 2.4: Schema in sezione della stratificazione del campione. Sono visibili i due strati di SU-8 fatti in successione ed il relativo spessore.

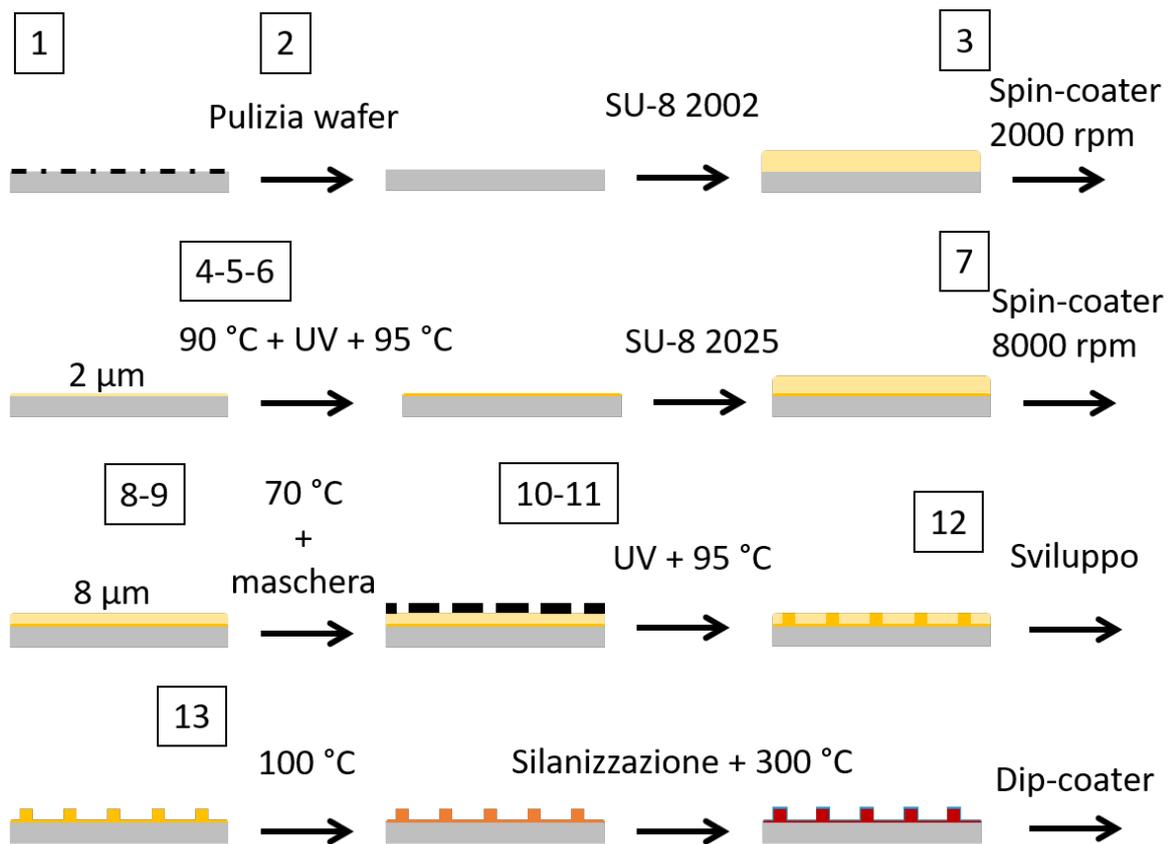


Figura 2.5: Schema riassuntivo dei processi di produzione dei campioni utilizzati per l'esperimento.

In seguito si è effettuato un ulteriore trattamento superficiale dei campioni mediante la deposizione di un film nanometrico di un fluoro-silano, in modo da renderlo idrofobo e migliorarne la bagnabilità da parte degli oli fluorurati. In particolare, si è utilizzato il tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano, depositato in fase vapore sui campioni, mediante una camera da vuoto. La molecola del silano ed il processo di chemisorbimento sono mostrati in fig. 2.6.

Infine, i campioni hanno subito un ulteriore trattamento termico, venendo scaldati a 300 °C per 20 minuti. Questo perché, durante le misure, ci si è accorti che questo tipo di trattamento provoca un aumento della bagnabilità della superficie all'olio (fig. 2.7), pur mantenendo l'idrofobicità data dalla silanizzazione. La causa di questo fenomeno non è ancora chiara, per cui stiamo effettuando delle analisi XPS della composizione superficiale dei campioni prima e dopo il trattamento.

Prima di ogni sessione di misure, i campioni sono quindi stati impregnati tramite dip-coating di olio

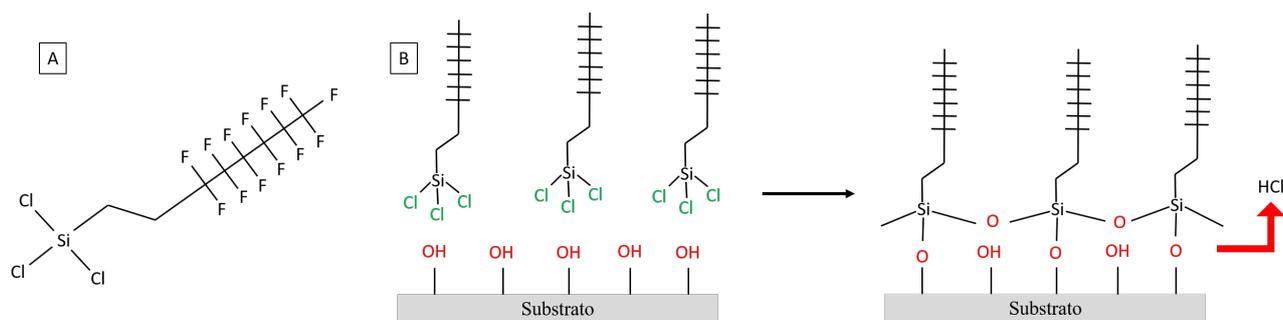


Figura 2.6: A) Struttura chimica del triclورو(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silano. B) Azione del *silano* sulla superficie. Il cloro reagisce con l'idrogeno legato all'ossigeno superficiale per formare acido cloridrico, mentre il silicio si lega all'ossigeno, bloccandosi al substrato.

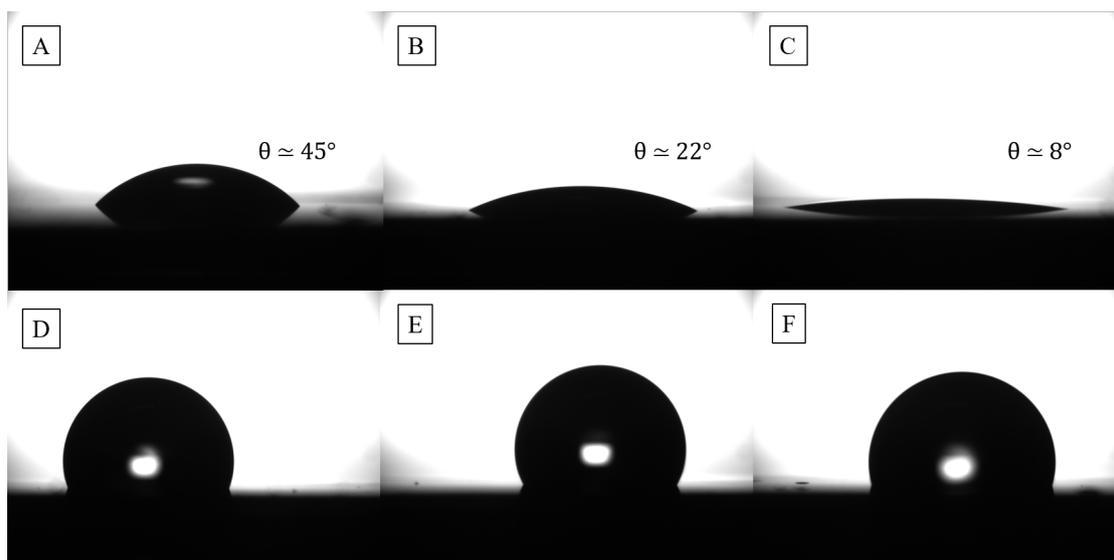


Figura 2.7: Effetti del trattamento termico a 300 °C, θ è l'angolo di contatto. A) Goccia di Fomblin su superficie liscia silanizzata e non trattata termicamente. B) Goccia di Fomblin su superficie liscia trattata termicamente e silanizzata in seguito. C) Goccia di Fomblin su superficie liscia trattata termicamente in seguito alla silanizzazione. D-E-F) Goccia d'acqua nei casi precedenti.

Fomblin, con una viscosità cinematica di 64 cSt, impostando una velocità di estrazione di 2 mm/min. In questo modo l'olio è presente solamente all'interno della struttura [63], evitando che questo ecceda l'altezza delle colonne e cambi di spessore nel corso delle misure. In fig. 2.3 è riportato lo spessore del film, al variare della velocità di estrazione, nel caso di superfici con strutture tridimensionali. La scelta di utilizzare l'olio Fomblin è motivata dal fatto che il range di velocità, che le gocce mostrano scivolando su di esso, facilita le procedure di misura.

2.2 Preparazione soluzioni campione

I liquidi che sono stati oggetto di indagine in questo lavoro sono i seguenti:

- Acqua distillata, proveniente dal distillatore a condensazione del laboratorio di Chimica 2 del Dipartimento di Fisica e Astronomia Galileo Galilei. D'ora in poi verrà indicata come ACQUA.
- Soluzione di glicerolo in ACQUA al 50% in peso, nel seguito GLICEROLO 50%.
- Soluzione di glicerolo in ACQUA al 70% in peso, nel seguito GLICEROLO 70%.

- Soluzione di glicerolo in ACQUA al 80% in peso, nel seguito GLICEROLO 80%.
- Soluzione di *poliacrilammide* (a catena polimerica lunga) in acqua di 2500 ppM in peso, nel seguito PAA 2500L.
- Soluzione di *poliacrilammide* (a catena polimerica corta) in GLICEROLO 80% (Boger²) di 500 ppM in peso, nel seguito BOGER 500C.
- Soluzione di *gomma di xantano* in acqua di 400 ppM in peso, nel seguito XANTHAN 400.
- Soluzione di *gomma di xantano* in acqua di 800 ppM in peso, nel seguito XANTHAN 800.
- Soluzione di *gomma di xantano* in acqua di 1200 ppM in peso, nel seguito XANTHAN 1200.

	Viscosità ($\dot{\gamma} \approx 0$; $T \approx 20$ °C) η_0 mPa s	Densità $T \approx 20$ °C ρ g/m ³	Reologia
ACQUA	1	997	Newtoniana
GLICEROLO 50%	6.050	1126	Newtoniana
GLICEROLO 70%	22.94	1181	Newtoniana
GLICEROLO 80%	62	1208	Newtoniana
PAA 2500L	15000	1000	<i>Shear thinning + viscoelastico</i>
BOGER 500C	62	1208	<i>Viscoelastico</i>
XANTHAN 400	20	1000	<i>Shear thinning</i>
XANTHAN 800	80	1000	<i>Shear thinning</i>
XANTHAN 1200	2000	1000	<i>Shear thinning</i>

Tabella 2.3: Proprietà fisiche delle soluzioni utilizzate [6, 66, 67]

La tabella 2.3 riporta alcune proprietà fisiche di interesse delle soluzioni considerate. Le viscosità dinamiche a riposo, riportate per le soluzioni di XANTHAN e PAA, sono solo indicative del loro ordine di grandezza, essendo state ottenute interpolando le viscosità misurate con il fluido non a riposo.

Il *poliacrilammide* è un polimero che può avere catena flessibile di diversa lunghezza (catena lunga: $M_w = 1.8 \times 10^7$ g/mol, catena corta: $M_w = 5 \times 10^6$ g/mol), ottenuta per polimerizzazione dell'acrilammide, mentre lo *xantano* presenta una catena polisaccaride più rigida [68]. Entrambi i composti in soluzione acquosa mostrano spiccate proprietà *shear thinning* [69], mentre il PAA mostra anche proprietà *elastiche* [36]. Le soluzioni con i diversi polimeri sono state miscelate per una notte, utilizzando un *stirrer*, per assicurare una completa dispersione dei polimeri.

²Fluido *viscoelastico* con viscosità costante

Capitolo 3

Metodo sperimentale

Il capitolo descrive il setup sperimentale, le procedure di misura e quelle di elaborazione dati. La maggior parte delle misure, riguardanti i moti di gocce indotti da vibrazioni e i modi normali su piano orizzontale, sono state fatte con un apparato composto da un oscillatore, dall'elettronica per il suo controllo e da strumenti ottici per l'acquisizione. Una foto dell'apparato completo è mostrata in fig. 3.1.

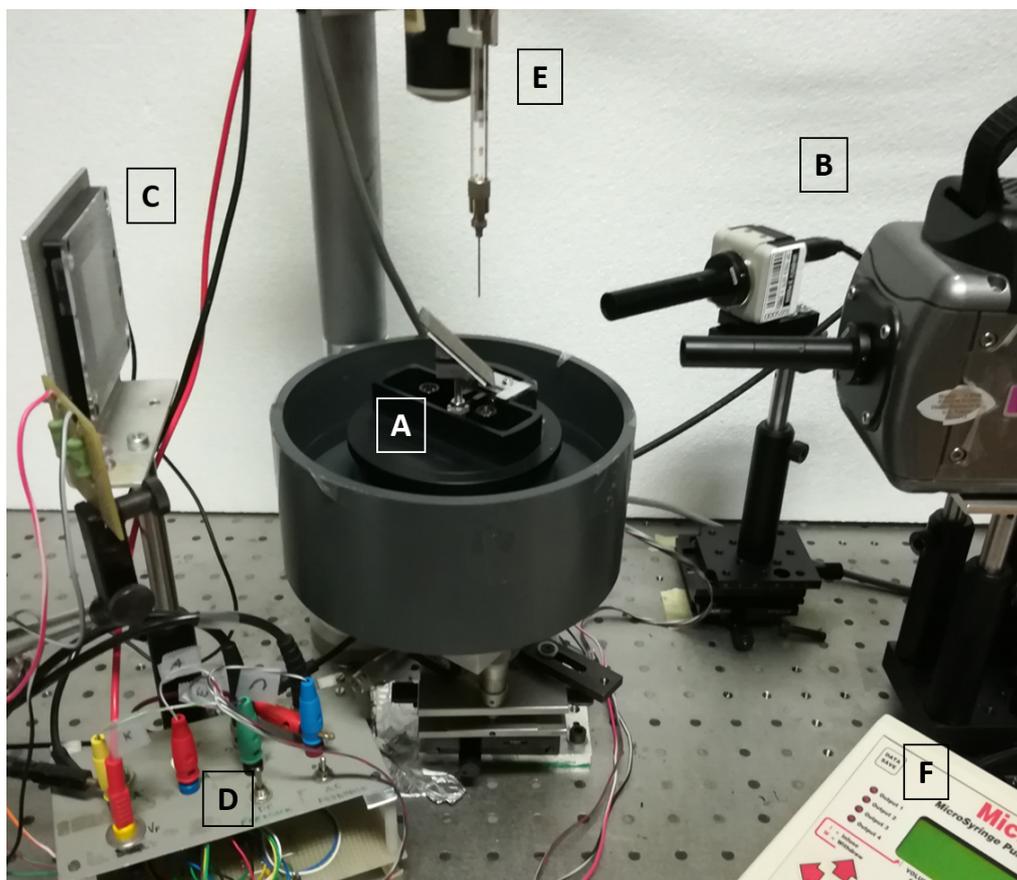


Figura 3.1: Apparato completo per le misure del moto di gocce indotto da vibrazioni. (A) Vasca in PVC con cuneo di 45° e LIS montata. (B) Telecamere per l'acquisizione dei dati. (C) LED per il contrasto. (D) Sistema di feedback per il controllo dell'ampiezza delle oscillazioni. (E) Pompa-siringa per la creazione di gocce. (F) Controllo della pompa-siringa.

3.1 Apparato sperimentale

Il fulcro dell'apparato, mostrato in fig. 3.2, è costituito da un agitatore elettromeccanico (*shaker*), che possiede un'elettronica adatta a pilotarlo e da due telecamere per l'acquisizione di immagini e video, che rappresentano le successive misure fisiche di interesse.

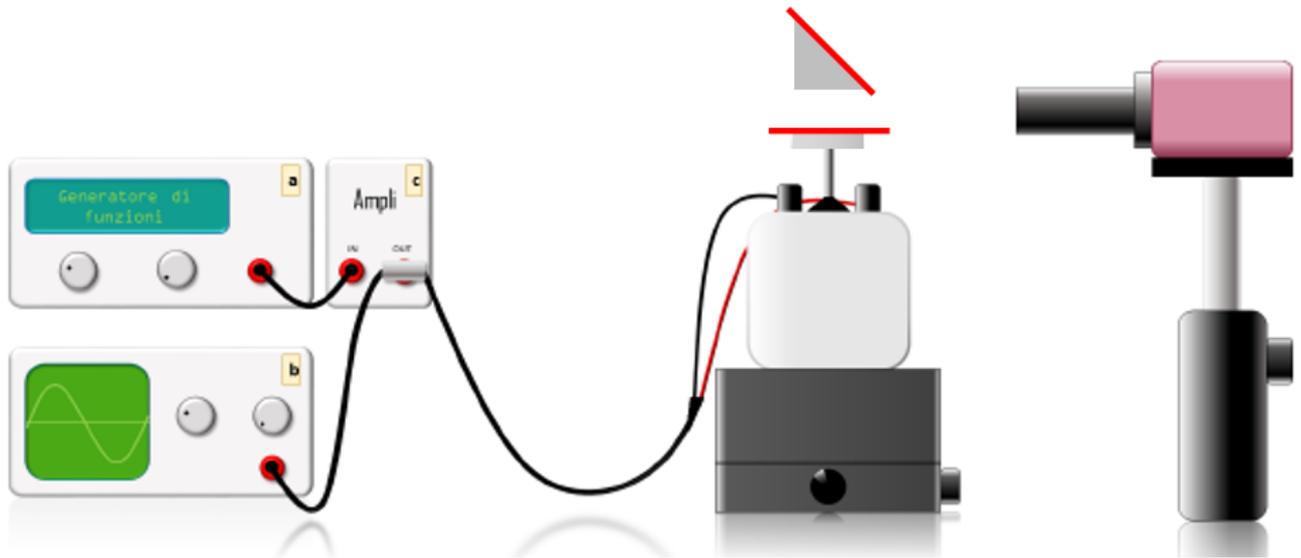


Figura 3.2: Schema semplificato dell'apparato. Generatore di funzioni (a), amplificatore di potenza (c) e oscilloscopio (b) (a sinistra) che controllano lo *shaker* elettromeccanico (al centro, posizionato su di un movimentatore x-y-z) con i portacampioni utilizzati (LIS in rosso). A destra la telecamera descritta nel seguito.

