

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

SCUOLA POLITECNICA

DIME

**Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Energetica,
Gestionale e dei Trasporti**



**TESI DI LAUREA
IN
INGEGNERIA MECCANICA**

**Analisi chimico-fisica di una superficie LIS a confronto
con superficie SHS utilizzando metodo di urto dinamico**

***Physico-chemical analysis of a LIS surface compared
with a SHS surface using the dynamic impact method***

Relatore:

Prof. Ing. Alberto Lagazzo

Correlatore:

Chiar.^{mo} Prof. Ing. Alessandro Bottaro

Allievo:

Michele Cirio

Settembre 2021

Ringraziamenti

Per primi vorrei ringraziare il professor Alberto Lagazzo per la disponibilità e l'amicizia accordatami in questo percorso e il professor Alessandro Bottaro per la fiducia che ha riposto nel mio lavoro nel corso dei mesi.

Grazie alla mia famiglia che nonostante le difficoltà non ha mai smesso di credere in me e a sostenere i miei sogni e i miei obiettivi. In particolare, grazie Albi per sopportarmi e supportarmi nonostante la convivenza non sia sempre in discesa.

Un ringraziamento alla mia fidanzata Arianna che ha creduto in me quando non riuscivo a farlo neanche io.

Grazie a Giulio perché, da vero ingegnere, tra il dire e il fare è stato una delle poche persone che ha applicato la seconda opzione.

Abstract

Scopo del seguente lavoro è caratterizzare superfici che sviluppano superidrofobicità attraverso diverse funzionalità. Le superfici oggetto di studio sono le SHS (super hydrophobic surfaces) che sviluppano idrofobicità attraverso uno strato di aria tra acqua e solido e le superfici LIS (lubricant impregnated surfaces) che invece utilizzano un lubrificante idrofobo intrappolato nel solido appositamente strutturato. La caratterizzazione avviene attraverso uno studio dinamico di caduta di gocce sulle superfici da esaminare. Con opportuni studi analitici si giunge a costruire grafici che descrivono il comportamento osservato sperimentalmente e a definire due parametri, rigidità e smorzamento, che caratterizzano l'interazione tra superficie e acqua. Questo metodo può essere impiegato per la caratterizzazione anche di altre tipologie di superfici.

SOMMARIO

1	Stato dell'arte.....	6
1.1	SHS (Super Hydrophobic Surfaces) in natura.....	6
1.2	SHS artificiali.....	12
1.3	LIS (Lubricant-Impregnated Surfaces).....	13
1.4	Teoria Bouncing.....	16
2	Parte sperimentale	18
2.1	Preparazione set-up creazione e caduta di goccia	18
2.1.1	Pompa distribuzione acqua	18
2.1.2	Aghi in Teflon	19
2.1.3	Sistema di vibrazione dell'ago	20
2.1.4	Fotocamera	21
2.1.5	Assemblaggio componenti	22
2.2	Preparazione campioni	24
2.2.1	Riferimento non trattato.....	24
2.2.2	Vernici commerciali anti fouling	24
2.2.3	Trattamenti superidrofobizzanti.....	24
2.2.4	Trattamenti LIS.....	25
2.3	Metodi di analisi	27
2.3.1	Analisi morfologica, microscopio ottico.....	27
2.3.2	Metodo Bouncing.....	27
3	Risultati e discussione	28
3.1	Analisi morfologiche qualitative.....	28
3.1.1	SHS.....	28
3.1.2	LIS.....	30
3.2	Analisi del rimbalzo	33
3.2.1	Analisi fotografica del rimbalzo (SHS e LIS).....	33
3.2.2	Spreading speed	37
3.2.3	Analisi grafica SHS.....	39
3.3	Analisi analitica	42
3.3.1	Modello matematico SHS nella fase di volo	42
3.3.2	Modello matematico SHS nella fase di contatto	47
3.3.3	Adeguamento modello per LIS e altre superfici senza rimbalzo.....	52

4	Conclusioni.....	58
5	Bibliografia.....	60

1 STATO DELL'ARTE

1.1 SHS (SUPER HYDROPHOBIC SURFACES) IN NATURA

Le proprietà dei materiali super idrofobici sono state esaminate alla luce del loro possibile uso per la riduzione di attrito in una moltitudine di applicazioni.

Questo fenomeno è stato osservato in natura e poi studiato al fine di poter produrre artificialmente una superficie con le stesse caratteristiche.

Le superfici super idrofobiche (SHS di seguito) hanno ricevuto un'enorme attenzione negli ultimi anni per la grande varietà di applicazioni in cui potrebbero essere utilizzate in modo redditizio, applicazioni che vanno dall'*anti-wetting* all'*anti-icing*, dal *self-cleaning* all'*anti-corrosion*.

Per quanto riguarda l'idrorepellenza naturale, un esempio noto da tempo è costituito dalle piume degli uccelli. Già nel 1944, Cassie e Baxter[1] affermano:

“di solito si dà per scontato che l'uccello utilizzi per le piume un olio o un rivestimento simile con angoli di contatto maggiori di quelli noti all'uomo. L'uccello, infatti, trae la sua idrorepellenza dalla struttura delle sue piume.”

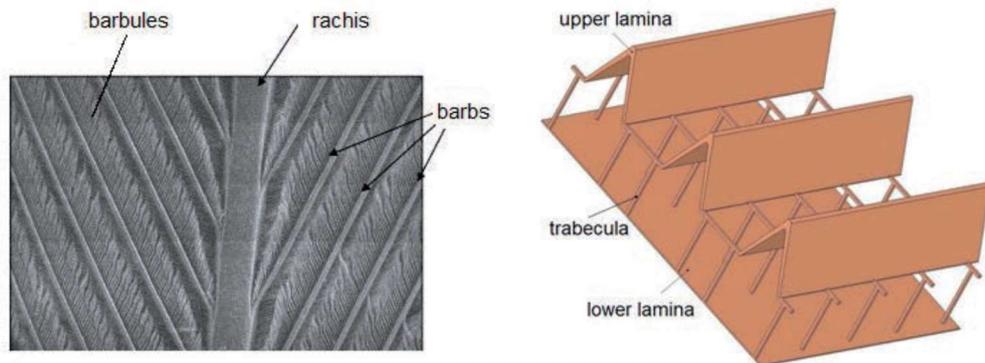


Figura 1_ piume: (sx) immagine SEM del centro della piuma; (dx) schema della struttura dell'ala della farfalla

Dopo aver descritto come sono fatte le piume, ciascuna con un rachide di cheratina, punte e minuscole barbule, queste ultime agganciate l'una all'altra per formare una rete di fibre (Figura 1, sx), Cassie e Baxter concludono che:

“I tentativi dell'uomo di realizzare indumenti con l'idrorepellenza di un'anatra dovrebbero essere diretti al perfezionamento di una struttura di tessuto appropriata piuttosto che, come attualmente avviene, alla ricerca di un agente idrorepellente migliorato.”

Oggi si ritiene che sia la struttura a due scale della piuma a renderla eccezionalmente impermeabile, con l'aria intrappolata sotto la rete di punte e barbule.[2]

Il fascino dell'uomo per la superidrofobicità iniziò probabilmente nel 1997 con il lavoro di Barthlott & Neinhuis [3] sulla foglia di loto (*Nelumbo nucifera*). Da allora, il numero di articoli scientifici sull'effetto loto è cresciuto in modo esponenziale e non c'è ancora alcun segno di una prossima saturazione. Come mostrato in Figura 2 (sx) la superficie della foglia di loto ha una struttura a due scale: le cellule epidermiche papillose hanno dimensioni caratteristiche vicine a 10 μm , e i cristalloidi di cera epicuticolare simili a capelli che si trovano sopra le cellule epidermiche sono lunghi circa 100 nm. La struttura superficiale gerarchica a due livelli è responsabile della notevole stabilità dello stato Cassie-Baxter per la foglia di loto anche in condizioni ambientali difficili [4]–[6]. Un'altra pianta che ha ricevuto recentemente attenzione è la felce acquatica *Salvinia molesta* [7]. La superficie della foglia di questa pianta ha un denso rivestimento di peli elastici a forma di frullino e rivestiti con cristalli di cera nanoscopici di natura idrofobica (Figura 2 (dx)). Le cellule terminali di ciascun capello sono prive dei cristalli, rendendo la superficie localmente idrofila (su una porzione di circa il 2% dell'intera superficie fogliare). Queste piccole superfici idrofile uniformemente distribuite sono in grado di fissare e stabilizzare l'interfaccia aria-acqua, prevenendo la perdita di aria per alcune settimane anche in condizioni di flusso turbolento.