3.1.1 *Shaker*

Lo *shaker* è un modello *LDS V101* prodotto dalla *Brüel & Kjær* (fig. 3.3). Il suo funzionamento si basa sull'interazione tra il campo di un magnete permanente, solidale alla parte mobile, e quello indotto da una bobina mobile (fig. 3.3-A.(1)) collegata a dei morsetti (fig. 3.3-A.(2)). La parte mobile è dotata di un alloggiamento per viti $M4$ per il fissaggio dei supporti dei campioni (fig. 3.3-A.(3)).

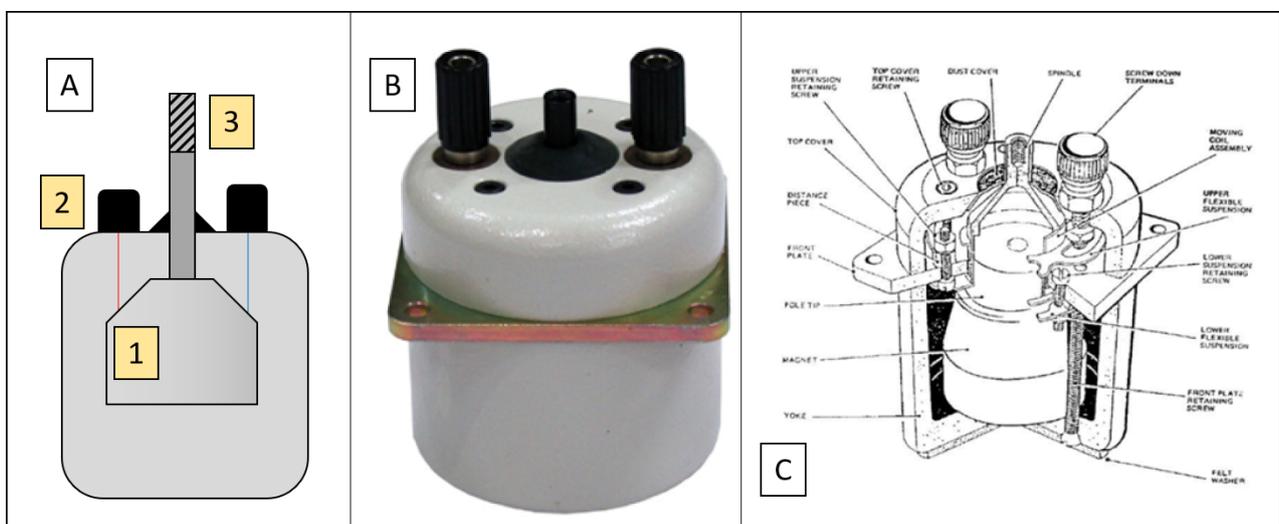


Figura 3.3: *Shaker LDS V101*. A) Schema dello *shaker* con relativi riferimenti. B) Foto. C) Spaccato.

Lo shaker può essere pilotato da un segnale sinusoidale in un range di frequenze compreso tra 10 Hz e 10 kHz e fornire al massimo una forzante di 8.9 N di forza e 2.5 mm di ampiezza picco-picco. Il segnale è prodotto da un generatore di funzioni, collegato ad un amplificatore in tensione. Data l'esistenza di una forzante massima, e poiché la forzante dipende da ampiezza e frequenza dell'oscillazione come:

$$F \propto Af^2$$

dove F è la forzante, A l'ampiezza e f la frequenza, una volta raggiunto il valore massimo della forzante, l'ampiezza deve inevitabilmente diminuire all'aumentare della frequenza, con un andamento del tipo:

$$A(f) \propto \frac{1}{f^2}$$

L'apparato è stato quindi provvisto anche di un sistema di feedback, che permette di mantenere costante l'ampiezza dell'oscillazione al variare della frequenza. Il feedback utilizza un fotodetector ad infrarossi per seguire l'oscillazione dello *shaker* e fornire una corrente correttiva. L'utilizzo del feedback impone un limite superiore all'ampiezza delle oscillazioni raggiungibile. Infatti, il dispositivo, costituito da un emettitore e ricevitore infrarossi, traduce in un segnale in corrente la variazione di intensità luminosa, causata dal movimento di una banda metallica, solidale all'agitatore e interposta alle sue due componenti. Per oscillazioni troppo ampie, il riferimento può uscire dal campo visivo del ricevitore IR, che quindi non è più in grado di fornire il segnale correttivo in corrente adatto. Per avere un corretto funzionamento del feedback, bisogna quindi lavorare con un'ampiezza massima pari a 0.4 mm. Il segnale oscillante finale viene inviato ad un oscilloscopio, in modo da controllare in tempo reale di non uscire dal range di ampiezze consentito.

3.1.2 Telecamere

Per lo studio del comportamento di gocce sottoposte a vibrazioni, si sono utilizzate tre diverse telecamere (fig. 3.4). La prima è una MV-D1024 della *Photon focus* (fig. 3.4-A), con risoluzione 1024×1024 px e un frame rate massimo di 150 fps, ed è stata utilizzata, montando un obiettivo macro (*Navitax 7000*), per acquisire video dello spostamento macroscopico della goccia, dovuto alle vibrazioni su piano inclinato, da cui si è potuto ricavare la velocità delle gocce (fattore di conversione 32 px/mm). La seconda è una fotocamera veloce *Phantom v7.3* della *Vision Research* (fig. 3.4-B) con risoluzione 800×600 px e frame rate massimo 6688 fps, montando un obiettivo telecentrico $2\times$. È stata utilizzata per osservare la dinamica delle gocce con un'elevata risoluzione temporale, acquisendo video ad alti frame rate sia nel caso di piano inclinato che di piano orizzontale (fattore di conversione 89 px/mm). La terza camera è una *JPLY-SD1* della *JPLY Electronic Technology Co.* (fig. 3.4-C) con risoluzione 1280×1024 px e frame rate 20 fps. Montando un obiettivo telecentrico $2\times$, essa è stata usata per misurare l'ampiezza delle oscillazioni in entrambe le configurazioni (fattore di conversione 538 px/mm). La camera A e la camera B sono state usate in modo alternato a seconda di cosa si volesse misurare, mentre la camera C è stata utilizzata per tutta la durata delle misure. In tutti i casi, per ottenere contrasto e luminosità necessari all'acquisizione, l'oggetto ripreso è stato retroilluminato da luce LED (prodotti da *Phlox*). Per facilitare l'allineamento e la messa a fuoco delle camere, l'alloggiamento del campione, l'illuminazione LED e le camere sono stati posizionati su dei movimentatori x-y-z. In fig. 3.5 è schematizzata la posizione relativa delle componenti ottiche. Le due coppie camera-LED sono posizionate con un angolo a 45° (sul piano orizzontale) tra loro, in modo da poter osservare tutte



Figura 3.4: Fotocamere utilizzate. Non in scala.

le quantità fisiche di interesse, senza avere il campo visivo completamente ostruito dalla LIS, come sarebbe successo se si fossero posizionate le camere a 90° tra loro.

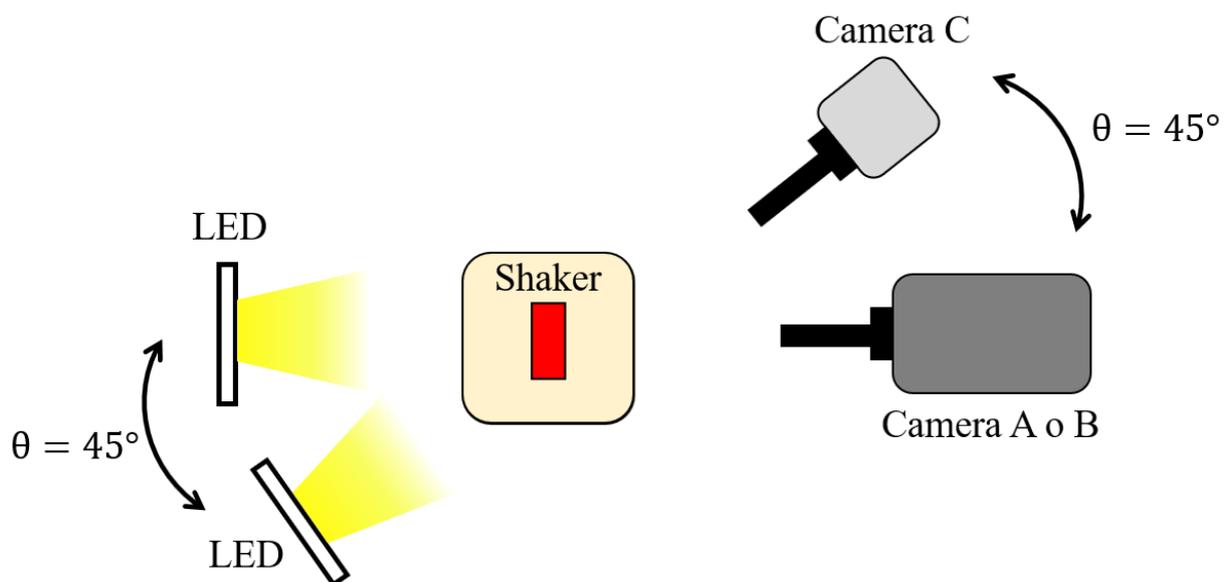


Figura 3.5: Schema del setup visto dall'alto.

3.1.3 Altre componenti

L'apparato è fornito di altri strumenti, indispensabili al controllo e manipolazione delle gocce. Una pompa-siringa (*Word Precision Instruments, Inc*) per creare e depositare gocce di volume controllato, con una precisione del 2%¹, di liquido sul substrato. Il campione è montato in una camera cilindrica di PVC (fig. 3.6-A,B), realizzata dal Servizio Officina Meccanica del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova e progettata dal Dr. Sartori [7].

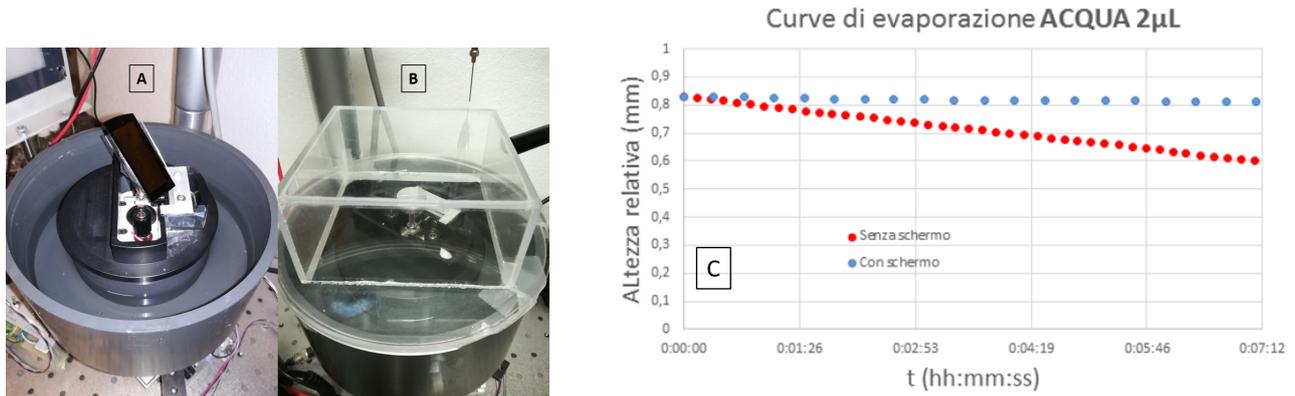


Figura 3.6: Da sinistra: A) Vasca in PVC senza coperchio e con campione montato. B) Vasca in PVC chiusa da coperchio per ottenere un'atmosfera ad alto tasso d'umidità. C) Evaporazione di una goccia d'acqua di 2 μL tratto da [59]. Punti rossi: senza il coperchio. Punti blu: con coperchio per controllare l'umidità.

Questa camera ha principalmente due funzioni:

- 1) Ridurre l'evaporazione delle gocce. La base è infatti riempita d'acqua. Una volta chiusa con un apposito coperchio in plexiglas trasparente ($110 \times 110 \times 50 \text{ mm}^3$), si può creare un'atmosfera satura di vapore, che riduce l'evaporazione delle gocce e permette di effettuare misure sulla stessa goccia per periodi più lunghi.
- 2) Funge da supporto per il fotodetector del sistema di feedback, essendo stata progettata con una specifica locazione dove bloccarlo nella sua posizione ottimale.

Il coperchio è stato usato nelle misure su piano orizzontale, che richiedevano tempi più lunghi per essere effettuate. Studi precedenti [59] hanno infatti mostrato che per gocce di 2 μL l'evaporazione è trascurabile in misure di durata inferiore ai 3 minuti (fig. 3.6-C). In questo lavoro si sono utilizzate gocce di 1 μL , per le quali l'evaporazione diventa importante prima dei 3 minuti, influenzando le misure sul piano orizzontale, che richiedono più di qualche minuto per essere effettuate. Le misure su piano inclinato, durando pochi secondi, non hanno richiesto tale precauzione.

Posizionamento dei campioni

Nel caso di oscillazioni su piano orizzontale, i campioni prodotti sono stati fissati, tramite nastro biadesivo, su un disco in acciaio di 2 cm di diametro (fig. 3.7-B), avvitato al perno dello *shaker* tramite un alloggiamento per vite $M4$ nel suo baricentro.

Per le misure riguardanti il moto delle gocce indotto da vibrazioni (sezione 1.6.3) si è fissato il campione, tramite nastro biadesivo, sul cuneo di alluminio con angolo di 45° (fig. 3.7-A), avvitato sul perno

¹Nel caso dell'acqua, per sostanze più viscoso può crescere fino al 10%

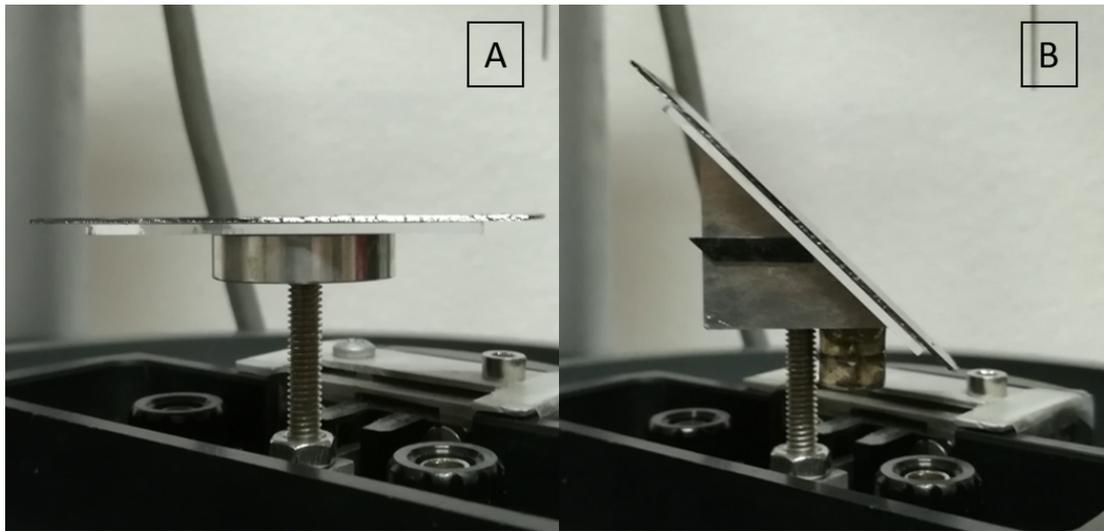


Figura 3.7: Porta campioni con le LIS montate. (A) Disco orizzontale per le misure con vibrazioni verticali. (B) Cuneo con angolo di 45° per le misure su piano inclinato. Si possono vedere le masse per il bilanciamento nella regione inferiore del cuneo.

dell'agitatore nel suo baricentro, per ridurre al minimo oscillazioni diverse da quella verticale. Al fine di ridurre ulteriormente le oscillazioni laterali, si è provveduto a bilanciare più finemente il cuneo con l'aggiunta di masse in punti opportuni. Si è controllato che l'oscillazione finale fosse verticale, utilizzando le camere B e C (fig. 3.4); per verificarlo, si è osservato il movimento dei supporti da due direzioni di vista indipendenti.

Angolo di contatto

Per le misure di angolo di contatto dell'olio sui substrati si è utilizzato un diverso apparato, composto da una seconda pompa-siringa per depositare le gocce, un movimentatore verticale su cui appoggiare il campione e una telecamera *Manta G-146* (*Allied Vision Technologies*) montante un obiettivo telecentrico $2\times$ e accoppiata ad una lampada LED, per ottenere l'illuminazione ed il contrasto necessari.

3.2 Procedure di misura

Assemblato e testato l'apparato, si è cominciato a fabbricare le LIS, testando rapporti della texture diversi e vari tipi di olii floururati, fino ad ottenere la combinazione a rendimento migliore (cap LIS). Durante questa fase, attraverso misure di angolo di contatto dell'olio, si è introdotto il trattamento termico a 300 °C durante la produzione, così da migliorare la bagnabilità del substrato. Una volta trovata la configurazione ottimale, si è avviata la raccolta dati per i moti di *climbing* di gocce di 1 μL di fluidi Newtoniani e non-Newtoniani, preparando le soluzioni, descritte in sezione 2.2, i giorni immediatamente precedenti alle relative misure, evitando così il loro deterioramento nel corso del tempo. Le misure hanno portato all'elaborazione di diagrammi di fase analoghi a quelli in sezione 1.6.3.

3.2.1 Caratterizzazione substrati

Per la caratterizzazione dei substrati si è utilizzato un microscopio a riflessione e un profilometro stilo presenti nel Dipartimento di Fisica e Astronomia Galileo Galilei, per un controllo preliminare delle strutture ottenute (fig. 3.8-A) ed in seguito, tramite una collaborazione con i laboratori *National Enterprise for nanoScience and nanoTechnology* (NEST) di Pisa, uno Scanning Electron Microscope (SEM), per una misura precisa delle dimensioni delle microstrutture (fig. 3.8-B).