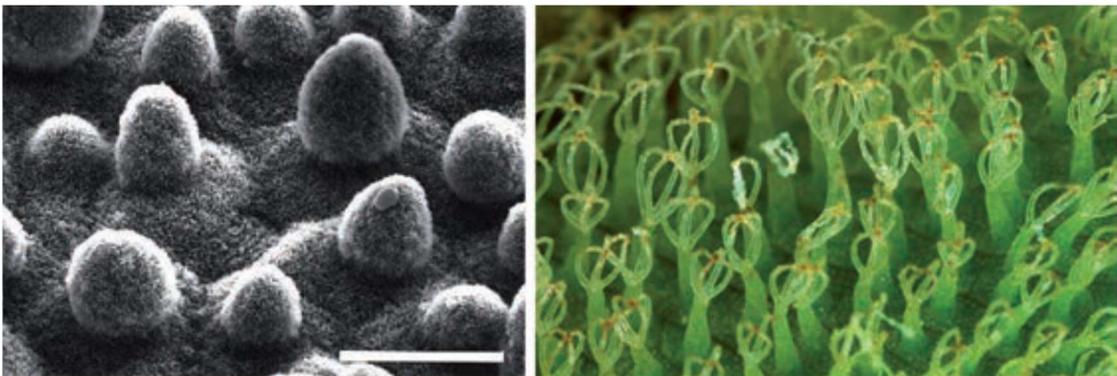


Figura 2_ foglie: (sx) immagine SEM di una foglia di loto; (dx) la superficie della *salvinia molesta*

Interessanti abilità SH sono state riscontrate anche tra gli insetti. La superficie delle gambe del *Water Strider Gerris Remigis* [8], [9] mostra una micro e nano-struttura gerarchica, con setole aghiformi orientate longitudinalmente, di lunghezza intorno ai 100 μm e diametro compreso tra alcune centinaia di nanometri e 3 μm ; ogni setola ha elaborate scanalature su nanoscala. L'azione delle setole è quella di permettere all'insetto di stare in piedi senza fatica e di manovrare velocemente sull'acqua.

Un altro insetto che ha mostrato proprietà notevoli è la *Natonecta Glauca*. Ditsche-Kuru et al. [10] hanno analizzato diverse parti del corpo di questo insetto acquatico peloso, per dedurre che la struttura gerarchica formata da setole (di lunghezza intorno a 90 μm) e minuscole microtrichia dense (di lunghezza prossima a 2 μm) sul lato superiore delle elitre conferisce enormi vantaggi in termini di persistenza del film d'aria a lungo termine (dopo 130 giorni sott'acqua il film d'aria è stato solo leggermente alterato), sia in condizioni idrostatiche che idrodinamiche.

Una struttura gerarchica a due scale appare anche sulle ali di farfalle e falene. Hanno ali ricoperte da milioni di minuscole scaglie (simili a tegole parzialmente sovrapposte su un tetto) di dimensioni caratteristiche intorno ai 100 μm . Le scaglie

sono realizzate in chitina, un materiale idrofobo con angolo di contatto α prossimo a 100° . Ciascuna scaglia è composta da una superficie permeabile all'aria simile a una nervatura, come illustrato in Figura 1 (dx).

Analizzando diverse specie di farfalle comuni tramite microscopia elettronica a scansione e un sistema di misurazione video dell'angolo di contatto ottico, Fang et al.[11] hanno dimostrato che si ottiene la superidrofobicità (gli angoli di contatto apparenti aumentano fino al 40% rispetto al valore di base della chitina) per via della natura gerarchica della struttura alare.

In conclusione, le superfici biologiche non sono mai lisce, ma ricoperte da peli, filamenti, squame, aghi, ciglia, gerarchicamente strutturate che svolgono svariate funzioni. Tali appendici hanno spesso interazioni solo locali con il fluido che scorre sopra o intorno ad esse, per cui l'effetto prodotto è circoscritto su distanze che possono essere piuttosto piccole.

Nonostante queste indicazioni biomimetiche, l'uomo insiste nel concepire dispositivi e macchine che siano spesso il più possibile rigidi e lisci.

Per quanto riguarda la superidrofobicità prodotta artificialmente, essa può essere raggiunta strutturando un materiale a bassa energia superficiale in modo da minimizzare le interazioni solido-liquido. L'aspetto cruciale che deve essere considerato è quello del mantenimento di uno strato di gas inframezzato tra la parete (caratterizzata da asperità superficiali) e il liquido, attraverso l'uso di una micro- e nano-strutturazione della superficie solida, di modo che il liquido possa scorrere sulla parete con conseguente riduzione dell'attrito. Lo scorrimento del liquido sullo strato di aria è quantificato da una lunghezza di scorrimento λ (slip length), misurato in μm , che è definito come la distanza fittizia al di sotto della superficie di riferimento, dove la velocità dello strato liquido si annulla (Figura 3); si recupera la classica condizione di non scivolamento (no-slip) per $\lambda=0$ e si trova lo scorrimento perfetto per $\lambda \rightarrow \infty$.

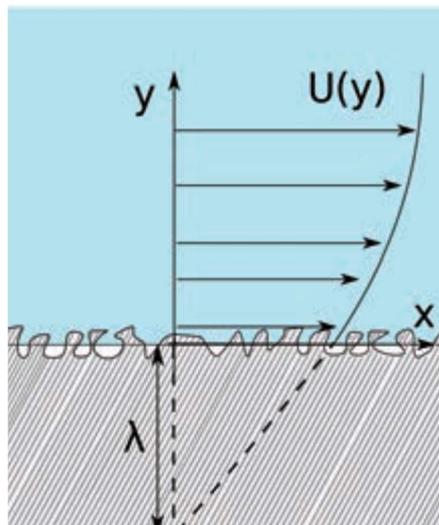


Figura 3_ schema della lunghezza di scorrimento lambda

Un utile parametro per definire e classificare la qualità delle SHS che viene definito sulla base delle condizioni statiche è l'angolo di contatto; la Figura 4 mostra due gocce d'acqua che sono state depositate delicatamente su due superfici di alluminio identiche, la seconda delle quali è stata trattata con un rivestimento SH. La

differenza è notevole, compreso il fatto che l'alluminio del secondo caso non è più perfettamente liscio, circostanza che si può rilevare osservando che nella foto di destra l'alluminio non risulta lucido come nella foto di sinistra.

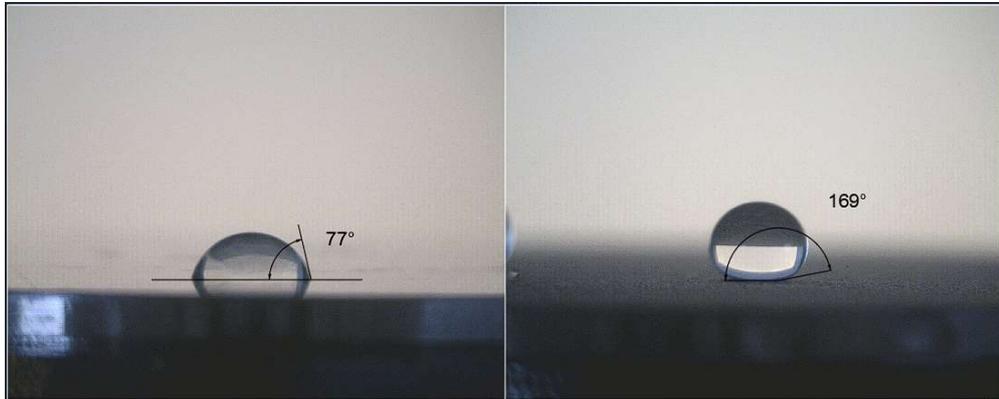


Figura 4_ angoli di contatto su superfici in acciaio prima (sx) e dopo (dx) trattamento superidrofobicizzante

L'angolo di contatto statico α mostrato sulla linea di contatto dipende unicamente dalle caratteristiche dei tre materiali coinvolti, cioè il gas, il liquido e il solido, riflettendo la natura delle interazioni sulle diverse superfici che si intersecano alla linea di contatto. È utile introdurre una quantità, γ_{AB} , chiamata energia superficiale, che rappresenta il lavoro per unità di area richiesto per aumentare l'area superficiale della sostanza A a contatto con la sostanza B. L'energia superficiale di un materiale deriva dal potenziale di legame insoddisfatto delle molecole della sua superficie: maggiore è l'energia superficiale di un solido, maggiore è la sua capacità di legarsi con altri materiali. Il grado di bagnabilità di un solido con l'acqua deriva da un equilibrio tra forze adesive (cioè interazioni solido-liquido) e forze coesive all'interno del liquido. L'acqua ha una forte attrazione per sé stessa (forti forze coesive) e la bagnabilità è quindi determinata dall'energia interfacciale del solido. Le molecole di materiali come i fluoropolimeri sono tenute insieme da forze deboli; tali materiali hanno bassa energia superficiale e bassa bagnabilità. Al contrario, metalli, vetro e materiali ceramici hanno un'elevata energia superficiale, a causa dei forti legami chimici, e quindi un'elevata bagnabilità.