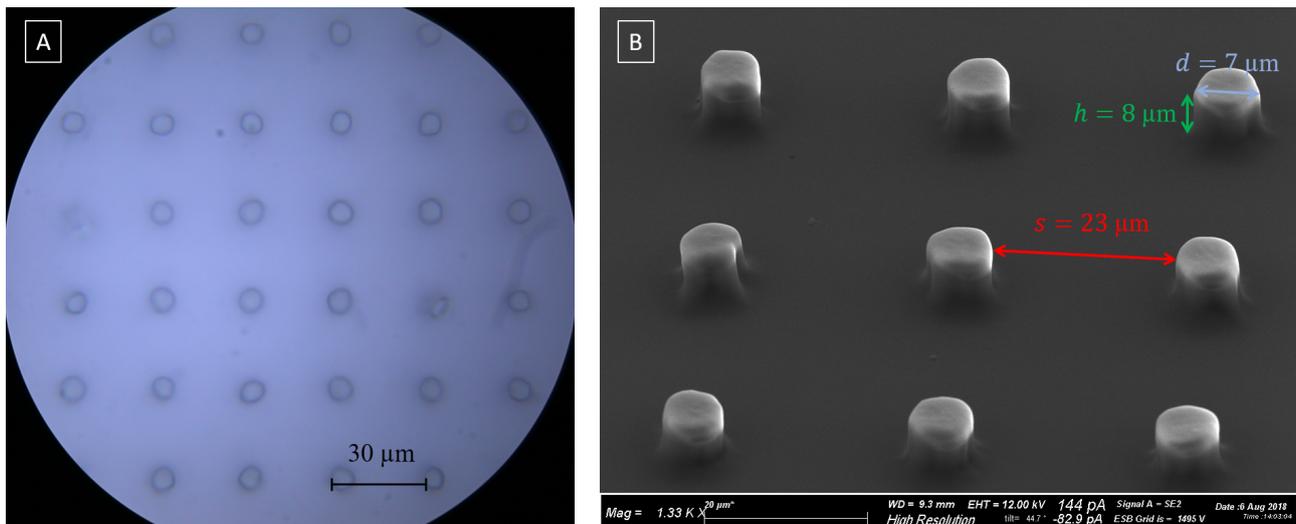


Figura 3.8: Foto per caratterizzare i campioni. A) Foto dall'alto di un campione al microscopio a riflessione. B) Foto SEM acquisita al NEST di un campione. Substrato inclinato di 45°.

Dopo la fase di caratterizzazione strutturale si sono effettuate misure di angoli di contatto per misurare la bagnabilità del substrato all'olio. Per effettuare queste misure, una volta acquisita l'immagine della goccia, depositata sul substrato utilizzando la telecamera *Manta* con LED per contrasto, questa viene processata da un programma *LabVIEW* che, riconoscendo ed interpolando i profili della goccia, estrapola gli angoli di contatto. Il programma, come altri d'utilizzo nel LaFSI, è stato creato dal Dr. Chiarello [70]. Durante questi test, si è deciso di provare ad effettuare un trattamento termico, portando il campione a 300 °C per 30 minuti, nella speranza di smussare gli spigoli dei pillar e ridurre così la probabilità di *pinning*. Questa procedura ha avuto come effetto non previsto quello di aumentare drasticamente la bagnabilità del substrato all'olio, Fomblin con viscosità cinematica di 64 cSt, come mostrato in (sezione 2.1).

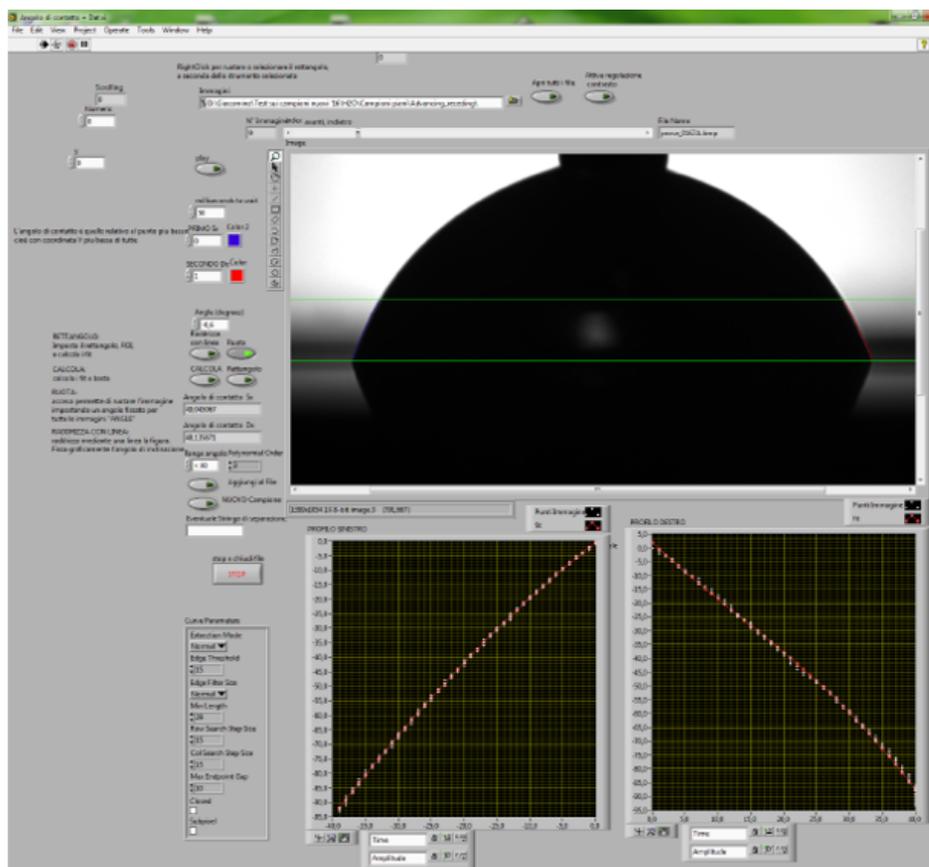


Figura 3.9: Schermata del programma *LabVIEW* per l'estrazione degli angoli di contatto dalle immagini delle gocce. Nella parte inferiore sono visibili le interpolazioni polinomiali delle regioni vicino al substrato da cui si ricavano gli angoli di contatto.

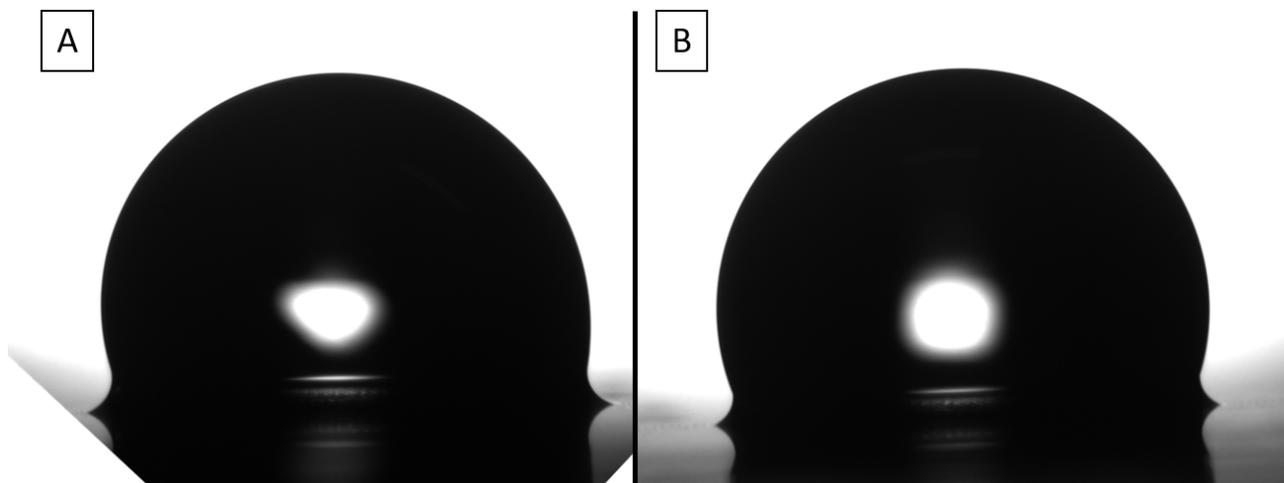


Figura 3.10: Confronto del profilo di una goccia d'acqua ($2 \mu\text{L}$) sul LIS inclinata a 45° con quello della stessa goccia sul substrato a 0° . A) LIS inclinata di 45° . L'immagine è stata ruotata per facilitare il confronto. B) LIS a 0° .

Si è cercato di utilizzare lo stesso sistema per misurare l'angolo di contatto di gocce su LIS, con risultati non del tutto soddisfacenti, in quanto, il formarsi di un menisco di olio alla base della goccia, rende impossibile l'identificazione della linea di contatto. Le immagini acquisite forniscono comunque un'idea chiara di quanto possa essere piccola l'*isteresi dell'angolo di contatto*. Infatti, come mostrato in fig. 3.10, anche ad inclinazioni del substrato di 45° , la forma della goccia è molto simile a quella della goccia sul substrato piano, a indicare quanto le deviazioni dell'angolo di avanzamento e recessione

(sezione 1.3) dall'angolo di equilibrio siano minime.

3.2.2 Misure di moto di gocce indotto da vibrazioni

Per queste misure si è utilizzato il setup con l'agitatore con il cuneo di 45° e le tre telecamere di fig. 3.4. L'obiettivo era quello di osservare il contributo dovuto alla LIS sui diagrammi di fase analoghi a quelli in [30, 45, 59] per le varie soluzioni preparate.

Per costruire i diagrammi di fase è necessario individuare le soglie di transizione tra un regime e l'altro (sezione 1.6.3). Si deve quindi determinare l'ampiezza A alla quale avviene l'eventuale transizione ad una determinata frequenza f . Per avere un miglior confronto con i dati di altri esperimenti, si è convertita l'ampiezza in accelerazione, attraverso la formula

$$a = 4\pi f^2 A$$

L'ampiezza A è stata determinata tramite l'analisi delle immagini acquisite dalla camera C con un tempo di esposizione di 20 ms, molto più lungo del periodo di oscillazione. In questo modo l'immagine ottenuta è costituita dall'alone prodotto dal supporto in tutto il suo movimento. L'ampiezza in pixel dell'alone, poi convertita in mm (fattore di conversione 538 px/mm), corrisponde all'ampiezza picco-picco di oscillazione. La fig. 3.11 mostra un'immagine ottenuta durante l'acquisizione, in cui è evidenziato l'alone dell'oscillazione.

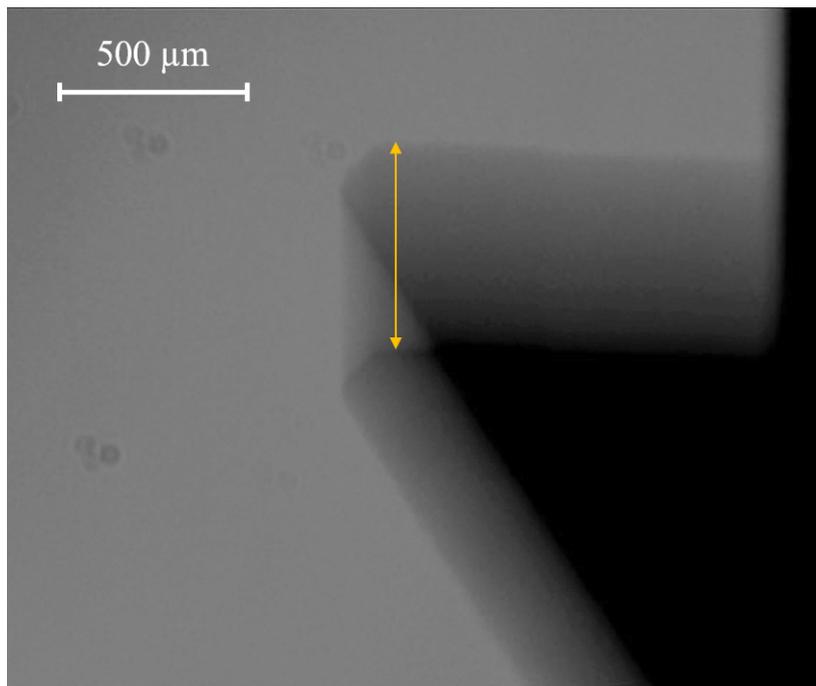


Figura 3.11: Alone dell'oscillazione del substrato. L'escursione dell'alone ($2A$) è segnata in giallo.

La procedura di misura per la realizzazione del diagramma di fase consiste nei seguenti passaggi:

- 1) Rimuovere eventuale polvere dal campione con un getto di aria compressa.
- 2) Impregnare il campione di olio Fomblin tramite dip-coater, impostando una velocità di estrazione di 2 mm/min (tempo totale estrazione ≈ 30 min).
- 3) Pulire il retro del campione e fissarlo sul cuneo da 45° . Il cuneo è già fissato sull'asse dell'agitatore.
- 4) Impostare la frequenza a cui si vuole effettuare la misura.

- 5) Con lo *shaker* fermo, depositare, usando la pompa-siringa, una goccia di 1 μL di soluzione.
- 6) Mantendendo la frequenza costante, aumentare l'ampiezza dell'oscillazione fino a raggiungere il punto di transizione da un regime all'altro.
- 7) Acquisire l'immagine.

Ogni punto in un diagramma di fase corrisponde ad almeno 5 misure, ottenute formando ogni volta una nuova goccia, di cui si è poi calcolata la media e lo scarto quadratico medio. Generalmente, durante un'intera giornata di misure, sono necessarie due immersioni del substrato tramite dip-coater. Per evitare fluttuazioni della viscosità delle soluzioni utilizzate, le misure si sono effettuate monitorando la temperatura ambiente e mantenendola a una temperatura costante di $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

Misure di velocità

All'interno delle misure finalizzate alla creazione di diagrammi di fase, si sono inserite anche delle misure di velocità media delle gocce in punti selezionati nelle diverse fasi possibili.

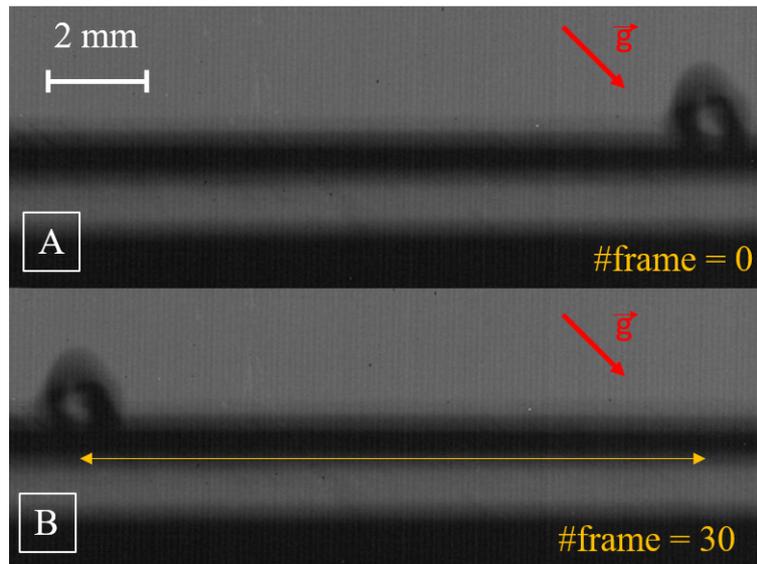


Figura 3.12: Frame iniziale (A) e finale (B) di un video per la misura della velocità di una goccia di Boger ($f = 145\text{Hz}$ $a = 234\text{ m/s}^2$). La freccia rossa indica la direzione della gravità (il piano è inclinato di 45°), mentre la doppia freccia gialla e il numero frame indicano rispettivamente la distanza percorsa (13 mm) e tempo trascorso (1.5 s), da cui si ricava una velocità di risalita di $v = 8.55\text{ mm/s}$.

Per queste misure si sono usate in combinazione le telecamere A e C. La camera C è stata usata come nel caso precedente per misurare l'ampiezza dell'oscillazione, mentre la camera A, montando un obiettivo macro, per filmare tutto il moto della goccia sul substrato. Una volta noti il frame rate di acquisizione del video (20 fps) e il fattore di conversione da pixel a millimetri (32 px/mm), è possibile calcolare la velocità della goccia. Dato che per queste misure l'ampiezza e la frequenza delle oscillazioni devono essere costanti, la goccia è stata depositata con il substrato già in vibrazione, assicurandosi di volta in volta che la misura fosse effettuata una volta raggiunto uno stato stazionario del moto. La fig. 3.12 esemplifica la procedura di misura della velocità media della goccia.

3.2.3 Misure con substrato orizzontale

Le misure con la LIS in orizzontale usano lo stesso setup di quelle con la LIS a 45° , le uniche differenze sono che: al posto del cuneo inclinato si usa il disco orizzontale, al posto della camera A si è montata la camera B per poter acquisire video a frame rate molto alti zoomati sulla goccia e, inoltre, il box in PVC per il controllo dell'evaporazione viene utilizzato pieno d'acqua e chiuso con il coperchio.

Con queste misure si voleva trovare il primo modo normale delle gocce di diverse sostanze. Purtroppo, il *depinning* della linea di contatto, osservato anche ad accelerazioni basse, ha reso impossibile l'identificazione del modo normale delle gocce con linea di contatto fissa. La fig. 3.13, mostra le massime deformazioni di una goccia di $1 \mu\text{L}$ prima e dopo questa transizione di *depinning*. Si è scelto quindi di identificare (tramite diagrammi di fase) questa transizione per i vari fluidi, in quanto, osservazioni preliminari suggerivano potesse esserci un collegamento con quanto osservato nelle misure di moto indotto da vibrazioni su piano inclinato.

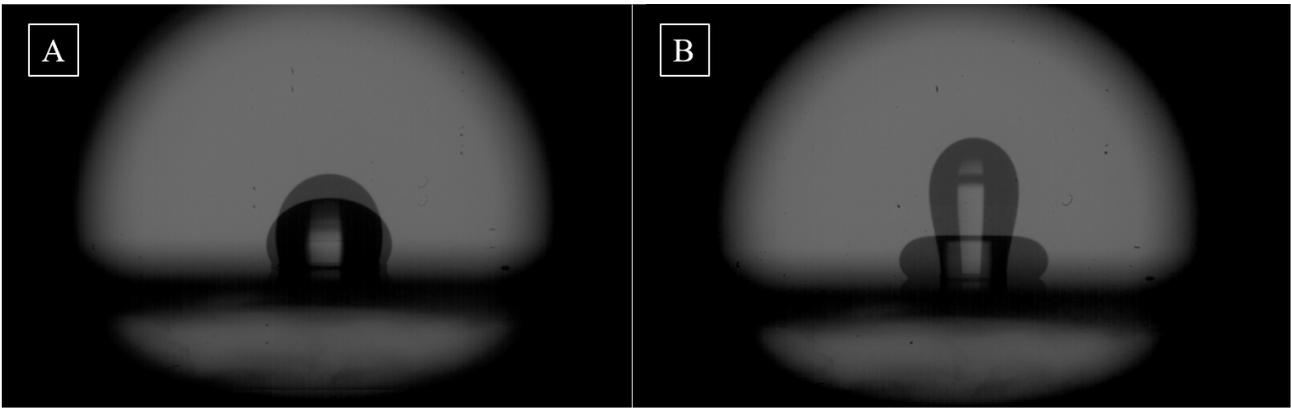


Figura 3.13: Goccia d'acqua di $1 \mu\text{L}$ su LIS orizzontale vibrante, estremi dell'oscillazione. A) Configurazione appena precedente alla transizione di fase presente a $f = 130 \text{ Hz}$ e $a = 84 \text{ m/s}^2$. B) Configurazione appena successiva alla transizione di fase.