Con riferimento alla Figura 5 si ottiene un equilibrio statico di forze sulla linea di contatto solido-gas-liquido nel piano del confine solido, inizialmente proposto da Young [12] per una superficie solida perfettamente liscia, planare e chimicamente omogenea:

$$A = \gamma_{SG} - \gamma_{LS} = \gamma_{GL} \cos \alpha \quad (1)$$

con A la tensione di adesione e i pedici L, G e S che indicano, rispettivamente, la fase liquida, gassosa e solida. Un valore di α compreso tra 0° e 90° (elevata bagnabilità) significa che il liquido è fortemente attratto dal solido, che viene così chiamato idrofilo; quando α supera i 90° (bassa bagnabilità) la superficie si dice idrofobica. Quando l'angolo di contatto apparente supera 150° la superficie è detta super idrofobica. La semplice equazione (1) di cui sopra è, tuttavia, di scarsa utilità pratica poiché è molto difficile misurare direttamente γ_{LS} o γ_{SG} ; viceversa, γ_{GL} è

facilmente misurabile ed è indicato semplicemente con γ . Un'ulteriore limitazione dell'equazione di Young sta nel fatto che, quando la goccia è micro o nanometrica, α dipende anche dalla dimensione della goccia.

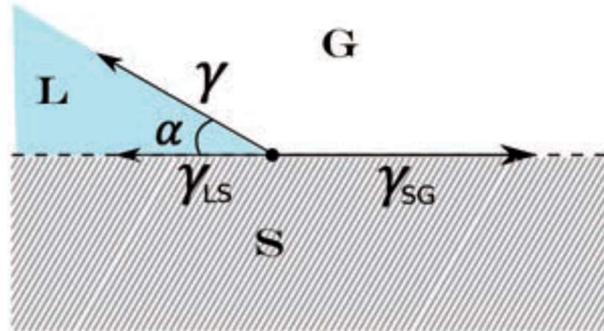


Figura 5_ bilanciamento forze statiche nel punto triplo

Un materiale con bassa energia superficiale è la prima condizione per la superidrofobicità.

La seconda condizione si basa sulla rugosità o strutturazione superficiale prodotta dai processi di fabbricazione e rivestimento.

Wenzel [13] è stato il primo a studiare le caratteristiche di bagnabilità dei materiali grezzi, concentrandosi sui tessuti lavorati a maglia da rendere impermeabili.

Ha sostenuto che, per il caso di un solido reale (ruvido), A nell'equazione (1) deve essere sostituita da una tensione di adesione effettiva data dal prodotto di A con un fattore di rugosità r , che esprime il rapporto tra superficie effettiva dell'interfaccia con la sua proiezione planare, cioè:

$$rA = \gamma \cos \alpha_w \quad (2)$$

con $r \geq 1$. Considerando che A dipende unicamente dalla composizione chimica delle tre fasi contigue, la tensione di adesione effettiva rA varia ampiamente con la morfologia microscopica del solido (rA è il valore tipicamente misurato sperimentalmente). Secondo questo modello semplificato, l'angolo di contatto di equilibrio nello stato di Wenzel, α_w , è dato da:

$$\cos \alpha_w = r \cos \alpha \quad (3)$$

la presenza del parametro r indica che la rugosità rafforza l'idrofobicità (oltre che l'idrofilia) rispetto ad una superficie liscia.

Le discussioni sull'applicabilità e sui limiti del modello Wenzel sono fornite da Wolansky & Marmur [14] e Gao & McCarthy[15], con particolare riferimento all'eventuale vincolo della linea di contatto lungo difetti sulla superficie e all'effetto delle proprietà chimiche e geometriche dell'area interfacciale contenuta all'interno del perimetro di contatto.

Nonostante le critiche, la soluzione di Wenzel rappresenta uno schema utile per superfici uniformemente ruvide e per gocce molto più grandi della scala di lunghezza delle eterogeneità superficiali.

Se l'aria è intrappolata nelle asperità, in modo che l'area di contatto solido-liquido sia ridotta, è possibile ottenere l'ultra o super idrofobicità, con la goccia parzialmente

a contatto con l'aria (questo è noto come stato Cassie-Baxter [1] o *fakir state* [16], [17]). La cattura e il mantenimento di uno strato di gas collegato (o bolle di gas scollegate) tra il solido e il liquido dipende dal modo in cui è strutturata la superficie solida. Cassie e Baxter [1] hanno proposto la seguente equazione per descrivere l'angolo di contatto α_F nel *fakir state*:

$$\cos \alpha_F = f_1 \cos \alpha - f_2 \quad (4)$$

con f_1 l'area totale del solido per unità di area proiettata sotto il liquido e f_2 definito in modo analogo per l'interfaccia aria-liquido. L'equazione di Cassie-Baxter diventa l'equazione di Wenzel (2) quando lo strato d'aria scompare, cioè quando $f_1 \rightarrow r$ e $f_2 \rightarrow 0$, così che $\cos \alpha_F = \cos \alpha_W = r \cos \alpha$. Quando la superficie solida è omogenea e liscia ($r \rightarrow 1$) si arriva correttamente a $\alpha_F = \alpha_W = \alpha$.

Schemi di un liquido che interagisce con un solido con caratteristiche di Wenzel e di Cassie-Baxter sono mostrati in Figura 6, insieme a uno schema qualitativo della situazione che potrebbe verificarsi quando la superficie solida è sia micro sia nanostrutturata. Per superfici semplicemente microstrutturate, lo stato Cassie-Baxter (immagine a sinistra) può subire una transizione di bagnatura con un rapido esaurimento dello strato di gas (o delle bolle di gas), per cui segue la modalità Wenzel (immagine centrale). In condizioni statiche ciò avviene quando la pressione tra liquido e gas supera un valore critico; tale valore è funzione della rugosità, della tensione superficiale γ e dell'angolo di contatto α .

Inoltre, anche per una pressione del liquido inferiore a quella critica, il passaggio allo stato di Wenzel può comunque avvenire, su scale temporali più lunghe, a causa della solubilità dei gas in acqua, delle reazioni chimiche o degli effetti Marangoni (trasferimento di massa lungo un'interfaccia fra due fluidi a causa di un gradiente di tensione superficiale).

Le pareti laterali gerarchicamente nanostrutturate producono angoli di contatto più grandi [4], [18] e rendono lo stato non bagnato energeticamente più stabile [5], [19] in modo che la transizione allo stato di Wenzel sia evitata, o almeno rimandata a valori maggiori della pressione dell'acqua (Figura 6 (dx)).

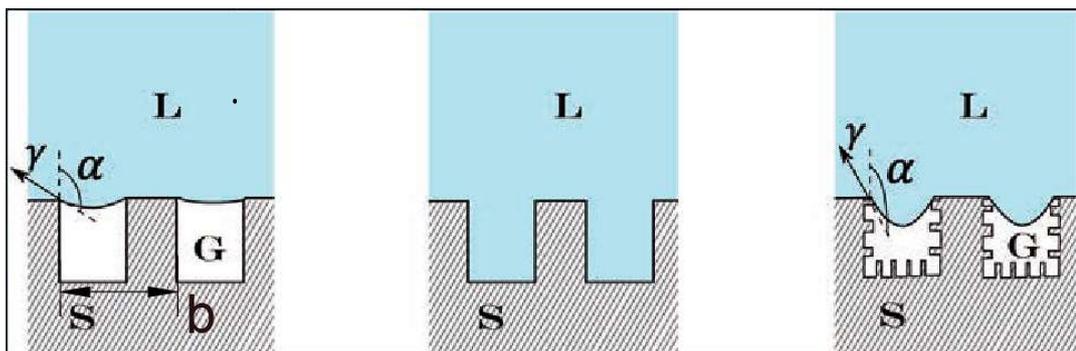


Figura 6_ (sx) effetto Cassie-Baxter per superficie microstrutturata; (centro) effetto Wenzel; (dx) effetto Cassie-Baxter per sup micro e nanostrutturata. con b si indica la distanza entro la quale si ripete il profilo della microstrutturazione.