Acquisizione con la *fast camera*

Si è infine osservato con attenzione il comportamento della gocce nelle varie fasi dei diagrammi, utilizzando la camera B al massimo frame rate (6688 fps) al posto della camera A, utilizzata per le misure di velocità. I video in *slow motion* così ottenuti hanno fornito ulteriori informazioni che permettono di collegare le transizioni di fase, viste con substrato inclinato, con quelle viste sul substrato orizzontale, come verrà illustrato nel capitolo seguente.

Capitolo 4

Risultati

In questo capitolo saranno presentati e discussi i risultati ottenuti, ovvero i diagrammi di fase dinamici rappresentativi dei moti di gocce indotti da vibrazioni su LIS inclinata per le varie soluzioni campio-
ne. In sezione 4.1 saranno presentati, analizzati e confrontati con quanto presente in letteratura; in sezione 4.3 verranno mostrati i risultati ottenuti su LIS orizzontale, per spiegare alcuni fenomeni osservati.

4.1 Risultati sperimentali

4.1.1 ACQUA

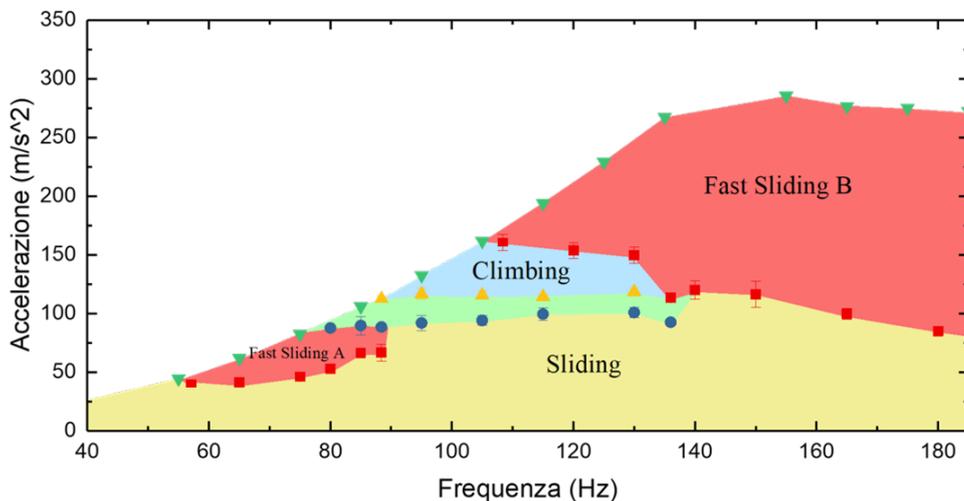


Figura 4.1: Diagramma di fase di gocce d'ACQUA di 1 μL su LIS inclinata di 45° . I triangoli verdi sono il limite fisico dell'apparato, imposto dal sistema di feedback, che non permette di esplorare la regione bianca. Si possono distinguere tre regimi (*Sliding*, *Climbing* e *Fast Sliding*); la regione verde chiaro è una regione di transizione tra *Sliding* e *Climbing*.

Seguendo le procedure descritte nel capitolo precedente, si sono costruiti i diagrammi di fase dinamici per gocce di 1 μL con LIS inclinata di 45° , cominciando dall'ACQUA, il cui diagramma è mostrato in fig. 4.1.

Il diagramma di fase dell'ACQUA presenta tre regimi principali: scivolamento (*Sliding*), scivolamento

veloce (*Fast Sliding*) e risalita (*Climbing*). È presente inoltre una quarta fase intermedia di scivolamento lento (in verde in fig. 4.1), che in realtà non è una vera e propria fase, ma una semplice regione transitoria tra il regime di *Sliding* e *Climbing*, in cui lo scivolamento della goccia diventa progressivamente più lento, fino a cambiare direzione entrando in fase di *Climbing*. Il limite imposto dal sistema di feed back è indicato dai triangoli verdi, al di sopra dei quali non è stato possibile effettuare misure. Le tre fasi di scivolamento si distinguono tra loro per la velocità di scivolamento e per la deformazione subita dalla goccia. La fase *Sliding* ha una velocità di scivolamento $V < 3$ mm/s, mentre per le due fasi di *Fast Sliding* $V > 5$ mm/s. Le fasi *Sliding* e *Fast Sliding A* sono caratterizzate da piccole deformazioni del profilo della goccia, mentre la *Fast Sliding B* è caratterizzata da grandi deformazioni della goccia. Queste differenze sono illustrate nel dettaglio in sezione 4.3.

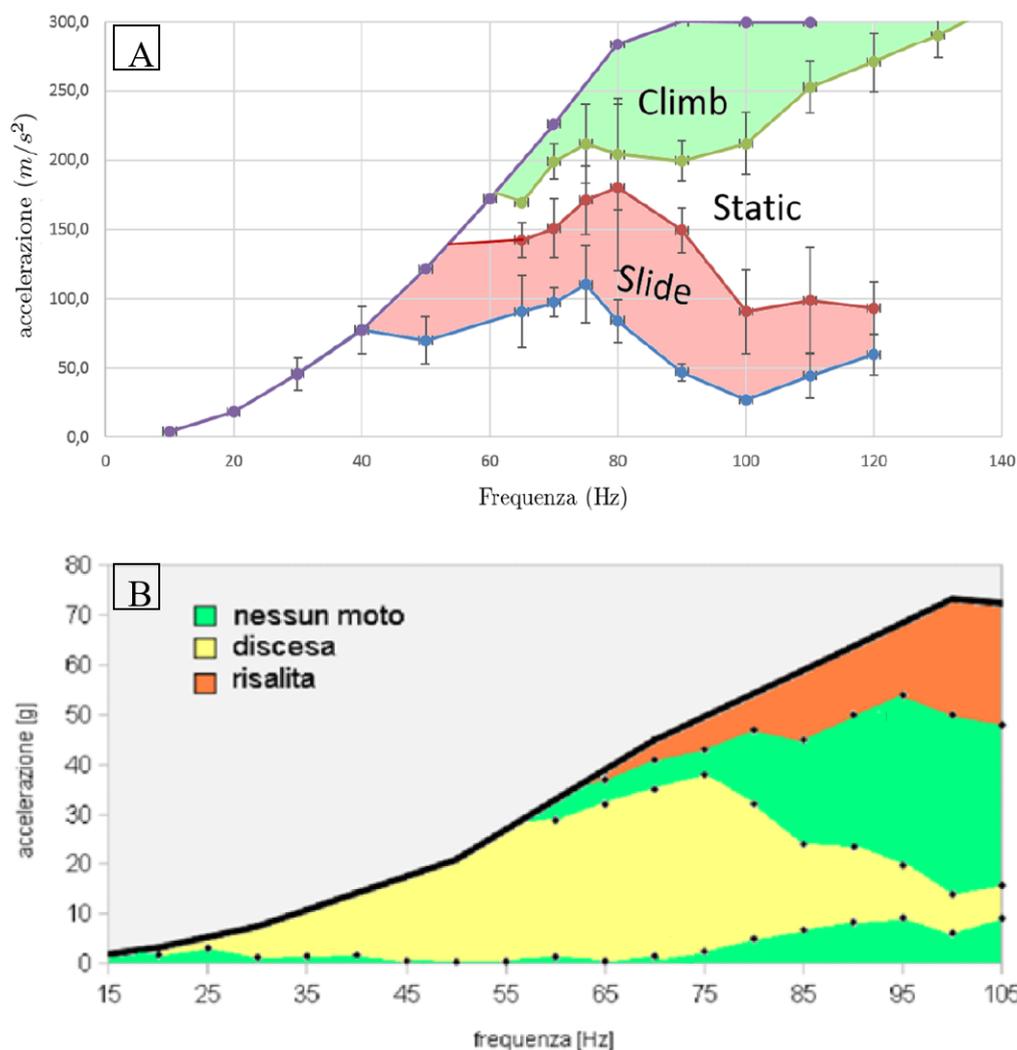


Figura 4.2: Diagrammi di fase per l'ACQUA senza l'utilizzo della LIS, tratti da studi precedenti. A) Substrato in PMMA a 30° , 2 μL [59]. B) Substrato PMMA a 45° , 5 μL [57].

Questo primo diagramma presenta delle sostanziali differenze con quelli ottenuti in studi precedenti senza l'utilizzo della LIS (fig. 4.2):

- Non è più presente la fase statica, in cui il moto della goccia non presenta uno spostamento netto, ma è sostituita dal regime di *Sliding*.
- È presente una nuova fase *Fast Sliding B* per frequenze o accelerazioni maggiori di quelle di *Climbing*.

- Riduzione dell'incertezza di misura¹.

Tutti questi effetti sono attribuibili alla bassa isteresi dell'angolo di contatto della goccia sul substrato. Infatti, l'assenza della fase statica è dovuta al fatto che, a causa dell'*isteresi* molto bassa, la goccia scivola sempre per inclinazioni di 45°. La riduzione dell'errore di misura è attribuibile all'estrema omogeneità del substrato lubrificato, che rende le misure estremamente riproducibili. La fase di *Fast Sliding B* verrà trattata con maggiore attenzione in sezione 4.3, ma anche la sua presenza è associabile all'incremento di mobilità della goccia dovuta alla LIS.

A causa della fragilità dei substrati (la base è in silicio), non tutte le misure si sono effettuate sullo stesso campione. Per questo motivo si è ripetuta la misura per l'ACQUA anche su un altro campione, in modo da verificare che i due risultati fossero compatibili. In fig. 4.3 sono confrontati i due diagrammi, mostrando che è possibile cambiare substrato tra una misura all'altra senza modificare in maniera significativa il diagramma risultante.

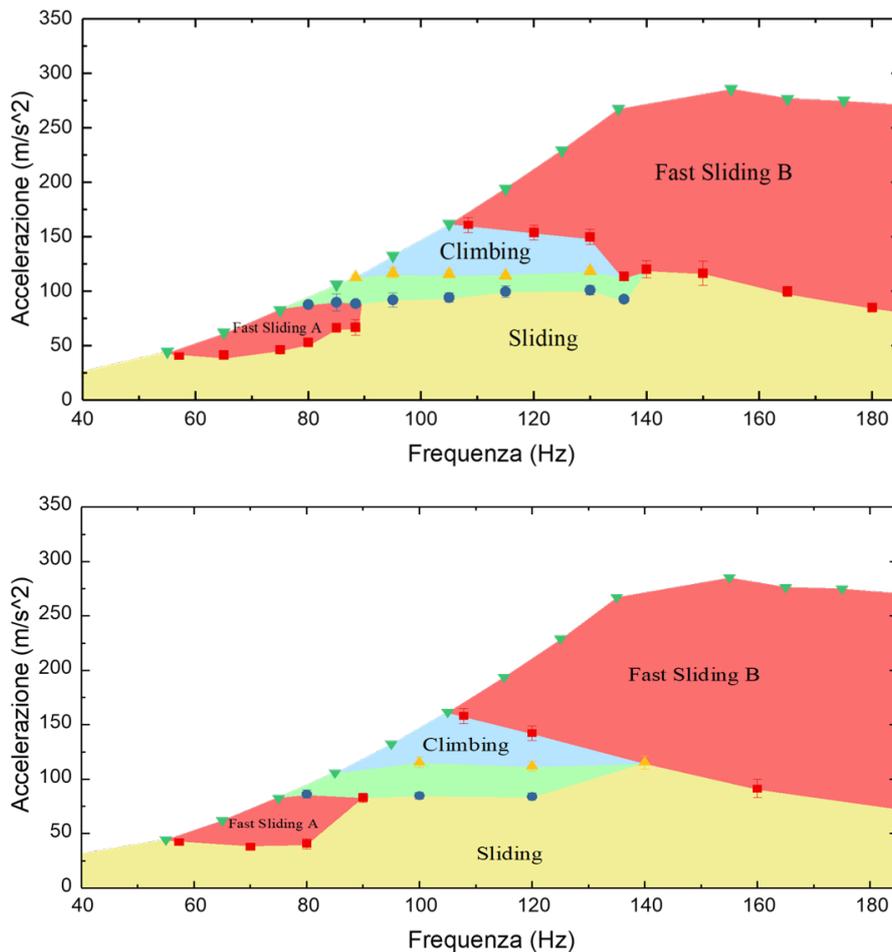


Figura 4.3: Diagrammi di fase per l'ACQUA (1 μL) su due campioni diversi. Non si riscontrano differenze importanti cambiando superficie campione.

¹Nei punti dei diagrammi in cui le barre d'errore rappresentanti l'incertezza non sono visibili, esse sono più piccole dei simboli.

4.1.2 Variazioni di volume

Durante le misure con ACQUA si è riscontrata una maggiore difficoltà nel determinare la frequenza massima e relativa accelerazione minima in cui è possibile trovare la fase di *Climbing*. Questo punto del diagramma di fase è un punto triplo delle fasi *Sliding* - *Fast Sliding B* - *Climbing* (fig. 4.4-A) e, per questo motivo, in seguito esso sarà denominato *punto triplo*. La difficoltà nell'identificare il punto triplo si può attribuire all'imprecisione della pompa-siringa nel produrre gocce dello stesso volume.

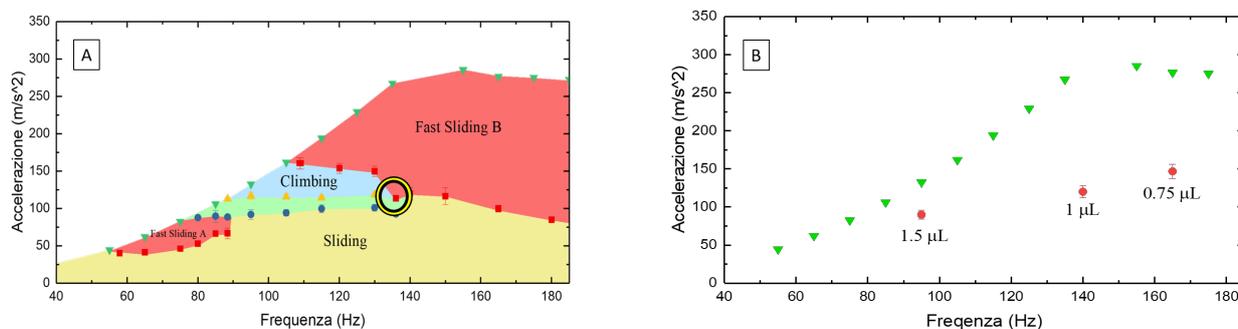
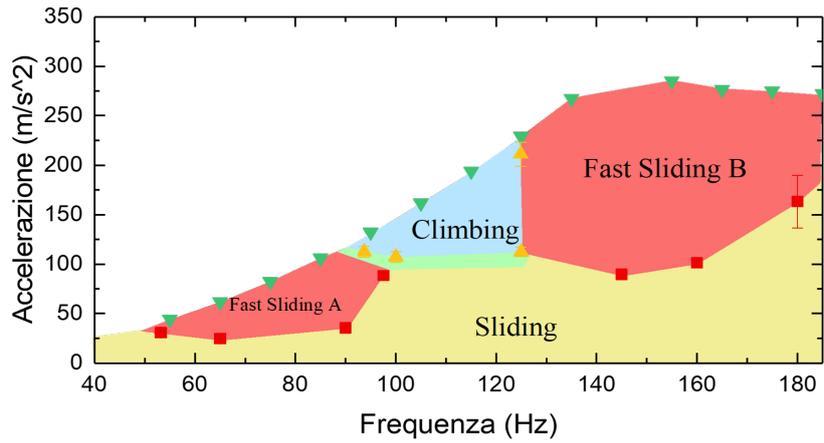


Figura 4.4: Identificazione del punto triplo e sua dipendenza dal volume. A) Diagramma di fase dell'ACQUA (1 µL). La regione cerchiata rappresenta il punto triplo tra le tre fasi dinamiche (*Sliding* - *Fast Sliding B* - *Climbing*). B) Punto triplo per gocce d'ACQUA di diversi volumi. La regione di *Climbing* si sposta a frequenza più basse all'aumentare del volume.

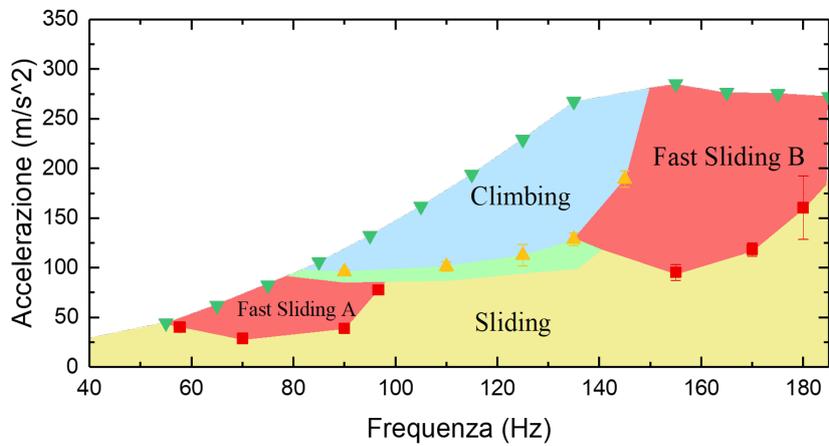
Infatti, come mostrato in fig. 4.4-B, in cui sono rappresentati nel diagramma di fase dell'ACQUA i punti tripli di gocce di diverso volume, la loro posizione dipende fortemente dal volume. Di conseguenza, piccole fluttuazioni nel volume della goccia, dovute alla pompa-siringa, possono incidere fortemente sulle misure. Soprattutto per sostanze più viscosi è stata necessaria una particolare attenzione per accertarsi che il volume delle gocce fosse il più regolare possibile.

4.1.3 Soluzioni GLICEROLO-ACQUA

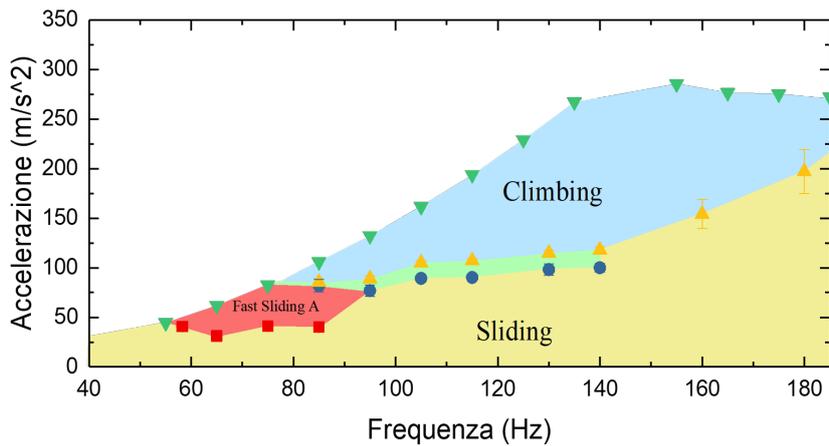
Volendo investigare l'effetto della viscosità della goccia sul suo moto, si è studiato il set di soluzioni GLICEROLO-ACQUA alle concentrazioni in peso 50%, 70% e 80%, corrispondenti a viscosità dinamiche a 25 °C di 5, 18 e 46 mPa s. Figura 4.5 riporta i risultati per gocce di 1 µL con LIS inclinata di 45°. Come suggerisce la serie di diagrammi in ordine di viscosità crescente di fig. 4.5, pur mantenendo le stesse tipologie di fasi dell'ACQUA, gocce più viscosi hanno una regione di *Climbing* più estesa, al punto che per il GLICEROLO 80% (fig. 4.5-d) non è presente la fase *Fast Sliding B*, completamente sostituita dalla fase di *Climbing*. Questa dipendenza dell'estensione della regione di risalita dalla viscosità sembra essere una tendenza ben definita. Per questo motivo si è deciso di approfondire lo studio del fenomeno, che verrà trattato in sezione 4.3.3.



(a) GLICEROLO 50%, $\eta = 5 \text{ mPa s}$



(b) GLICEROLO 70%, $\eta = 18 \text{ mPa s}$.



(c) GLICEROLO 80%, $\eta = 46 \text{ mPa s}$.

Figura 4.5: Diagrammi delle soluzioni di GLICEROLO. Gocce di 1 μL su LIS inclinata di 45°. La regione di *Climbing* cresce all'aumentare della viscosità della goccia.

4.2 Soluzioni non-Newtoniane

Dopo aver esplorato gli effetti della viscosità per fluidi Newtoniani, si è esplorato il comportamento delle soluzioni non-Newtoniane di ACQUA e PAA e ACQUA e XANTHAN.

4.2.1 PAA

Le soluzioni di *poliacrilammide* utilizzate sono di due tipi: una presenta sia un comportamento *shear thinning* che *elastico* (PAA 2500L), mentre l'altra solo un comportamento *elastico* (BOGER 500C).

PAA 2500L: In fig. 4.6 è mostrato il diagramma di fase del PAA 2500L, per gocce di 1 μL con LIS inclinata di 45° . La somiglianza con i grafici precedenti suggerisce che le proprietà *viscoelastiche* della soluzione non influenzino il moto della goccia, almeno in questi regimi di volume e di concentrazione di polimero. Per spiegare la mancanza di effetti *viscoelastici*, si è ipotizzato che questi fossero coperti dagli effetti di elasticità dell'interfaccia. Infatti, per gocce al di sotto della *lunghezza capillare*, come in questo caso, gli effetti di superficie, come l'elasticità dell'interfaccia, possono dominare su quelli di volume, come la *viscoelasticità* data dal PAA. Non si può quindi escludere che l'effetto *viscoelastico* del PAA diventi importante per gocce di volumi maggiori.

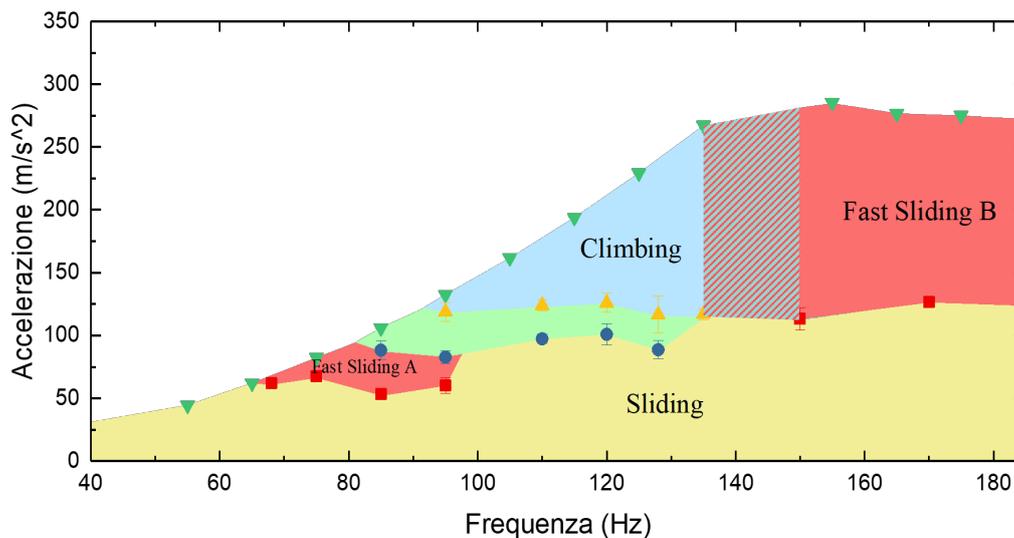


Figura 4.6: Diagramma di fase del PAA 2500L. Gocce di 1 μL su LIS inclinata di 45° . La linea di transizione verticale tra *Climbing* e *Fast Sliding B* (regione tratteggiata) non è ben definita a causa delle fluttuazioni di volume delle gocce difficili da controllare.

Durante le misure con il PAA 2500L, a causa delle sue elevate viscosità ed elasticità, ci sono state delle difficoltà nell'ottenere gocce di volume costante, che hanno comportato l'impossibilità di determinare con precisione che fase sia presente nella regione tratteggiata di fig. 4.6. Durante la deposizione della goccia, un filamento della stessa restava adeso all'ago della siringa, modificando in maniera incontrollata il volume finale della goccia.

BOGER 500C: per verificare che la componente *elastica* non fosse rilevante per gocce di 1 μL , si sono effettuate delle misure con un BOGER, rimuovendo così la componente *shear thinning*.

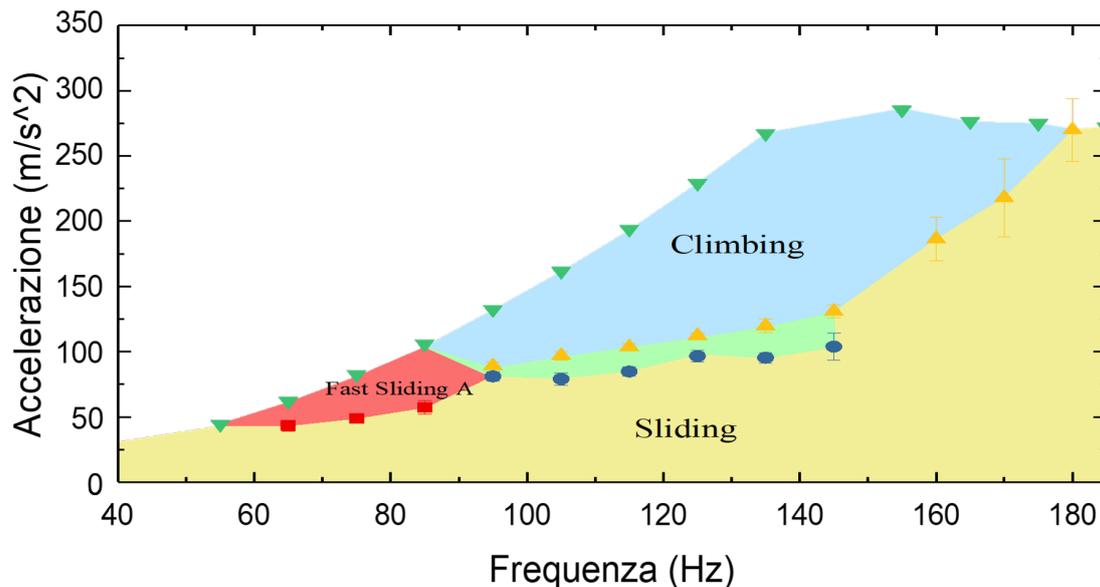


Figura 4.7: Diagramma di fase del BOGER 500C. Gocce di 1 μL su LIS inclinata di 45° . L'elasticità del BOGER non ha nessun effetto visibile sul diagramma di fase.

In fig. 4.7 è mostrato il diagramma di fase del BOGER 500C per gocce di 1 μL con LIS inclinata di 45° . Il comportamento del BOGER 500C è estremamente simile a quello del GLICEROLO 80% di fig. 4.5-c. Essendo il BOGER prodotto con una base di GLICEROLO 80%, i due fluidi hanno la stessa viscosità, il cui effetto si riflette nell'assenza della fase *Fast Sliding B* in entrambi i diagrammi, a rafforzare l'ipotesi che la dimensione della regione di *Climbing* sia determinata dalla viscosità. Anche in questo caso l'elasticità non comporta differenze.

4.2.2 XANTHAN

Le soluzioni di ACQUA e XANTHAN sono di tipo *shear thinning* e mostrano quindi una riduzione della loro viscosità all'aumentare dello stress subito. I diagrammi ottenuti, per gocce di 1 μL con LIS inclinata di 45° , sono mostrati in fig. 4.8.

Anche le soluzioni di ACQUA e XANTHAN in diverse concentrazioni presentano le stesse fasi delle soluzioni precedenti. Come per il caso delle soluzioni di GLICEROLO, una maggiore viscosità iniziale, che, pur diminuendo all'aumentare della frequenza e dell'accelerazione, si riflette in una maggiore viscosità per gocce nella stessa configurazione, si riflette in una regione di *Climbing* più ampia. Le proprietà *shear thinning* delle soluzioni non sono molto evidenti, essendo i diagrammi del tutto simili a quelli delle soluzioni di GLICEROLO, e si possono evincere solamente dal fatto che la fase di *Fast Sliding B* è presente anche nelle soluzioni XANTHAN 800 e XANTHAN 1200, che a riposo hanno viscosità maggiori del GLICEROLO 80%, che non mostra questa fase proprio a causa della sua elevata viscosità.

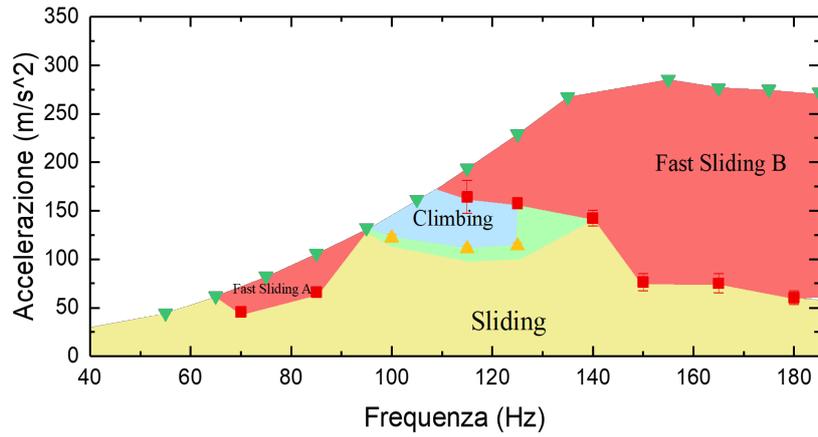
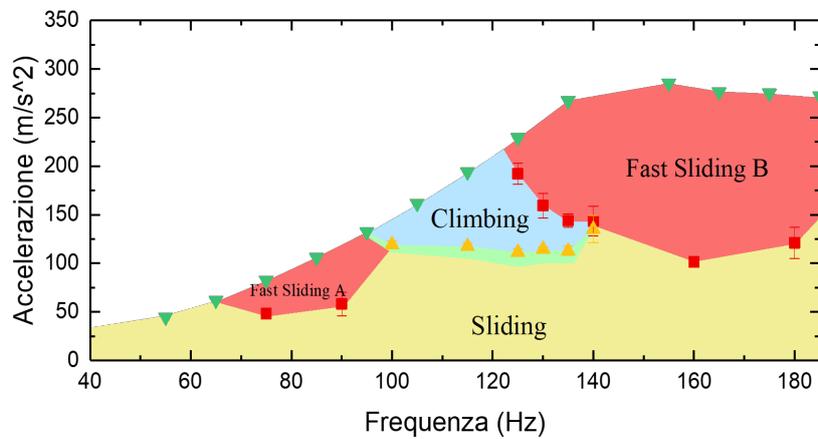
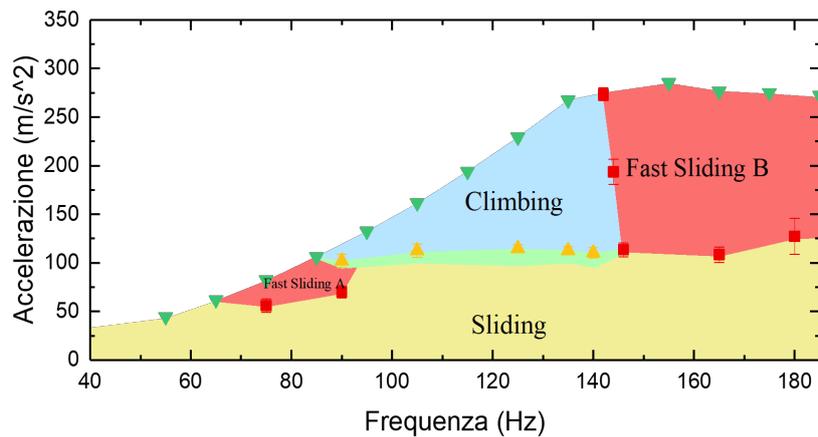
(a) XANTHAN 400, $\eta_0 \approx 20$ mPa s.(b) XANTHAN 800, $\eta_0 \approx 80$ mPa s(c) XANTHAN 1200, $\eta_0 \approx 2000$ mPa s.

Figura 4.8: Diagrammi delle soluzioni di XANTHAN. Gocce di 1 μ L su LIS inclinata di 45°. La viscosità riportata funge da semplice riferimento ed è quella della soluzione a riposo a 20 °C.

4.3 Discussione dei risultati

4.3.1 Misure di velocità e definizione delle fasi

Per meglio caratterizzare il moto delle gocce nelle diverse fasi dinamiche, si sono effettuate delle misure della velocità delle gocce nei diversi regimi, riuscendo così a definirli in modo chiaro.

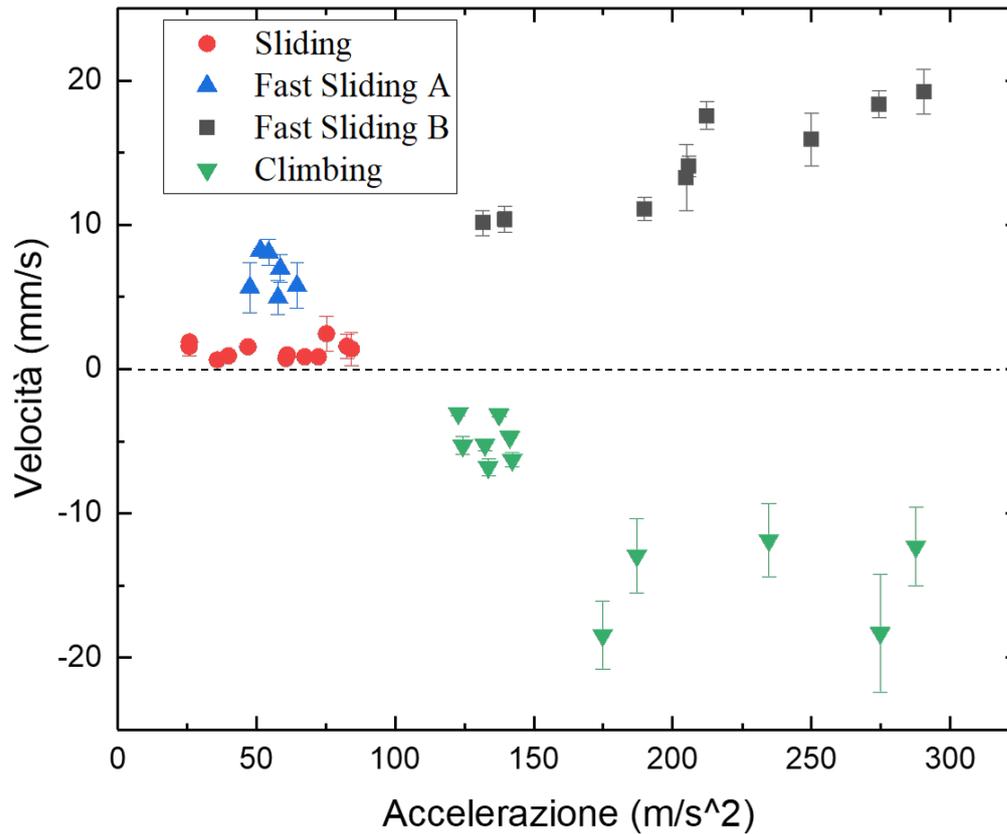


Figura 4.9: Velocità delle gocce di 1 μL con LIS inclinata di 45° nelle varie fasi in funzione dell'accelerazione delle oscillazioni. Le velocità di *Climbing* sono negative.

Figura 4.9 mostra la velocità media V delle gocce, per tutte le soluzioni studiate, nelle diverse fasi presenti in funzione dell'accelerazione a cui sono sottoposte. Indipendentemente dal tipo di soluzione, le fasi mostrano intervalli di velocità disgiunti, suggerendo quindi la possibilità di definirle in base a V nel seguente modo:

- *Sliding*: $0 \text{ mm/s} < V < 3 \text{ mm/s}$. La velocità non dipende dall'accelerazione subita.
- *Fast Sliding A*: $5 \text{ mm/s} < V < 10 \text{ mm/s}$. Non si può definire un'eventuale dipendenza dall'accelerazione a causa della limitatezza della regione.
- *Fast Sliding B*: $V > 10 \text{ mm/s}$. La velocità aumenta all'aumentare dell'accelerazione.
- *Climbing*: $V < 0 \text{ mm/s}$. La velocità aumenta in modulo all'aumentare dell'accelerazione.