Quando si cerca di progettare materiali SH efficaci per applicazioni specifiche la problematica è come strutturare al meglio la superficie al fine di ottenere grandi lunghezze di scorrimento (*slip length*) evitando la transizione verso lo stato di

Wenzel. Sfortunatamente, i valori di lunghezza di scorrimento, che dipendono dal parametro b (che rappresenta la lunghezza caratteristica dei profili microstrutturati), e di transizione verso lo stato di Wenzel sono contrastanti, poiché la pressione di collasso ΔP alla quale si verifica la transizione dipende dal parametro γ/b , quindi all'aumentare di un valore decresce l'altro.

1.2 SHS ARTIFICIALI

È stata sviluppata un'ampia varietà di metodi per fabbricare superfici super idrofobiche artificiali, tutti basati sulla combinazione di un materiale a bassa energia superficiale con una morfologia della superficie ruvida. I materiali scelti per la progettazione, lo sviluppo e la produzione di superfici super idrofobiche sono i polimeri: sono versatili, hanno eccellenti proprietà superficiali e possono essere facilmente formati. La delicatezza dei polimeri, che li rende vulnerabili ai danni e all'usura, può essere compensata combinandoli con riempitivi inorganici.

Nel contesto degli esperimenti di laboratorio, le superfici SH sono spesso realizzate utilizzando processi di microfabbricazione sviluppati per l'industria elettronica, che portano a matrici regolari di *microposts* o *microridges*. Ad esempio, i processi fotolitografici sono stati impiegati da Daniello [20], Lee & Kim [21] e Park, Sun & Kim [22]. La produzione su larga scala di superfici SH microfabbricate è, tuttavia, proibitivamente costosa. Allo stesso modo, il costo e la complessità delle tecniche di elettrofilatura [23], [24], insieme alla necessità di una sorgente ad alta tensione e alla bassa velocità di produzione della fibra, limitano l'attrattiva delle fibre elettrofilate.

Un'alternativa a basso costo è la tecnica di one-step molding descritta da Buatier de Mongeot et al. [25], [26] e Hsu & Sigmund [26], con un filtro a membrana come stampo. Nel primo studio, è stata ottenuta una serie disordinata di micro-pilastrini di poli(dimetil)silossano incernierati su un substrato dello stesso materiale. Nel secondo, peli di policarbonato sono stati colati su un substrato di polipropilene. In entrambi i casi sono state ottenute ottime proprietà idrofobiche, legate alla risposta meccanica dei pilastri al contatto con l'interfaccia fluida. Il limite di questo approccio di fusione risiede attualmente nella scarsa resistenza delle strutture fibrose all'abrasione e nella difficoltà di produrre campioni su larga scala, ad esempio per applicazioni navali.

Un'altra alternativa è costituita dalla deposizione a spruzzo, che consente di rivestire rapidamente e in modo conforme grandi aree con una varietà di substrati; Srinivasan et al. [27] descrivono una semplice tecnica di spruzzatura di miscele di poli(metil metacrilato) per fabbricare superfici microtexturizzate, super oleorepellenti con caratteristiche topografiche rientranti, in grado di migliorare la stabilità dello stato Cassie-Baxter. Interessante anche la possibilità di incorporare particelle di aerogel in miscele polimeriche da verniciare o spruzzare direttamente sulla superficie solida [28]. Probabilmente la tecnica più semplice consiste nell'abrasione meccanica diretta della superficie di un materiale a bassa energia superficiale, come proposto da Nilsson, Daniello & Rothstein [29]; i quali hanno utilizzato varie grane di carta vetrata per trattare superfici lisce in politetrafluoroetilene (commercialmente noto come Teflon), misurando gli angoli di contatto e le isteresi degli angoli di contatto per catalogare le superfici ottenute. Questi risultati sono molto promettenti

e forieri di potenziali applicazioni in ragione delle grandi superfici che possono essere trattate facilmente ed a basso costo.

1.3 LIS (LUBRICANT-IMPREGNATED SURFACES)

Le *lubricant-impregnated surfaces* (abbreviate in LIS) sono composte da un lubrificante liquido che è stabilizzato in un solido poroso e strutturato dalle forze capillari [30]–[34]. Le gocce possono mostrare un'elevata mobilità e un'isteresi dell'angolo di contatto (definita come la differenza dell'angolo di contatto misurato al minimo e massimo volume della goccia che non sposta il punto triplo) notevolmente bassa ($<1^\circ$). Molti gruppi di ricerca si sono interessati a questa tecnologia e ne hanno ampliato l'uso a molte applicazioni, tra cui si ricordano *condensation, anti-icing, anti-fouling, fluid mobility e active surfaces*. Il capitolo seguente descrive come ottenere una LIS e discute le sue caratteristiche di base. In ogni applicazione, la progettazione di una superficie impregnata di lubrificante ha criteri particolarmente rilevanti.

Una LIS è composta da un lubrificante liquido che viene stabilizzato in un solido poroso o strutturato da forze capillari. L'interfaccia tra una LIS e un liquido immiscibile che viene a contatto con essa (il fluido di lavoro) dà origine a molte nuove proprietà.

Se il sistema è progettato correttamente, il fluido di lavoro non sposterà il lubrificante. Questo capitolo descrive la termodinamica e la morfologia delle gocce su LIS e in dettaglio come ottenere stabilità e caratteristiche importanti come il mantello di lubrificante (*lubricant cloak*) nel caso in cui il lubrificante ricopra interamente la goccia di fluido di lavoro, o la cresta di lubrificante (*lubricant ridge*) nel caso in cui il lubrificante avvolga la goccia solo nella parte basale.

Mentre, come si è visto nel capitolo precedente, una goccia su una superficie solida forma un'unica linea di contatto trifase tra il liquido, l'aria e il solido, il confine tra una goccia di fluido di lavoro e una superficie impregnata di lubrificante è più complesso. Smith et al. [34] descrive la termodinamica delle gocce su superfici impregnate di lubrificante e mostra che una goccia su una superficie impregnata di lubrificante può presentarsi in uno dei 12 diversi stati termodinamici a seconda delle proprietà della goccia di fluido di lavoro, del lubrificante impregnante, della superficie solida e dell'ambiente circostante (Figura 7).

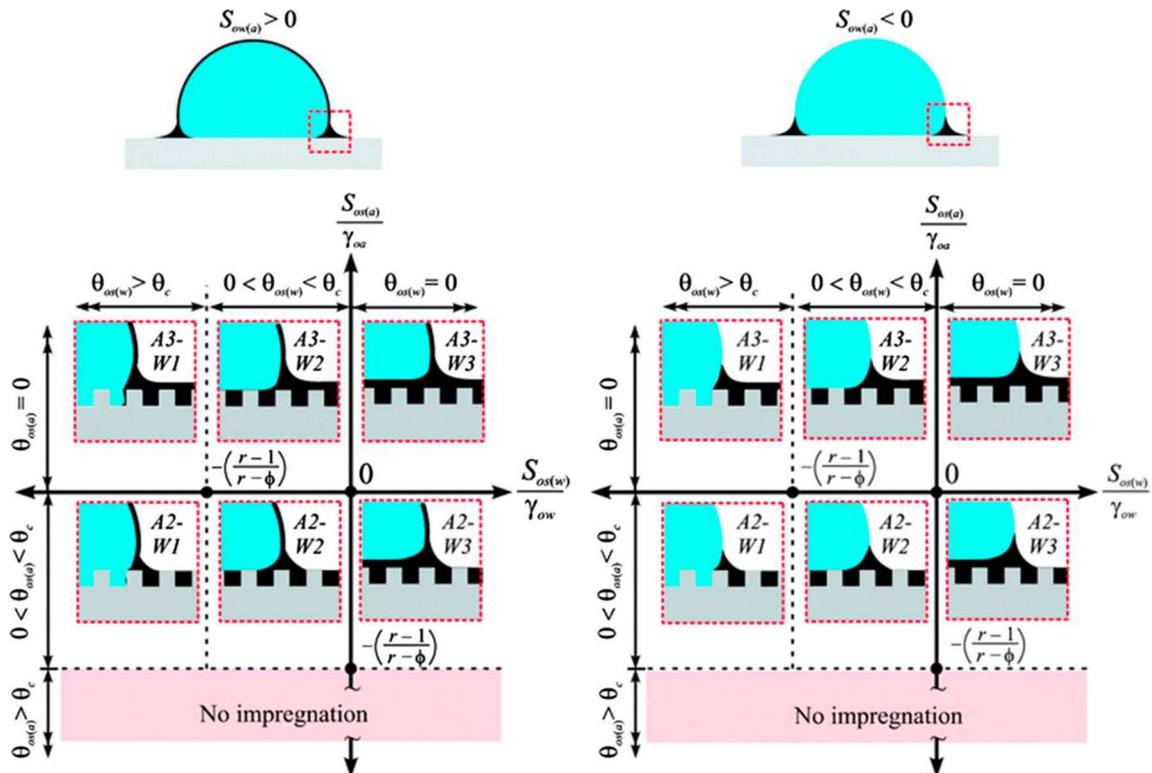


Figura 7_ Possibili stati termodinamici di una goccia d'acqua posta su una LIS. I due schemi mostrano i casi in cui la goccia viene e non viene coperta dal lubrificante. Per ogni caso, ci sono sei stati possibili a seconda di come il lubrificante bagna la texture in presenza di aria (asse verticale) e fluido di lavoro (asse orizzontale).