La differenza tra *Fast Sliding A* e *B* non è solamente data dalle maggiori velocità della fase *B*, ma anche da deformazioni della goccia molto diverse, argomento approfondito nei prossimi capitoli.

4.3.2 Confronto tra substrato piano ed inclinato

Cercando le cause della presenza della fase *Fast Sliding B*, non presente negli studi precedenti senza l'utilizzo di LIS, si sono cercate, utilizzando i campioni in posizione orizzontale e gocce di sostanze e volumi diversi, le transizioni in cui la linea di contatto manifesta un'elevata deformazione (fig. 3.13), causando importanti variazioni dell'area di contatto tra la goccia ed il substrato. In fig. 4.10 sono riportate le linee di transizione per gocce d'ACQUA di diversi volumi. Nelle frequenze esplorate, per ogni volume, per accelerazioni al di sotto della linea di transizione, la linea di contatto della goccia presenta deformazioni contenute, mentre, al di sopra della transizione, mostra grandi deformazioni.

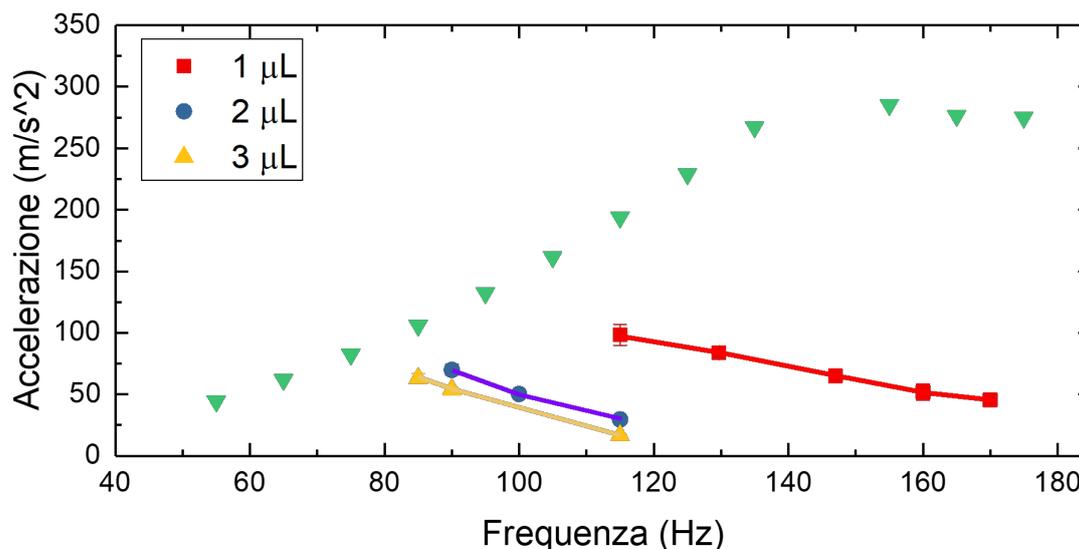
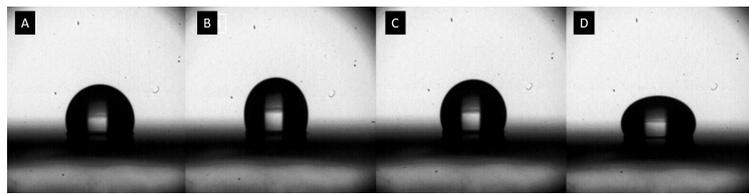


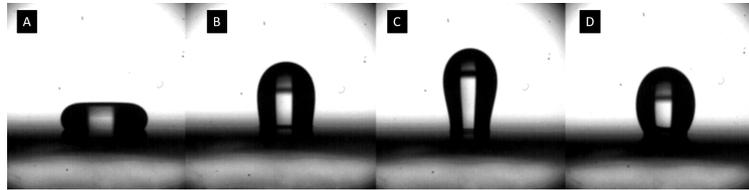
Figura 4.10: Transizioni in cui la linea di contatto comincia a mostrare grandi deformazioni per gocce d'ACQUA di diversi volumi.

Il grafico mostra come, all'aumentare del volume, la linea di transizione si sposti verso frequenze minori. Questo comportamento ha lo stesso andamento di quello di fig. 4.4-B, in cui sono presenti i punti tripli per gocce di diversi volumi d'ACQUA, che coincide con la massima frequenza a minima accelerazione in cui è ancora presente la fase *Climbing*. Queste somiglianze suggeriscono che il passaggio alla fase *Fast Sliding B* sia strettamente correlato all'aumento dell'ampiezza di spostamento della linea di contatto. Utilizzando la camera ad alto frame rate è stato possibile confrontare il movimento della linea di contatto sopra e sotto soglia sul piano orizzontale con il suo movimento nelle diverse fasi del piano inclinato, come mostrato in fig. 4.11.

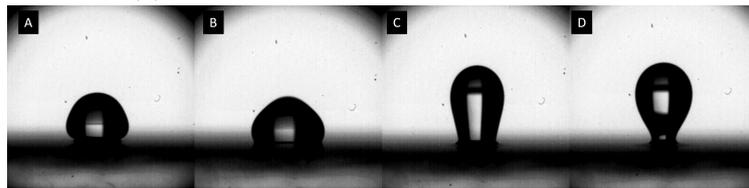
Osservando fig. 4.11-a (Orizzontale pre-transizione) e -d (Inclinato *Fast Sliding A*), è possibile notare come in entrambi i casi la linea di contatto, pur non essendo ferma, compie dei movimenti limitati e le deformazioni delle gocce sono contenute. La fase di *Fast Sliding A* è quindi caratterizzata da piccole deformazioni della linea di contatto e dal mantenimento della forma emisferica della goccia. L'aumento della velocità di scivolamento è dovuto, come nei casi senza LIS ([30,58,59]), ad un semplice aumento del moto di contrazione e dilatazione della linea di contatto rispetto al caso di semplice *Sliding*, che corrisponde invece al caso statico degli studi precedenti.



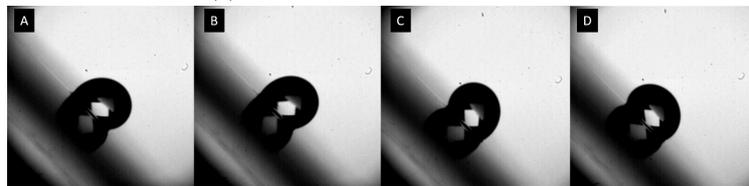
(a) Orizzontale pre-transizione.



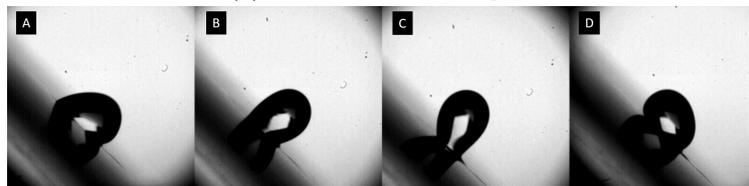
(b) Orizzontale nel momento della transizione.



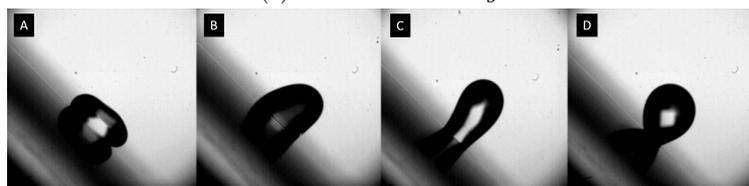
(c) Orizzontale post-transizione.



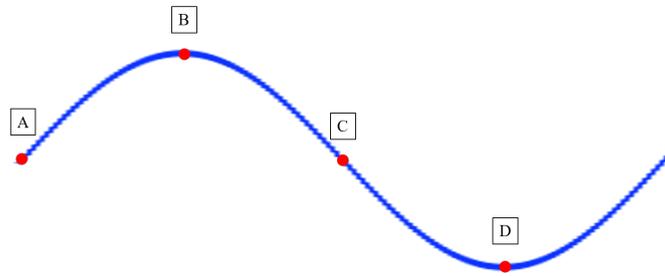
(d) Inclinato *Fast Sliding A*.



(e) Inclinato *Climbing*.



(f) Inclinato *Fast Sliding B*.



(g) Riferimento degli istanti dell'oscillazione rappresentati.

Figura 4.11: Risposta delle gocce (ACQUA 1 μ L) durante un'oscillazione nelle fasi e configurazioni esplorate.

Diverso il caso delle fasi di *Climbing* e *Fast Sliding B*. Osservando infatti fig. 4.11-e,f (rispettivamente inclinato *Climbing* e inclinato *Fast Sliding B*), si può notare come entrambe le fasi siano contraddistinte da un'accentuata deformazione della goccia, che perde la sua forma emisferica. La differenza principale tra i due regimi è che, mentre per la fase di *Fast Sliding B* il comportamento della goccia corrisponde a quello del caso orizzontale post-transizione (fig. 4.11-b,c), in cui la linea di contatto si deforma molto sia sul fronte destro che su quello sinistro, per la fase di *Climbing* non esiste un corrispondente orizzontale, in quanto sul fronte sinistro la linea di contatto mostra grandi deformazioni, mentre sul fronte destro questa ne ha di piccole. Gli effetti di questa asimmetria diventano evidenti osservando fig. 4.12, in cui si è tracciato il movimento di un punto di riferimento della goccia durante l'oscillazione delle due fasi (in particolare tra il punto (B) e (D) dell'oscillazione (fig. 4.11-g)), in modo da determinarne il movimento netto. Mentre per la fase di risalita il punto di riferimento compie un moto semicircolare, per la fase di scivolamento, a causa dell'eccessivo ritirarsi della linea di contatto, la goccia ricade su se stessa, ottenendo l'effetto opposto del caso precedente. Cadendo sotto la forza di gravità, la goccia acquista momento in direzione verticale, che le permette di raggiungere la velocità di scivolamento elevata, tipica della fase *Fast Sliding B*. Sembra quindi che la causa principale della comparsa della nuova fase di *Fast Sliding B*, non presente nei lavori precedenti, sia la presenza di un regime caratterizzato da ampi movimenti della linea di contatto, permessi dalla presenza della LIS che riduce drasticamente gli effetti di *pinning*.

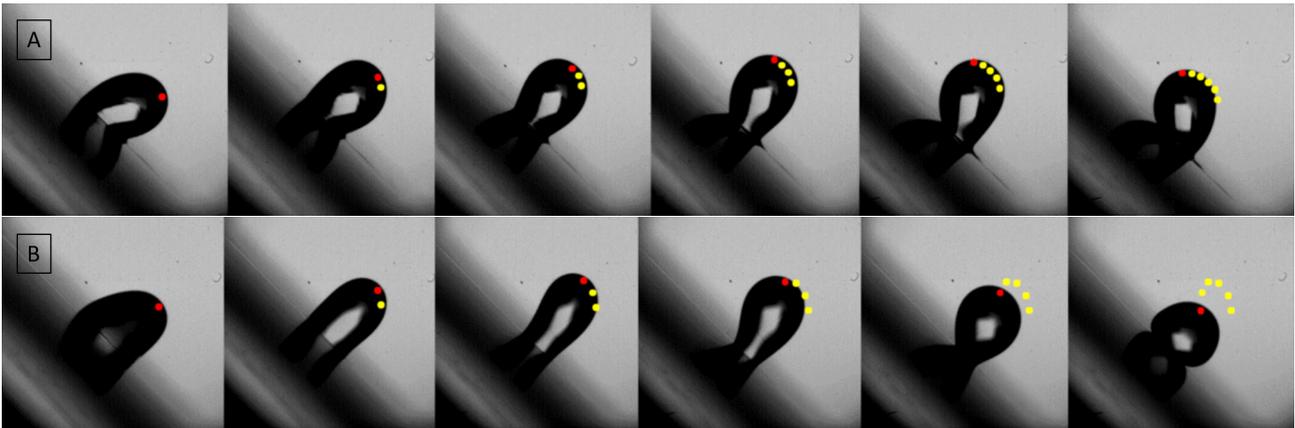


Figura 4.12: Confronto nel dettaglio tra fase di *Climbing* e *Fast Sliding B* per ACQUA (1 μL) con LIS inclinata di 45° . Il punto rosso è un riferimento per tracciare il moto della goccia (punti gialli). A) Fase di *Climbing* di una goccia d'ACQUA. La goccia compie un moto semicircolare completo. B) Fase di *Fast Sliding B* di una goccia d'ACQUA. La goccia compie solo parzialmente un moto semicircolare, ricadendo su se stessa prima di completarlo.

Un'ulteriore conferma di questa ipotesi, si può ottenere osservando le linee di transizione del regime con grandi deformazioni della linea di contatto per sostanze di diversa viscosità di fig. 4.13. Per ognuna delle tre soluzioni, ad accelerazioni superiori alla linea di transizione, la linea di contatto presenta grandi deformazioni, mentre queste sono piccole per accelerazioni inferiori alla linea di transizione. Il grafico mostra come per sostanze più viscosi (GLICEROLO 70% $\eta = 18 \text{ mPa s}$ e XANTHAN 1200 $\eta_0 = 2000 \text{ mPa s}$) la transizione avvenga ad accelerazioni maggiori a parità di frequenza, in accordo con regioni di *Climbing* più ampie delle sostanze di maggior viscosità. Il caso in cui la correlazione dei due fenomeni è più evidente è quella del GLICEROLO 80%, che non presenta fase di *Fast Sliding B* e nemmeno il regime con linea di contatto mobile. Probabilmente, una viscosità maggiore, opponendosi al movimento del fluido, rende più difficoltoso raggiungere la transizione in cui la linea di contatto si muove di più, impedendo in questo modo anche la presenza della fase *Fast Sliding B* per sostanze più

viscose, almeno nei range di frequenze ed accelerazioni studiati.

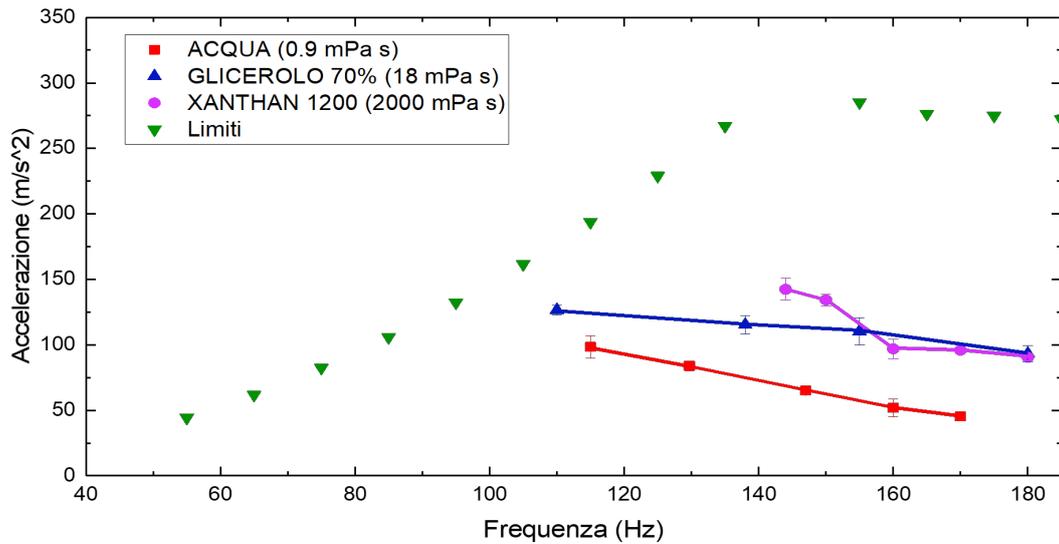


Figura 4.13: Transizione in cui la linea di contatto presenta grandi deformazioni per gocce di viscosità diversa. La viscosità dello XANTHAN è quella a riposo a 20 °C.

4.3.3 Punto triplo

Osservando la fig. 4.14, in cui sono riportate, in alto, le regioni di *Climbing* delle diverse soluzioni studiate, e, in basso, le linee di transizione, che delimitano la regione di *Climbing* per le varie soluzioni, graficate insieme, si può notare un nuovo interessante fenomeno. Per tutte le soluzioni il punto triplo (sezione 4.1.2), tranne per il GLICEROLO 80% ed il BOGER che sono privi di fase *Fast Sliding B*, si presenta ad accelerazioni di circa 110 m/s^2 e in un range di frequenze compreso tra 120 Hz e 140 Hz. Per frequenze minori di quelle del punto triplo, tutte le linee di transizione da *Sliding* a *Climbing* sono sovrapposte. Viceversa, dopo il punto triplo, le linee di transizione da *Climbing* a *Fast Sliding B*, e da *Sliding* e *Climbing* nel caso di GLICEROLO 80% e BOGER, si aprono a ventaglio, mostrando comportamenti diversi da soluzione a soluzione. La fig. 4.14 suggerisce quindi che il punto triplo identifica il passaggio da una situazione in cui la viscosità delle soluzioni acquose non influenza il moto della goccia, ad una in cui la viscosità influenza fortemente il comportamento della goccia, i cui diagrammi di fase mostrano regioni di *Climbing* ampliarsi al crescere della viscosità, a discapito delle regioni di *Fast Sliding B*. In fig. 4.15 sono presentate le linee di transizione per le soluzioni Newtoniane, che rappresentano in modo più chiaro rispetto a fig. 4.14 quanto appena detto, essendo note le viscosità non a riposo.

Quanto visto del confronto tra oscillazioni su piano inclinato e piano orizzontale, può dare un'idea di quale sia la causa di questi due diversi comportamenti delle gocce. I movimenti della linea di contatto, mostrati in fig. 4.11-a,b,c, potrebbero spiegare la differente importanza della viscosità nella dinamica delle gocce. Il comportamento della goccia prima della transizione in cui la linea di contatto si deforma molto, ovvero quelle mostrate in fig. 4.16, in cui è mostrato un intero periodo d'oscillazione verticale di una goccia prima della transizione, è caratterizzato da piccole deformazioni delle gocce e da un'ampia superficie di contatto olio-goccia, che varia di poco durante l'oscillazione, a causa del limitato movimento della linea di contatto.