Viene costruito il diagramma di fase termodinamico in base alle proprietà dei materiali coinvolti (fluido di lavoro, lubrificante, solido): si nota che sono possibili tre morfologie nettamente differenti di entrambe le interfacce esterne e sotto la goccia [34], come sintetizzato nella Tabella 1. Considerando l'interfaccia sotto la goccia, nel primo caso, il fluido di lavoro sposta il lubrificante e il fluido di lavoro entra in contatto diretto con il solido ovunque sotto la goccia. Questo stato simile a quello di Wenzel è indicato come *impaled state*. Nel secondo caso, chiamato stato impregnato, o *emerged state*, il lubrificante rimane contenuto nel solido e il fluido di lavoro viene a contatto solo con le parti solide che emergono dal lubrificante. Nel terzo caso, il fluido di lavoro non entra in contatto con il solido e si trova su un sottile film di lubrificante, con lo spessore determinato dall'equilibrio delle forze intermolecolari. Questo stato, detto *encapsulated state*, mostra la maggiore scivolosità (quantificata dall'angolo di scorrimento) mentre l'*impaled state*, simile allo stato di Wenzel su una superficie super idrofobica, ha una scarsa scivolosità [34].

Queste tre distinte morfologie riscontrate al di sotto di una goccia di fluido di lavoro su una LIS sono quantificate in termini di energia interfacciale totale (Tabella 1). Lo stato con l'energia interfacciale più bassa sarà quello osservato in regime stazionario per una data combinazione di fluido di lavoro, lubrificante e solido.

La superficie solida è caratterizzata dalla rugosità r che denota la superficie totale del solido per area proiettata, e la frazione solida ϕ denota la frazione del solido che entra in contatto con il fluido di lavoro nell'*emerged state*, infine γ_{ij} denota la tensione interfacciale tra i componenti i e j (w per fluido di lavoro, o per lubrificante e s per solido).

Il bilanciamento energetico di ciascuna interfaccia sotto la goccia fornisce l'energia interfacciale totale per unità d'area di ognuno dei tre stati:

- impaled state: $E_{w1} = r\gamma_{sw}$ (5)

- emerged state: $E_{w2} = (r - \phi)\gamma_{os} + \phi\gamma_{ws} + (1 - \phi)\gamma_{ow}$ (6)

- encapsulated state: $E_{w3} = \gamma_{os} + \gamma_{ow}$ (7)

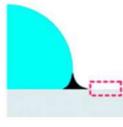
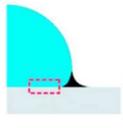
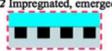
La morfologia con l'energia interfacciale totale per area più bassa si avrà nello stato stazionario.

Allo stesso modo, l'energia dell'*encapsulated state* è minore dell'*emerged state* ($E_{w3} < E_{w2}$) quando $S_{os(w)} = \gamma_{ws} - \gamma_{ow} - \gamma_{os} > 0$. In cui $S_{os(w)}$ è il coefficiente di diffusione del lubrificante (o) sul solido (s) in presenza del fluido di lavoro (w). I coefficienti di *spreading* possono essere dedotti sperimentalmente osservando se una goccia di lubrificante si diffonde su una superficie che si trova in un sistema con il fluido di lavoro. La dimensione della goccia R deve essere piccola rispetto alla lunghezza capillare $l_c = (\gamma / \rho g)^{1/2}$, per garantire che lo *spreading* non sia guidato dalla gravità. Qui, γ è la tensione superficiale del liquido che si sta diffondendo, ρ la sua densità e g è l'accelerazione gravitazionale [35].

L'osservazione della diffusione di un lubrificante indica che $S_{os(w)} > 0$ e l'*encapsulated state* esisterà per un solido strutturato con la stessa composizione chimica. Queste conclusioni sono riassunte nella Tabella 1.

Come descritto dalle equazioni precedenti, lubrificanti e solidi con basse energie superficiali tendono a formare le LIS più stabili. Spesso vengono utilizzati fluorocarburi (ad esempio Krytox, FC-70), alcoli grassi (ad esempio decanolo), idrocarburi e oli di silicone. Poiché l'evaporazione del lubrificante fa sì che una LIS perda le sue proprietà, sono stati proposti [36] liquidi ionici (ad esempio BMIm) per la loro pressione di vapore estremamente bassa, che tendono a funzionare nell'*emerged state* piuttosto che nell'*encapsulated state* [34].

Tabella 1: Schema delle configurazioni di bagnatura ed energie di interfaccia. Le energie totali dell'interfaccia per unità di area (colonna 3) sono calcolate per le configurazioni all'esterno e al di sotto di una goccia (colonna 2) sommando i singoli contributi di energia interfacciale. I requisiti equivalenti per la stabilità di ciascuna configurazione sono forniti nella colonna 4. In questa tabella il pedice o: olio, w: acqua, s: solido; a: aria.

Interfaccia	Configurazione	energia interfacciale totale		Criterio equivalente	
 Oil-Solid-Air	 A1 Dry	$E_{A1} = r\gamma_{sa}$	$E_{A1} < E_{A2}, E_{A3}$	$S_{os(a)} < -\gamma_{oa} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right)$	$\theta_{os(a)} > \theta_c$
	 A2 Impregnated, emerged	$E_{A2} = (r-\phi)\gamma_{os} + \phi\gamma_{sa} + (1-\phi)\gamma_{oa}$	$E_{A2} < E_{A1}, E_{A3}$	$-\gamma_{oa} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) < S_{os(a)} < 0$	$0 < \theta_{os(a)} < \theta_c$
	 A3 Encapsulated	$E_{A3} = \gamma_{oa} + \gamma_{os}$	$E_{A3} < E_{A2}, E_{A1}$	$S_{os(a)} \geq 0$	$\theta_{os(a)} = 0$
 Oil-Solid-Water	 W1 Impaled	$E_{W1} = r\gamma_{sw}$	$E_{W1} < E_{W2}, E_{W3}$	$S_{os(w)} < -\gamma_{ow} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right)$	$\theta_{os(w)} > \theta_c$
	 W2 Impregnated, emerged	$E_{W2} = (r-\phi)\gamma_{os} + \phi\gamma_{ws} + (1-\phi)\gamma_{ow}$	$E_{W2} < E_{W1}, E_{W3}$	$-\gamma_{ow} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) < S_{os(w)} < 0$	$0 < \theta_{os(w)} < \theta_c$
	 W3 Encapsulated	$E_{W3} = \gamma_{os} + \gamma_{ow}$	$E_{W3} < E_{W2}, E_{W1}$	$S_{os(w)} \geq 0$	$\theta_{os(w)} = 0$

I solidi porosi o texturizzati possono essere materiali intrinsecamente a bassa energia (ad esempio membrane PTFE) o altri materiali (ad esempio silicio, SU-8, alluminio) trattati per essere idrofobici. La fabbricazione di una trama per creare una LIS è identica alla fabbricazione di una trama per creare una SHS. È stato dimostrato con successo che il substrato poroso delle LIS può essere creato mediante fotolitografia [34], [37], incisione in ambiente bagnato [38]–[40], sintesi sol-gel [41]–[45], assemblaggio strato per strato [46]–[49], e altre tecniche [40], [50]–[54].

Un modo conveniente per riempire una texture consiste nell'immergere e estrarre il solido texturizzato o poroso da un bagno di lubrificante. Un lubrificante si inserirà spontaneamente in una texture a patto che il suo angolo di contatto $\theta_{os(a)}$ su un substrato liscio chimicamente uguale sia inferiore all'angolo critico. L'angolo critico θ_c è definito da $\cos \theta_c = (1 - \phi/r - \phi)$ dove ϕ è la frazione solida per l'area totale divisa per l'area proiettata di una texture (Tabella 1) [30], [55].