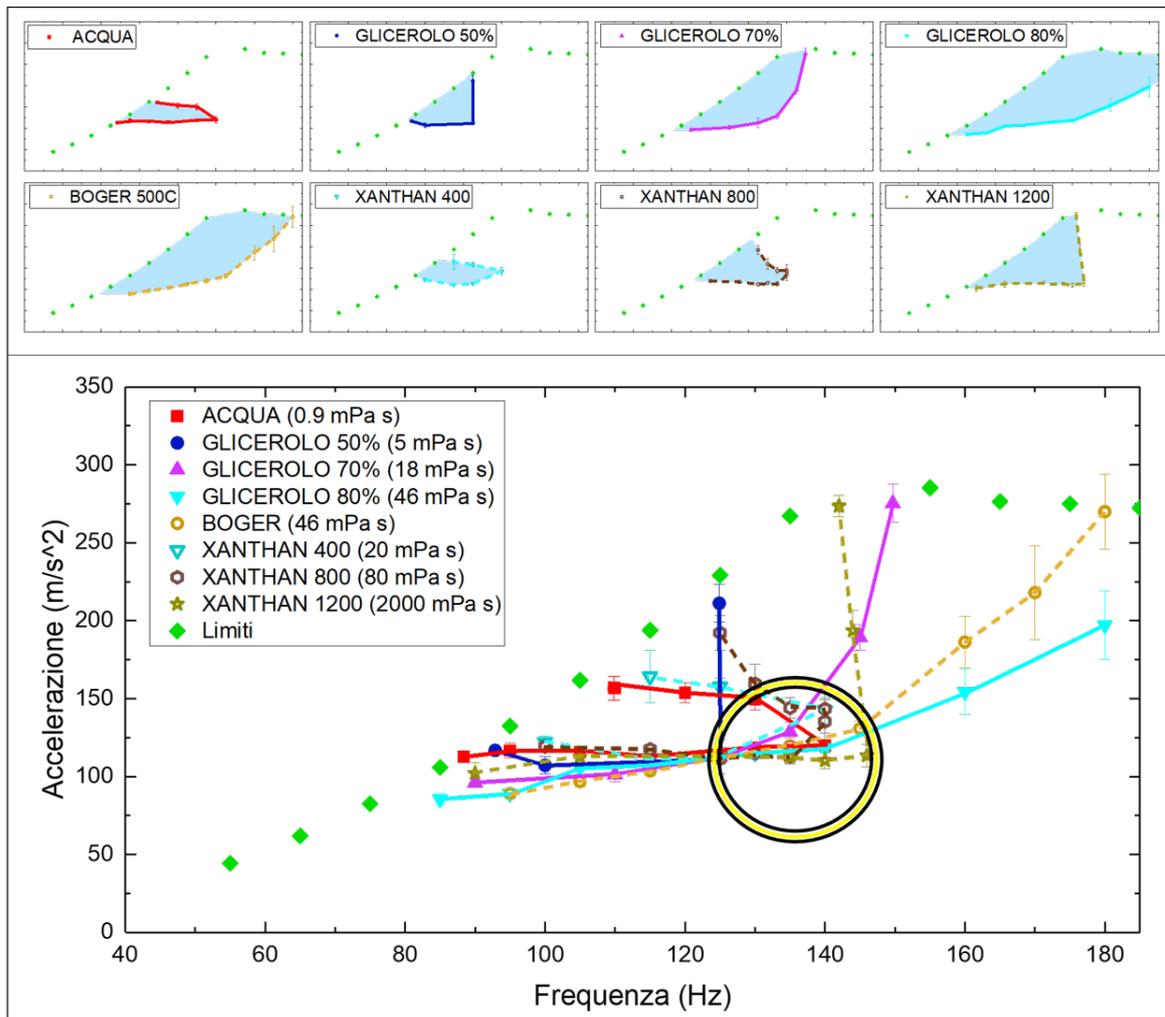


Figura 4.14: In alto: regioni di *Climbing* delle varie soluzioni. In basso: limiti delle regioni di *Climbing* delle varie soluzioni. I punti tripli cadono all'interno della regione cerchiata. Le linee corrispondono a quelle presenti nella parte alta della figura. Le viscosità delle soluzioni di XANTHAN sono quelle a riposo a $T = 20$ °C.

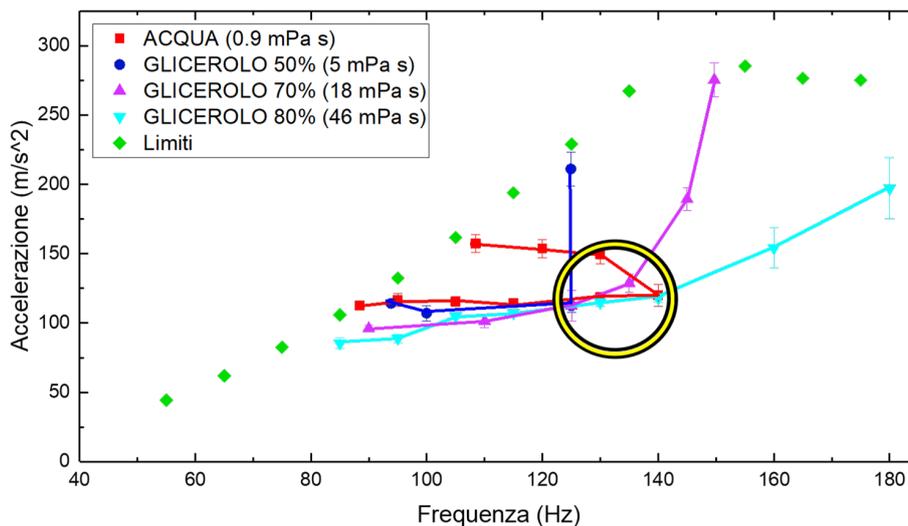


Figura 4.15: Limiti delle ragioni di *Climbing* delle varie soluzioni Newtoniane, i punti tripli cadono all'interno della regione cerchiata.

In un'oscillazione di questo tipo, la dissipazione di energia per effetti viscosi, e quindi la dinamica della goccia, sono determinate da ciò che avviene all'interfaccia olio-goccia. Infatti, essendo le deformazioni

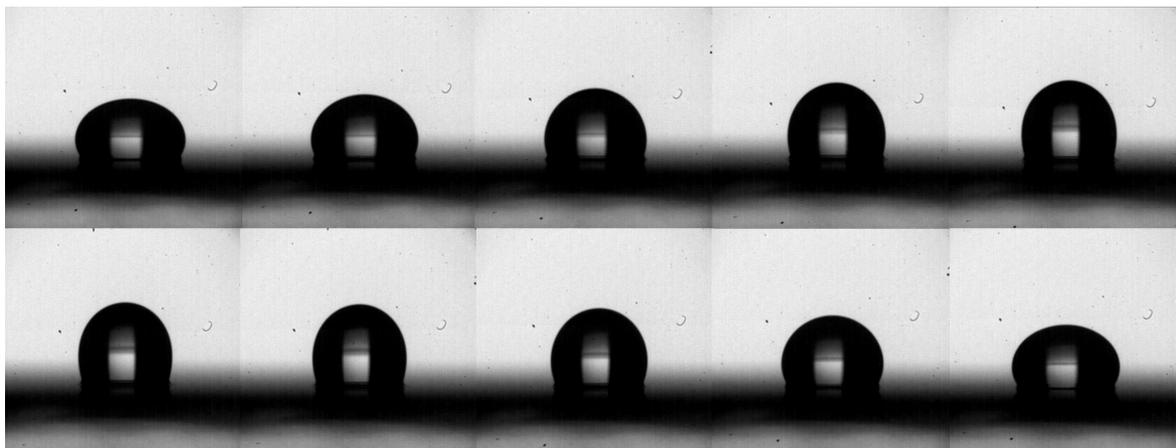


Figura 4.16: Oscillazione completa di una goccia d'ACQUA di 1 μL con linea di contatto non completamente libera sul piano orizzontale. Foto equispaziate temporalmente.

della goccia contenute, i movimenti di fluido al suo interno così come i possibili effetti dissipativi che avvengono nel volume, sono limitati. La maggior parte degli effetti dissipativi deve quindi avvenire all'interfaccia, dove la linea di contatto, muovendosi, deve spostare anche l'olio sottostante. Essendo la viscosità dinamica del Fomblin $\eta = 120 \text{ mPa s}$, essa è molto più grande di quella di tutte le soluzioni usate (per il GLICEROLO 80%, ovvero quella con viscosità dinamica più elevata, $\eta = 46 \text{ mPa s}$). Per questo motivo, la dissipazione di energia all'interfaccia e quindi anche quella totale, dipenderà prevalentemente dalla viscosità dell'olio e non da quella delle gocce. Si può quindi ipotizzare che le regioni del diagramma di fase, in cui la viscosità delle gocce non influenza la loro dinamica, corrisponda a configurazioni in cui la dissipazione viscosa di energia avvenga nella fase oleosa e non in quella acquosa.

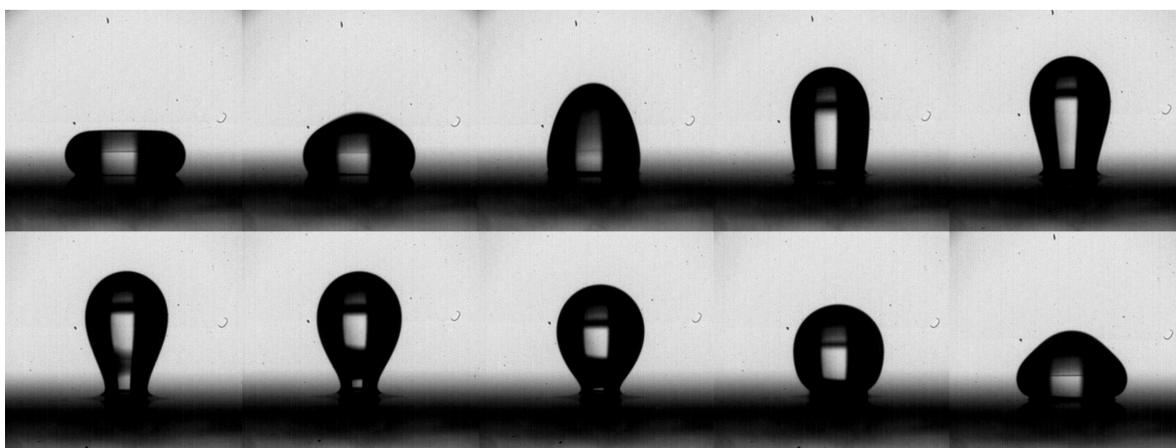


Figura 4.17: Oscillazione completa di una goccia d'ACQUA di 1 μL con linea di contatto completamente libera sul piano orizzontale. Foto equispaziate temporalmente.

Nel caso di oscillazioni con linea di contatto con grandi deformazioni, di cui è mostrato un periodo di oscillazione completo in fig. 4.17, il comportamento delle gocce è caratterizzato da una ridotta regione interfacciale e da grandi deformazioni. In questo caso quindi, all'interno del volume della goccia gli spostamenti di fluido diventano molto più importanti rispetto al caso precedente, al punto di dominare gli effetti dissipativi, dettando la dinamica del moto. Si può quindi ipotizzare che le regioni del diagramma di fase in cui la viscosità della goccia ne influenza fortemente la dinamica corrisponda a configurazioni con linea di contatto estremamente mobile e dissipazione viscosa, che avviene principalmente all'interno delle gocce.

Se fosse vera l'ipotesi che la dissipazione energetica dominata da una delle due diverse fasi liquide del sistema comporta una diversa dinamica della goccia, essa spiegherebbe l'esistenza della fase di *Fast Sliding B*. In precedenza, facendo riferimento alla fig. 4.12, si è detto che la fase di scivolamento veloce è dovuta ad un collasso della goccia su se stessa a causa dell'eccessiva mobilità della linea di contatto, prima che questa possa compiere un movimento semicircolare completo durante la fase di discesa del supporto, a differenza della goccia in fase di risalita, che invece riesce a compiere tutto l'arco di circonferenza nel suo moto. Se, come supposto, le due gocce in figura fossero in un regime di dissipazione diverso, allora la goccia in fase *Fast Sliding B*, che si deforma maggiormente, avrebbe una maggiore dissipazione all'interno del suo volume, che comporta una maggiore perdita di energia cinetica associata al suo moto semicircolare. Questa riduzione di energia cinetica arriverebbe a fermare la goccia, che non potrebbe far altro che cadere su se stessa sotto la forza di gravità, la quale, facendole guadagnare momento in direzione verticale, la farebbe scivolare velocemente verso il basso.

Capitolo 5

Conclusioni

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio del moto di gocce di liquidi Newtoniani e non-Newtoniani indotto da vibrazioni su superfici impregnate di lubrificante. Si è lavorato con gocce di 1 μL di ACQUA, soluzioni di acquose Newtoniane di GLICEROLO 50%, GLICEROLO 70%, GLICEROLO 80%, XANTHAN 400 ppm, XANTHAN 800 ppm, XANTHAN 1200 ppm, PAA 2500 ppm e BOGER 500 ppm (proporzioni w/w), così da esplorare un ampio range di viscosità, anche con fluidi *shear thinning*, e di *viscoelasticità*, confrontando il comportamento dei Newtoniani con i non-Newtoniani. Le LIS, utilizzate allo scopo di aumentare la mobilità delle gocce, sono substrati di silicio, su cui si è microfabbricata tramite fotolitografia una foresta di colonne di fotoresist SU-8 di diametro 7 μm , altezza 8 μm e spaziate di 23 μm su una superficie di 1.5 cm \times 4 cm. Come lubrificante è stato usato olio Fomblin con viscosità cinematica di 64 cSt.

Realizzando dei diagrammi di fase dinamica è stato possibile riconoscere sostanziali differenze dovute all'introduzione delle LIS: la scomparsa della regime statico, sostituito da una regime di *sliding*, e la comparsa di una nuova fase di scivolamento veloce ad alte accelerazioni e frequenze, denominata *Fast Sliding B*. La presenza di questa nuova fase sembra dipendere fortemente dalla viscosità delle gocce, presentando un'area minore sul diagramma all'aumentare della viscosità, venendo a mano a mano sostituita dalla fase di *Climbing*. Confrontando i vari diagrammi si è inoltre identificata la presenza di due regimi dinamici, il primo in cui il comportamento della goccia non è influenzato dalla sua viscosità ed il secondo in cui è governato da essa. Si ipotizza che questi due regimi si distinguano rispetto a quale delle due fasi liquide, tra olio e goccia, sia responsabile di una maggiore dissipazione viscosa di energia cinetica, ma il fenomeno non è ancora del tutto chiaro e sono necessari ulteriori studi. Inoltre, per gocce delle dimensioni usate, non si sono riscontrati effetti rilevanti dovuti all'*elasticità* delle soluzioni di PAA, ma non si esclude che il loro effetto possa diventare importante per gocce di volume maggiore.

Per raggiungere una migliore comprensione del moto di gocce viscoso, è fondamentale continuare gli studi che utilizzano superfici impregnate di lubrificante, provando a variare parametri diversi dalla viscosità, come per esempio volume delle gocce, microstruttura dei substrati e inclinazione del piano. L'utilizzo delle LIS, che impedisce alla goccia di vedere le imperfezioni del substrato sottostante, può facilitare la realizzazione di modelli numerici. Infatti, gli effetti di *pinning* rendono estremamente complessa la modellizzazione del fenomeno, e sono ad oggi uno dei più grossi ostacoli alla realizzazione di simulazioni affidabili.

Oltre a caratterizzare in modo più approfondito i nuovi fenomeni osservati durante questo lavoro, per

esempio utilizzando diversi oli impregnanti, per rafforzare od indebolire l'ipotesi dei due regimi di dissipazione viscosa, si potrebbe ampliare la loro conoscenza inserendo variabili non trattate in questo lavoro. Alcune possibilità sono l'inserimento di oscillazioni asimmetriche (come onde a *dente di sega*) o la tipologia di fluidi non-Newtoniani non esplorata, ovvero quella *shear thickening*.

La caratterizzazione delle risposte dinamiche delle gocce di liquidi non-Newtoniani alle sollecitazioni, soprattutto con l'utilizzo di LIS, è ancora un argomento poco esplorato, ma di fondamentale importanza in quanto la maggior parte dei fluidi biologici è di questo tipo (sangue, plasma, saliva, liquido sinoviale...) per cui un loro studio approfondito potrebbe portare alla realizzazione di dispositivi microfluidici biomedicali o di utilizzo industriale.

Appendice

Lo *shaker* utilizzato in questa tesi è caratterizzato da una forzante massima, pari a 8.9 N, pilotata da un segnale in tensione di ampiezza V_g . Poiché la forzante dipende da ampiezza e frequenza dell'oscillazione come:

$$F \propto A f^2$$

dove F è la forzante, A l'ampiezza e f la frequenza, una volta raggiunto il valore massimo della forzante, l'ampiezza deve inevitabilmente diminuire all'aumentare della frequenza, con un andamento del tipo:

$$A(f) \propto \frac{V_g}{f^2}$$

A causa di questa dipendenza, è impossibile effettuare scansioni in frequenza ad ampiezza costante od ottenere oscillazioni di ampiezza elevata al crescere delle frequenze, come si è fatto per la creazione dei diagrammi di fase. Per superare questa limitazione si è ricorsi ad un sistema sviluppato dal Servizio Tecnico del LaFSI per uno studio precedente condotto da L. Bonato [71]

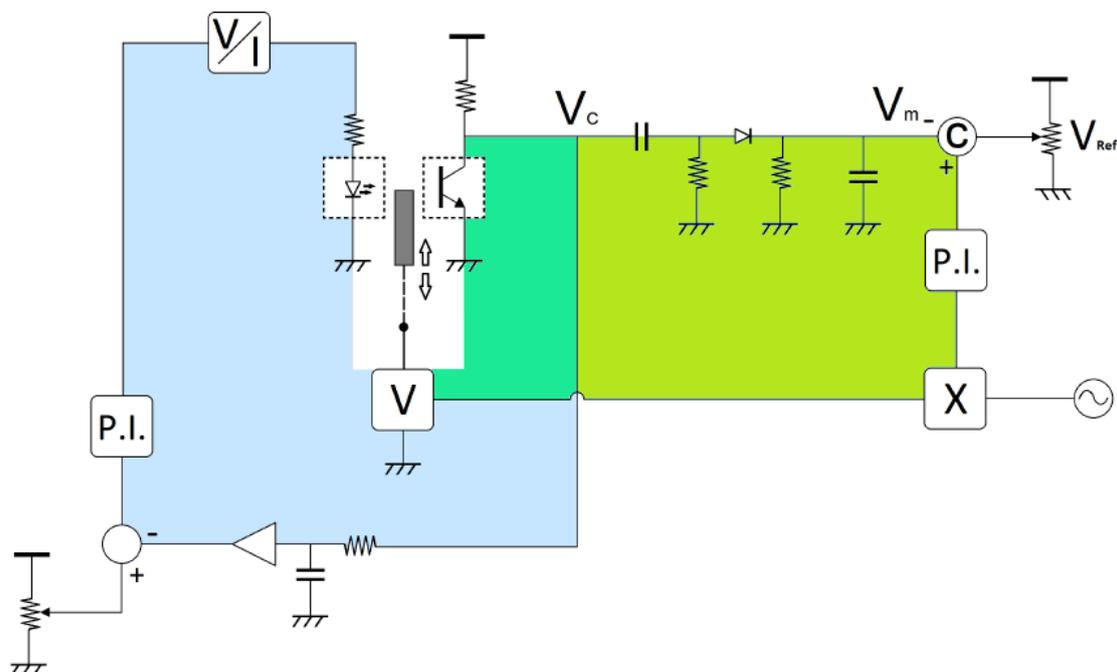


Figura 5.1: Circuito del sistema di feedback, inserito per poter lavorare ad ampiezza di oscillazione costante.