Nel prelevare un substrato da un bagno di lubrificante, Seiwert et al. [56] ha dimostrato che un solido con micropillar ben definiti non trattiene lubrificante in eccesso a condizione che il numero di capillarità $C_a = \mu_0 U / \gamma < 10^{-4}$, dove μ_0 è la viscosità del lubrificante, U è la velocità di estrazione e γ è la tensione superficiale del lubrificante.

Questo metodo di rivestimento per immersione è una tecnica comune per garantire che la superficie impregnata di lubrificante non abbia un eccesso di lubrificante.

1.4 TEORIA BOUNCING

L'impatto delle gocce su superfici liquide o solide è stato ampiamente studiato nel secolo scorso a causa della sua importanza scientifica e delle applicazioni industriali

nei settori del *self-cleaning*, *anti-icing*, *spray cooling*, *inkjet printing*, *agricoltura* e *analisi forense*. Una vasta gamma di esperimenti ha dimostrato che l'impatto delle gocce può originare scenari intriganti, tra cui rimbalzi, schizzi, galleggiamenti, incollamenti, coalescenze e getti, a seconda di dimensione, temperatura e velocità della goccia stessa, dello strato d'aria tra goccia e substrato e delle proprietà fisicochimiche del substrato. In particolare, a causa della piccola dissipazione di energia, le goccioline che cadono su substrati solidi super idrofobici mostrano uno spettacolare rimbalzo completo in una forma sferica o di pancake (Figura 8) [57]–[63].

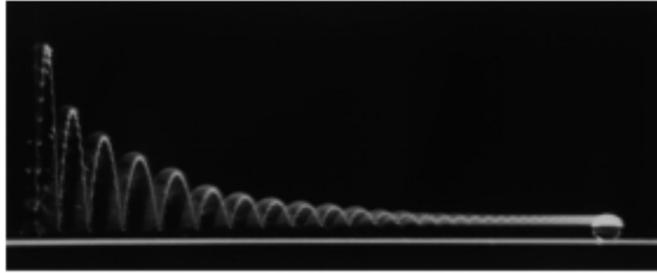


Figura 8_ esempio di goccia impattante una SHS ottenuta mediante sovrapposizione di immagini successive

Il rimbalzo completo può anche essere indotto ad alte temperature per effetto Leidenfrost (o calefazione, un fenomeno fisico che si può osservare quando una sostanza liquida entra in contatto con una superficie avente temperatura significativamente più alta del suo punto di ebollizione creando uno strato gassoso tra goccia e superficie) [64]–[66] o a basse temperature per sublimazione [67].

In un'altra linea di ricerca, sono stati compiuti notevoli progressi nello studio dell'impatto della goccia con un altro corpo liquido, goccia, bagno o film [68]–[73]. Lord Rayleigh ha studiato per primo le interazioni tra due flussi di goccioline in collisione [74]. È stato elegantemente dimostrato che una goccia che rimbalza su una superficie liquida mostra proprietà di tipo quantistico, tra cui interferenza a doppia fenditura, tunneling e quantizzazione dell'energia [75]. È generalmente accettato che lo strato d'aria intrappolato tra la goccia che cade e il liquido sottostante giochi un ruolo importante nel modulare il risultato dell'impatto delle gocce [69], [75], [76], anche se è suscettibile di rottura quando la velocità di impatto della goccia aumenta. Nella maggior parte degli studi, lo strato liquido è profondo e il rimbalzo è limitato a una velocità di impatto molto bassa. Recentemente, Gilet e Bush [77] hanno eseguito uno studio completo sulle dinamiche di rimbalzo, scissione e fusione di una goccia di olio di silicone su un film sottile di olio inclinato con viscosità molto grande. In condizioni adeguate, si è scoperto che la gocciolina rimbalzava completamente. Allo stesso modo, de Ruitter et al. [78]–[80] hanno anche evidenziato come una goccia liquida rimbalzi anche dalla superficie solida idrofila piatta con l'ausilio di un sottile cuscino d'aria, la cui evoluzione durante l'impatto della gocciolina è stata studiata con il microscopio a contrasto di interferenza di riflessione (RICM). È interessante trattare il substrato solido come un film liquido sottile con viscosità prossima all'infinito. Nonostante i significativi progressi nelle dinamiche di intrappolamento dello strato d'aria, rimane difficile spiegare come e in che misura il substrato liquido possa modulare il comportamento di rimbalzo di una goccia che cade su di esso.

I substrati micro-texturizzati infusi con olio (LIS) su cui impatta una goccia d'acqua danno luogo a una varietà di affascinanti fenomeni di bagnatura, sottoposti recentemente ad un'intensa ricerca [32], [43], [81]–[83]. In particolare, aprono il nuovo percorso per la produzione di interfacce onnifobiche, dimostrando proprietà onni-repellenti contro vari fluidi, tra cui liquidi polari, non polari e complessi (acqua, idrocarburi, petrolio greggio e sangue), nonché un'ampia tolleranza alla pressione [32], [43], [81]–[83], che invece generalmente genera limitazioni nei campi di utilizzo dei substrati super idrofobici. Le LIS sono caratterizzate da isteresi a basso angolo di contatto, angoli di scorrimento bassi e *self-healing* [32], [43], [81]–[83] e consentono schemi di elettrowetting a bassa tensione [84]–[87]. È stata segnalata l'elettrocoalescenza/non coalescenza controllata sul fluido lubrificante [88], aprendo la strada a varie applicazioni micro-fluidiche di queste superfici.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 PREPARAZIONE SET-UP CREAZIONE E CADUTA DI GOCCIA

Essendo che l'urto di gocce sulle superfici è un fenomeno dinamico, presenta molte difficoltà nel contenere le variabili indesiderate. Si è voluto quindi progettare un set-up dove svolgere l'esperimento avendo un buon grado di controllo delle variabili e rendendo preciso e riproducibile tutto il processo sperimentale. L'intero set-up è costituito da molte componenti, alcune delle quali costruite appositamente per lo scopo previsto.

2.1.1 POMPA DISTRIBUZIONE ACQUA

Il modello *AL-1000 Aladdin Single-syringe Infusion Pump* (Figura 9) è una pompa per applicazioni chimiche con incorporazione lenta di volumi fissi di fluidi o per somministrazione di farmaci. Funziona inserendo al suo interno una siringa del diametro desiderato. È stata scelta per la sua grande precisione nel pompare il volume di acqua desiderato e soprattutto per la possibilità di pompare volumi di acqua molto piccoli, avendo una risoluzione di 1 μl . Ciò consente di poter sezionare piccole portate d'acqua con cui creare le gocce che serviranno per il nostro esperimento. Nella pompa è stata inserita, nell'apposito alloggiamento, una siringa in plastica di diametro interno di 10 mm riempita con acqua distillata.



Figura 9_ AL-1000 Aladdin Single-syringe Infusion Pump

2.1.2 AGHI IN TEFLON

Nei primi tentativi sperimentali si è ravvisato subito un problema non trascurabile: essendo richieste gocce molto piccole e leggere, nell'ordine di qualche milligrammo, i comuni aghi in acciaio da iniezione non riuscivano a portare la goccia a distaccarsi dall'ago prima che questa assumesse dimensioni troppo elevate. Ciò è dovuto principalmente all'energia superficiale dell'acciaio, per cui la forza di adesione della goccia alla superficie dell'ago è molto maggiore della forza peso della goccia (di dimensioni millimetriche); questa differenza di forze opposte permette alla goccia stessa di risalire parzialmente l'ago lungo la parete esterna, piuttosto che distaccarsi e cadere (Figura 10 (1)).

Questo problema è stato risolto trovando un materiale con cui costruire un ago che avesse un'energia superficiale molto minore dell'acciaio, permettendo alla forza peso di distaccare la goccia dalla punta dell'ago.

I materiali con energia superficiale bassa sono quelli più idrofobici: quindi la scelta del materiale con cui costruire l'ago è ricaduta sul politetrafluoroetilene (PTFE) o commercialmente Teflon: ha ottime caratteristiche idrofobiche e lo si può acquistare in rotoli da 12 mm di larghezza e uno spessore di 0,1 mm.

Il processo costruttivo dell'ago in Teflon è il seguente: si è partiti da un comune ago medico con diametro esterno 0,5 mm (25 Gauge) e un diametro interno di circa 0,3 mm a cui è stata asportata la testa con la classica affilatura a 9° che lo rende adatto alla penetrazione di tessuti biologici, ma che per lo scopo preposto avrebbe solo l'indesiderata funzione di bucare il successivo rivestimento in Teflon. L'asportazione della testa affilata è stata eseguita con una moletta da banco adatta all'acciaio. Successivamente un filo in rame di diametro 0,25 mm è stato inserito nella cavità dell'ago in modo da passare da una parte all'altra e poter scorrere in entrambe le direzioni (Figura 10 (2)). Infine, il nastro di Teflon è stato avvolto a spirali intorno al filo di rame e all'ago, iniziando ad arrotolarlo intorno al filo di rame che emerge dalla punta dell'ago e risalendo con gli avvolgimenti verso la parte in plastica in fondo all'ago, in modo da avere una struttura di nastro conica che si inspessisce risalendo l'ago.

Per ultima cosa si estrae il filo di rame nel senso di scorrimento dell'acqua in modo da impedire alla punta appena creata di rientrare e avvolgersi in sé stessa. Con delle forbici si esegue un taglio della punta di Teflon perpendicolare all'asse dell'ago per regolarizzare il profilo finale (Figura 10 (3)).

Il risultato che si ottiene è un ago strutturalmente solido perché possiede un'anima in acciaio e mantiene intatto l'aggancio a baionetta di plastica per poterlo unire alla pompa di distribuzione dell'acqua e contemporaneamente ha una parte terminale completamente in Teflon, senza nessuna parte in acciaio che permetterebbe alla goccia di rimanere aggrappata all'ago, come mostrato nello schema di Figura 10 (4).

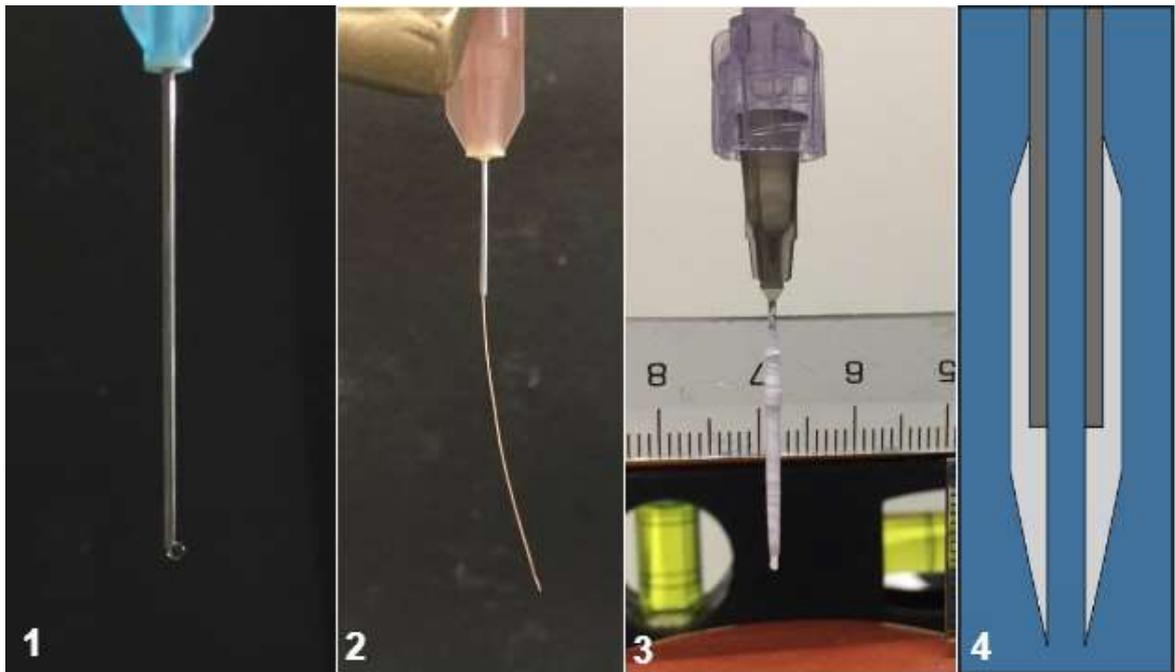


Figura 10_ preparazione aghi in Teflon: (1) goccia che risale un ago in acciaio; (2) ago molato con filo di rame inserito; (3) ago in Teflon completato; (4) schema costruttivo

Ciò consente di ridurre ($\approx 60\%$) la dimensione delle gocce: da 10 mg a 4 mg. questo accorgimento essenziale non permette ancora di giungere a una goccia di peso idoneo all'esperimento.

Per giungere a valori di peso prefissati ($2 \pm 0,5$ mg) è stata necessaria l'introduzione di un ulteriore accorgimento: il sistema di vibrazione, che verrà introdotto nel capitolo successivo.

2.1.3 SISTEMA DI VIBRAZIONE DELL'AGO

Al fine di ridurre in modo consistente la dimensione delle gocce, un ulteriore sistema è stato messo a punto per portare al distacco di gocce più piccole della minima dimensione che permetterebbe alla forza peso di vincere le forze di superficie tra ago e acqua. Ciò consente di staccare le gocce dalla punta dell'ago prima che siano

troppo pesanti per il nostro esperimento, perché nonostante l'ago in Teflon, la forza di gravità vince le forze superficiali solo quando si superano i 4 mg di acqua.

Il sistema costruito permette all'ago di vibrare a una frequenza fissa, non troppo grande da imprimere forze rilevanti perpendicolari alla gravità, ma abbastanza da aiutare alla goccia nella fase di distacco.

Per costruire tale strumentazione, si è partiti da uno speaker di un vecchio sistema audio per PC che è stato smontato e dissaldato dal proprio circuito. Dopodiché è stato saldato a un nuovo circuito adatto alle esigenze, comprendente uno tasto per accendere e spegnere la vibrazione, un collegamento alla corrente elettrica e un punto in cui inserire resistenze diverse che mitigassero la vibrazione come da schema in Figura 11. Lo speaker alimentato dalla corrente alternata a 50 Hz produce una variazione del campo magnetico dell'elettromagnete, il quale per induzione mette in moto la bobina, che si muoverà, seguendo una sinusoidale, avanti e indietro lungo il suo asse: ciò produrrà la vibrazione monoassiale costante che ci occorre.

Dopo aver provato alcune resistenze diverse, si è deciso di non inserirne perché la vibrazione risultava così smorzata, anche nel caso di resistenze molto piccole, da renderla ininfluyente.

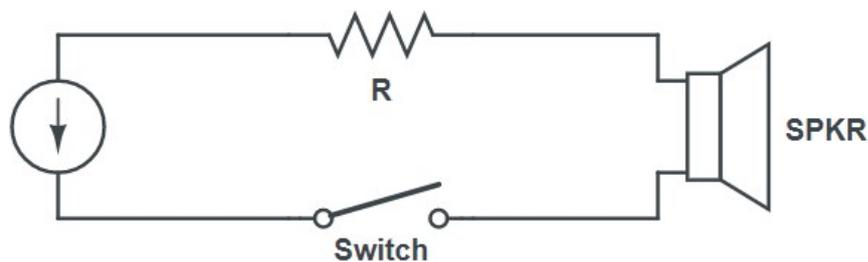


Figura 11_ schema elettrico sistema vibrante

Ciò porta le gocce a un peso di circa 2.5 ± 0.5 mg, che è un range di peso accettabile per rimanere in linea con gli esperimenti di Victor Multanen et al [89].

2.1.4 FOTOCAMERA

L'ultima componente è la fotocamera per la ripresa del fenomeno, che evolvendo in tempi molto brevi (nell'ambito dei 15-20 ms) necessita di avere una quantità di fotogrammi al secondo (fps) tali da visualizzare con discreta precisione e nitidezza il fenomeno. La fotocamera scelta è la *FASTEC IL3 100L* (Figura 12) con le seguenti caratteristiche:

- 800 x 600 fino a 1,250 fps
- ISO-3,200(mono)/ 1,600(colore)
- 2 μ sec esposizione minima



Figura 12_ fotocamera FASTEC IL3 100L

La fotocamera è corredata dal proprio software: *Fastec FasMotion Controller*; esso consente di controllare i parametri della registrazione dell'evento attraverso la scelta della risoluzione delle immagini, il frame rate, la velocità dell'otturatore, l'illuminazione, il bit depth, ecc...

2.1.5 ASSEMBLAGGIO COMPONENTI

Si illustra ora la composizione dell'intero set-up con le componenti sopra descritte (Figura 13).