Il circuito di fig. 5.1, una volta inserito tra il generatore di funzioni e l'amplificatore, permette di regolare l'ampiezza alla quale oscilla l'agitatore e di mantenerla costante al variare della frequenza. Esso è formato da due *circuiti di feedback*, uno in DC per stabilizzare il sensore d'ampiezza (regione azzurra

di fig. 5.1) ed un altro in AC per compensare la l'eventuale diminuzione dell'ampiezza dell'oscillazione (area verde). Il segnale di feedback in AC è fornito da un fotodetector ad infrarossi con un fototransistor come output, fissati sul box in PVC solidale al piano di lavoro. Questo dispositivo, composto da un emettitore e sensore IR posti frontalmente sui bracci di una struttura ad U, converte la variazione di intensità luminosa, causata dal passaggio di una banda metallica, fissata sul perno dell'agitatore, tra sensore ed emettitore, in un segnale in corrente. Calibrando opportunamente il sensore, è possibile fare in modo che il segnale in uscita sia nullo, quando il riferimento metallico è a metà dello spazio di lettura del ricevitore. Facendo in modo che questa configurazione corrisponda a quella dello *shaker* a riposo, l'andamento sinusoidale del riferimento si traduce in un output al collettore V_c di tensione sinusoidale.

Il feedback DC serve a ridurre al minimo gli effetti sul segnale dei fattori ambientali, come per esempio la temperatura, a parità di condizioni di illuminazione, in modo che la risposta del fototransistor sia la stessa. Per fare ciò, la tensione V_c viene confrontata con il segnale di riferimento dell'oscillatore a riposo. La differenza tra i due segnali viene elaborata da un regolatore proporzionale integrale (P.I in fig. 5.1), che modifica la corrente di alimentazione del transistor, in modo da mantenere costante la corrente di collettore.

Il feedback AC si sostituisce al generatore di funzioni per compensare la riduzione dell'ampiezza dell'oscillazione, mantenendola costante ad un valore V_{ref} regolabile tramite un potenziometro. La tensione V_c , che segue l'oscillazione della banda metallica e quindi dell'agitatore, viene quindi filtrata con un filtro passa-alto e poi rettificata in un rivelatore di massimo, che genera dalla sinusoide un segnale continuo V_m pari al massimo della sinusoide. Dal confronto di V_m con V_{ref} si produce, utilizzando un secondo regolatore proporzionale integrale, un guadagno variabile al bocco X (fig. 5.1), dipendente dal risultato del confronto. Se l'uscita del comparatore (C) è elevata, allora V_{ref} è maggiore dell'uscita letta dal sensore, e quindi il moltiplicatore X fornisce maggior corrente alla sinusoide in ingresso, amplificandola, fino ad annullare il segnale pilota.

Essendo alimentato da una differenza di tensione di 24 V, il segnale di feedback può saturare. Aumentando la tensione in uscita del generatore di funzione, si può aumentare la banda di funzionamento del feedback, fino a raggiungere il limite del generatore di funzioni. Il raggiungimento di questi limiti definisce il limite dell'apparato strumentale.

Bibliografia

- [1] G. M. Whitesides, “The origins and the future of microfluidics,” *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 368–373, 2006.
- [2] N. T. Nguyen and S. Wereley, *Fundamentals and applications of microfluidics*. Artech House Inc, 2002.
- [3] P. Tabeling and S. Chen, *Introduction to microfluidics*. Oxford University Press, 2006.
- [4] E. Primiceri, M. S. Chiriaco, R. Rinaldi, and G. Maruccio, “Cell chips as new tools for cell biology—results, perspectives and opportunities,” *Lab on a Chip*, vol. 13, no. 19, pp. 3789–3802, 2013.
- [5] R. T. Kelly, *Advances in Microfluidics*. InTech, 2012.
- [6] S. Varagnolo, G. Mistura, M. Pierno, and M. Sbragaglia, “Sliding droplets of Xanthan solutions: A joint experimental and numerical study,” *European Physical Journal E*, vol. 38, no. 11, pp. 1–8, 2015.
- [7] P. Sartori, *Transizioni morfologiche di gocce su domini rettangolari*. Tesi di laurea magistrale in fisica, Università degli studi di Padova, 2013.
- [8] P. Yager, T. Edwards, E. Fu, K. Helton, K. Nelson, M. R. Tam, and B. H. Weigl, “Microfluidic diagnostic technologies for global public health,” *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 412–418, 2006.
- [9] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux, and A. Manz, “Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology,” *Analytical chemistry*, vol. 74, no. 12, pp. 2623–2636, 2002.
- [10] R. B. Fair, *Digital microfluidics: Is a true lab-on-a-chip possible?*, vol. 3. 2007.
- [11] D. Ferraro, *Microdevices, Microdroplets: fabrication of Studies, for interfacial phenomena*. Tesi di dottorato, Università degli studi di Padova, 2011.
- [12] S. Bashir, X. C. I. Solvas, M. Bashir, J. M. Rees, and W. B. J. Zimmerman, “Dynamic wetting in microfluidic droplet formation,” *Biochip Journal*, vol. 8, no. 2, pp. 122–128, 2014.
- [13] J. Guzowski, S. Jakiela, P. M. Korczyk, and P. Garstecki, “Custom tailoring multiple droplets one-by-one,” *Lab on a Chip*, vol. 13, no. 22, pp. 4308–4311, 2013.
- [14] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, R. Lipowsky, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, “Liquid Morphologies on Structured Surfaces: From Microchannels to Microchips,” *Science*, vol. 283, no. 5398, pp. 46–49, 1999.

- [15] R. Seemann, M. Brinkmann, E. J. Kramer, F. F. Lange, and R. Lipowsky, “Wetting morphologies at microstructured surfaces,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 6, pp. 1848–1852, 2005.
- [16] D. Ferraro, C. Semperebon, T. Tóth, E. Locatelli, M. Pierno, G. Mistura, and M. Brinkmann, “Morphological transitions of droplets wetting rectangular domains,” *Langmuir*, vol. 28, no. 39, pp. 13919–13923, 2012.
- [17] F. Mugele and J. C. Baret, “Electrowetting: From basics to applications,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 17, no. 28, 2005.
- [18] M. G. Pollack, A. D. Shenderov, and R. B. Fair, “Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics,” *Lab on a Chip*, vol. 2, no. 2, pp. 96–101, 2002.
- [19] N. T. Nguyen, “Micro-magnetofluidics: Interactions between magnetism and fluid flow on the microscale,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 12, no. 1-4, pp. 1–16, 2012.
- [20] X. Noblin, R. Kofman, and F. Celestini, “Ratchetlike motion of a shaken drop,” *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 19, pp. 1–4, 2009.
- [21] S. Mettu and M. K. Chaudhury, “Motion of liquid drops on surfaces induced by asymmetric vibration: Role of contact angle hysteresis,” *Langmuir*, vol. 27, no. 16, pp. 10327–10333, 2011.
- [22] P. Brunet, J. Eggers, and R. D. Deegan, “Vibration-induced climbing of drops,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 14, pp. 3–6, 2007.
- [23] T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, and J. Aizenberg, “Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity,” *Nature*, vol. 477, no. 7365, pp. 443–447, 2011.
- [24] B. R. Solomon, S. B. Subramanyam, T. A. Farnham, K. S. Khalil, S. Anand, and K. K. Varanasi, “Lubricant-Impregnated Surfaces,” in *Non-wettable Surfaces: Theory, Preparation and Applications*, p. 285, 2017.
- [25] A. K. Epstein, T.-S. Wong, R. A. Belisle, E. M. Boggs, and J. Aizenberg, “Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, no. 33, pp. 13182–13187, 2012.
- [26] P. Kim, T.-s. Wong, J. Alvarenga, M. J. Kreder, W. E. Adorno-martinez, and K. I. M. E. T. Al, “Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance,” no. 8, pp. 6569–6577, 2012.
- [27] G. Mistura and M. Pierno, “Drop mobility on chemically heterogeneous and lubricant-impregnated surfaces,” *Advances in Physics: X*, vol. 2, no. 3, pp. 591–607, 2017.
- [28] J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and K. K. Varanasi, “Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 6, pp. 1772–1780, 2013.
- [29] A. Keiser, L. Keiser, C. Clanet, and D. Quéré, “Drop friction on liquid-infused materials,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 39, pp. 6981–6987, 2017.

- [30] P. Sartori, D. Quagliati, S. Varagnolo, M. Pierno, G. Mistura, F. Magaletti, and C. M. Casciola, “Drop motion induced by vertical vibrations,” *New Journal of Physics*, vol. 17, no. 11, p. 113017, 2015.
- [31] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. 1999.
- [32] R. P. Chhabra, *Bubbles, Drops and Particles in Non-Newtonian Fluids*. Taylor & Francis Group, 2007.
- [33] C. R.P, *Non-newtonian fluids: an introduction*. lecture for SERC School-cum-Symposium on Rheology of Complex Fluids, Indian Institute of Technology Madras, 2010.
- [34] D. A. Siginer, D. D. Kee, and C. R.P., *Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids*. Elsevier Science, 1999.
- [35] F. Irgens, *Rheology and Non-Newtonian Fluids*. Springer International, 2014.
- [36] S. Varagnolo, D. Filippi, G. Mistura, M. Pierno, and M. Sbragaglia, “Stretching of viscoelastic drops in steady sliding,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 17, pp. 3116–3124, 2017.
- [37] John M. Dealy and R. G. Larson., *Structure and Rheology of Molten Polymers*. 2006.
- [38] K. Koch and W. Barthlott, “Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 367, no. 1893, pp. 1487–1509, 2009.
- [39] H. F. Bohn and W. Federle, “Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 101, no. 39, pp. 14138–14143, 2004.
- [40] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet, “Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries,” *Physics of Fluids*, vol. 19, no. 12, 2007.
- [41] S. Anand, A. T. Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith, and K. K. Varanasi, “Enhanced Condensation on Lubricant- Impregnated Nanotextured Surfaces,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 10122–10129, 2012.
- [42] S. Anand, K. Rykaczewski, S. B. Subramanyam, D. Beysens, and K. K. Varanasi, “How droplets nucleate and grow on liquids and liquid impregnated surfaces,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 1, pp. 69–80, 2015.
- [43] H. Bisch, C and Lasek, A and Rodot, “Comportement hydrodynamique de volumes liquides spheriques semi-libres en apesanteur simulee,” *J. Mec. Theor. Appl*, vol. 1, pp. 165–184, 1982.
- [44] M. Strani and F. Sabetta, “Free-Vibrations of a Drop in Partial Contact with a Solid Support,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 141, no. Apr, pp. 233–247, 1984.
- [45] P. Brunet, J. Eggers, and R. D. Deegan, “Motion of a drop driven by substrate vibrations,” *European Physical Journal: Special Topics*, vol. 166, no. 1, pp. 11–14, 2009.
- [46] X. Noblin, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart, “Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations,” *European Physical Journal E*, vol. 14, no. 4, pp. 395–404, 2004.

- [47] X. Noblin, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart, “Vibrations of sessile drops,” *European Physical Journal: Special Topics*, vol. 166, no. 1, pp. 7–10, 2009.
- [48] J. S. Sharp, D. J. Farmer, and J. Kelly, “Contact angle dependence of the resonant frequency of sessile water droplets,” *Langmuir*, vol. 27, no. 15, pp. 9367–9371, 2011.
- [49] J. S. Sharp, “Resonant properties of sessile droplets; Contact angle dependence of the resonant frequency and width in glycerol/water mixtures,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 2, pp. 399–407, 2012.
- [50] R. H. Temperton and J. S. Sharp, “Vibrational modes of elongated sessile liquid droplets,” *Langmuir*, vol. 29, no. 15, pp. 4737–4742, 2013.
- [51] F. Celestini and R. Kofman, “Vibration of submillimeter-size supported droplets,” *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 73, no. 4, pp. 1–6, 2006.
- [52] S. Daniel, M. K. Chaudhury, and P. G. De Gennes, “Vibration-actuated drop motion on surfaces for batch microfluidic processes,” *Langmuir*, vol. 21, no. 9, pp. 4240–4248, 2005.
- [53] S. Daniel, S. Sircar, J. Gliem, and M. K. Chaudhury, “Ratcheting motion of liquid drops on gradient surfaces,” *Langmuir*, vol. 20, no. 10, pp. 4085–4092, 2004.
- [54] S. Varagnolo, *Sliding of droplets on chemically patterned surfaces*. Tesi di laurea magistrale in fisica, Università degli studi di Padova, 2012.
- [55] K. John and U. Thiele, “Self-ratcheting stokes drops driven by oblique vibrations,” *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 10, pp. 1–4, 2010.
- [56] D. Stefani, *Moto di una goccia indotto da vibrazioni del substrato*. Tesi di laurea in fisica, Università degli studi di Padova, 2012.
- [57] N. Galvanetto, *Studio preliminare del moto di una goccia indotto da vibrazioni del substrato*. Tesi di laurea in fisica, Università degli studi di Padova, 2012.
- [58] D. Quagliati, *Controllo del moto di una goccia indotto da vibrazioni*. Tesi di laurea magistrale in fisica, Università degli studi di Padova, 2013.
- [59] G. Cogo, *Moto di gocce di liquidi non-newtoniani indotto da vibrazioni verticali*. Tesi di laurea magistrale in fisica, Università degli studi di Padova, 2016.
- [60] E. S. Benilov, “Thin three-dimensional drops on a slowly oscillating substrate,” *Physical Review E*, vol. 84, no. 6, p. 66301, 2011.
- [61] U. Thiele and K. John, “Transport of free surface liquid films and drops by external ratchets and self-ratcheting mechanisms,” *Chemical Physics*, vol. 375, no. 2-3, pp. 578–586, 2010.
- [62] L. E. Scriven, “Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating,” *Better Ceramics Through Chemistry III*, vol. 121, pp. 717–729, 1988.
- [63] J. Seiwert, C. Clanet, and D. Quéré, “Coating of a textured solid,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 669, pp. 55–63, 2011.
- [64] Microchem, “SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist PROCESSING GUIDELINES FOR: SU-8 2000.5, SU-8 2002, SU-8 2005, SU-8 2007, SU-8 2010 and SU-8 2015,” *Revue*, 2000.

-
- [65] Microchem, “SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist PROCESSING GUIDELINES FOR: SU-8 2000.5, SU-8 2002, SU-8 2005, SU-8 2007, SU-8 2010 and SU-8 2015,” *Revue*, 2000.
- [66] Dow, “Density of Glycerine-Water Solutions,” *Edge*, p. 99800.
- [67] M. L. Sheely, “Glycerol Viscosity Tables,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 24, no. 9, pp. 1060–1064, 1932.
- [68] F. Boulogne, L. Pauchard, and F. Giorgiutti-Dauphiné, “Instability and morphology of polymer solutions coating a fibre,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 704, no. July, pp. 232–250, 2012.
- [69] S. Rafai, D. Bonn, and A. Boudaoud, “Spreading of non-Newtonian fluids on hydrophilic surfaces,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 513, pp. 77–85, 2004.
- [70] E. Chiarello, *Analisi gocce 2010: Manuale utente*. 2010.
- [71] L. Bonato, *Transizioni Morfologiche di Gocce Confinare Indotte da Vibrazioni*. Tesi di laurea magistrale in fisica, Università degli studi di Padova, 2015.

Ringraziamenti

Essendo ormai giunto alla fine di questo percorso, vorrei ritagliare quest'ultima pagina per ringraziare chi mi ha supportato in questi anni.

Vorrei innanzitutto ringraziare il gruppo LaFSI, cominciando dal mio relatore, Prof. Giampaolo Mistura, per la disponibilità e per l'interesse mostrato nel mio lavoro e nel mio futuro post-laurea. Vorrei ringraziarlo inoltre per essere riuscito a creare un gruppo come quello del LaFSI, in cui mi sono sentito veramente a casa.

Ringrazio anche il Prof. Matteo Pierno, diventato per me una sorta di manager e senza il quale, probabilmente, non sarei nemmeno stato preso in considerazione a Varsavia.

Un ringraziamento speciale va anche a Paolo Sartori e Davide Ferraro, che sono stati per me dei riferimenti costanti durante la tesi, mostrandosi sempre pronti a mollare tutto per discutere la strada da intraprendere per continuare il lavoro.

Un grazie a Daniele Filippi e Carlo Rigoni, che mi hanno dato una mano in molte occasioni, pur non essendo incaricati di farlo, facendomi capire cosa significhi essere un gruppo.

Non posso dimenticare di ringraziare Giorgio Delfitto "El zio" per essere sempre riuscito a strapparmi un sorriso e per i LaFSI PARTY organizzati, Enrico Chiarello, che in realtà ha sempre la battuta pronta, e Giacomo Cogo, per il materiale fornito, che mi ha permesso di concludere la tesi.

Grazie a tutti, in questi sei mesi più uno ho imparato davvero molto, sia dal punto di vista professionale, sia da quello umano.

Ringrazio i miei coinquilini, storici e nuovi, e i miei amici "nerd", senza i quali questi cinque anni sarebbero stati terribilmente noiosi. Colgo l'occasione per ringraziare gli avversari del Team Moretti, grazie per le ventiquattro birre.

E un grazie molto sentito a Marianna, da cui ho imparato più cose su me stesso in questi due anni, di quante ne abbia imparate nei restanti ventidue anni di vita. Grazie, davvero tanto.

L'ultimo ringraziamento, il più grande, va ai miei genitori, che mi hanno sempre supportato in (quasi) tutto quello che ho fatto. A mia mamma, per i consigli di vita e per spronarmi (ogni tanto con qualche pressione di troppo) a dare sempre qualcosa in più, e a mio papà, per riuscire sempre a farmi vedere le cose da un nuovo punto di vista.