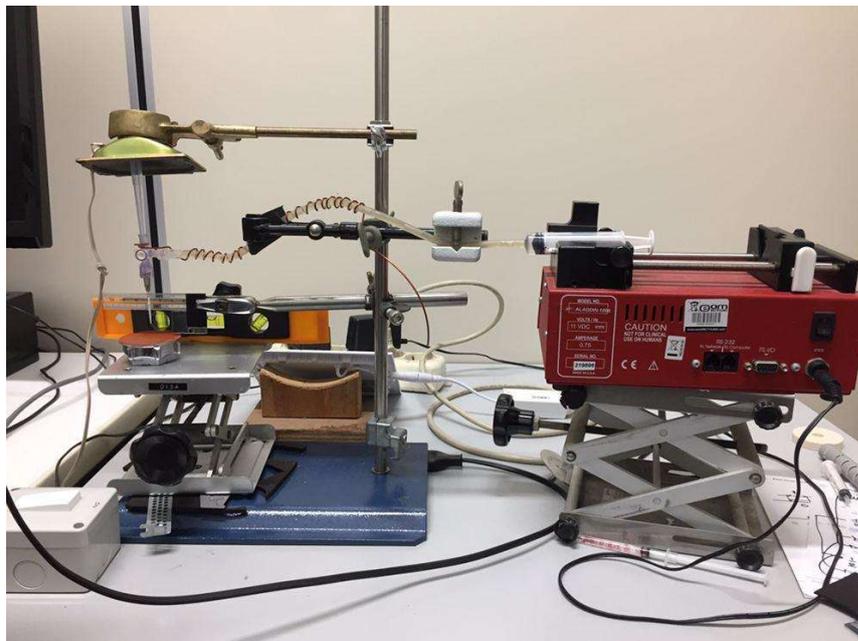


Figura 13_ set-up esperimento completo

Si parte da un raccordo a “T” con un rubinetto che permette di far fluire l’acqua in ogni direzione che sia a 90° o 180°. Le tre uscite del raccordo collegano: l’ago in Teflon nell’uscita filettata, il tubo di alimentazione dell’acqua e il sistema di vibrazione nelle altre due uscite; l’acqua scorre dal tubo di alimentazione, compie una curva di 90° e passa attraverso l’ago in Teflon (Figura 14 (sx)).

Il tubo di alimentazione è stato inserito in una serpentina di filo di rame di diametro 1 mm, che serve per tenere fisso in posizione il tubo e contemporaneamente permette a tutto il sistema di vibrare in modo solidale con lo speaker a cui è collegato: l’aspetto importante è che ci sia sempre continuità tra il sistema di trasporto dell’acqua e il sistema vibrante, in modo da trasmettere la vibrazione senza interruzioni: la serpentina di rame, essendo che può essere piegata per far seguire al tubo il percorso migliore, assolve al meglio il compito di posizionare accuratamente i due sistemi in contatto. Il tutto è sostenuto da pinze e da uno stativo (Figura 14 (centro)). Il tubo di alimentazione viene inserito al capo opposto in una siringa alloggiata nella pompa sopra descritta.

Un’altra pinza collegata allo stativo sorregge lo speaker, che viene collegato al raccordo a T con un tubo di plastica rigido per consentire il passaggio della vibrazione senza che venga assorbita da corpi elastici. Sotto la punta dell’ago si è posto un cric a forbice da laboratorio, che è stato messo in piano con l’aiuto di una bolla e che può essere alzato e abbassato con un’apposita manopola.

Al fine di avere una misura precisa delle lunghezze due scale millimetriche perpendicolari sono state assemblate e inserite dietro l’ago in Teflon, sostenute anch’esse da una pinza collegata allo stativo.

Infine, frontalmente all’ago si è posta la telecamera su un treppiede.

L’illuminazione è garantita da un faro a LED posto dietro alla telecamera e da una piastra a LED che è posta contro la parete opposta alla telecamera, in modo da illuminare l’esperimento con luce riflessa (Figura 14 (dx)).



Figura 14_ (sx) raccordo a T con i collegamenti effettuati e scale micrometriche dietro; (centro) particolare del tubo con serpentina in rame; (dx) particolare illuminazione, sotto il faretto in basso nella foto si trova la fotocamera

2.2 PREPARAZIONE CAMPIONI

La preparazione dei campioni parte dal presupposto di considerare i diversi effetti dell'impatto di gocce il più possibili uguali su superfici trattate diversamente.

La base di tutti i campioni sono dischetti di alluminio commerciale spessi 1 mm e con una circonferenza di 5 cm, che sono stati rettificati con cartavetro in successione da 400, 800, 1000 GRIT (o granulometria, indicata come un numero inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle. Un numero piccolo come 20 o 40 GRIT indica una grana grossa, mentre un numero grande come 1500 indica una grana fine) e si è scelto di usare il metodo di "wet sanding", cioè bagnare l'alluminio prima di usare la cartavetro e in modo da limitare la formazione di solchi profondi a causa delle particelle della cartavetro, processo che viene facilitato in quanto l'alluminio asportato dalla cartavetro resta nel film d'acqua tra le due superfici che sfregano e entra a far parte della componente abrasiva, ma la granulometria delle particelle di alluminio rimosse è significativamente minore, in modo da avere una finitura superficiale il più possibile liscia.

Dopo questo primo trattamento i campioni hanno subito quattro tipi di lavorazioni differenti

2.2.1 RIFERIMENTO NON TRATTATO

Un campione è stato lasciato nelle condizioni sopra descritte per essere usato come riferimento.

2.2.2 VERNICI COMMERCIALI ANTI FOULING

Il secondo è stato ricoperto con vernice Hempaguard, vernice commerciale per chiglie navali con proprietà anti-fouling (impedisce l'attecchimento di formazioni biologiche) con base siliconica e più ecosostenibile, non essendo a base di rame e non rilasciando quindi ossidi di rame in mare.

I restanti due tipi di campioni sono i principali soggetti di studio di questa tesi: trattamenti superidrofobizzanti e i trattamenti LIS.

2.2.3 TRATTAMENTI SUPERIDROFOBICIZZANTI

Come trattamento SHS, i campioni (tre) sono stati preparati con una vernice commerciale "ultra ever dry" superidrofobica (Figura 15), che si compone di due parti: "top coat" e "bottom coat": la prima serve come collante per la seconda parte, che è una sospensione di sfere di silicati di granulometria micrometrica. Per prima cosa si puliscono i campioni con acetone per non lasciare residui oleosi che impedirebbero la corretta adesione dei coating, poi viene depositato il primo componente sull'alluminio con un aerografo con 2/3 passate in modo da coprire

completamente l'alluminio con il bottom coat, quindi si lascia asciugare il tutto per 30/60 minuti. A questo punto si prepara l'aerografo con il top coating e si stendono altre 2/3 mani (il produttore consiglia uno strato spesso 76-127 micron da bagnato e 25-38 micron da asciutto per entrambi i rivestimenti).



Application Guide for Ultra-Ever Dry®

Ultra-Ever Dry® SE is a solvent based two part (top and bottom) coating system. It is suitable for indoor or outdoor use. The system offers superhydrophobic and superoleophobic performance and has been shown to maintain a high level of performance under a variety of conditions and for extended time. The system is useful for non-wetting, anti-icing, self-cleaning, anti-bacterial, and for corrosion protection.

Ultra-Ever Dry® SE yields a matte finish surface that withstands moderate abrasion. The coating is translucent white in appearance depending on thickness used. Ultra-Ever Dry® SE is applied in two steps using an equal application volume of bottom coat and top coat.

CAUTION: Items coated with Ultra-Ever Dry® will have a translucent white appearance which could affect the color of the product being coated. TEST ON AN INCONSPICUOUS AREA PRIOR TO FULLY COATING.

Personal Protection Equipment:
Always wear the following equipment when applying:
• Respirator - NIOSH approved half-face respirator P100 rating with organic vapor cartridge
• Safety glasses/goggles
• Nitrile gloves

Application Equipment Options:
Option A: Pneumatic Sprayer
• Air compressor
• Conventional gravity fed, pneumatic sprayer, requires two separate sprayers
• Note: Remove the pre-installed filter in the sprayer head
• Air pressure = 20-35 psi (1.39-2.41 MPa) nozzle
• Tip size = 0.020-0.050 inches (0.50-1.27 mm)

Option B: Pump Sprayer
• Two hand pump sprayers, one for top coat and one for bottom coat
• Pumps must be compatible with solvent in coating
• Xylene for bottom coat and Acetone for top coat
• Adjustable tip size to provide fine mist.

Option C: Trigger Sprayer
• Two trigger sprayers, one for top coat and one for bottom coat
• Pumps must be compatible with solvent in coating
• Xylene for bottom coat and Acetone for top coat
• Adjustable tip size to provide fine mist.

Optional Equipment:
• Heat gun or blow dryer to speed up drying process.
• Xylene for cleaning.

Spreading Rate (coverage):
250 kg/tgal (23 m²/l)

UltraTech International, Inc. 1-904-854-4334 1-800-764-9566 www.UltraEverDry.com

Application:
Surface Preparation: Remove all oil, grease, dirt, dirt, loose rust and other foreign materials to ensure adequate adhesion of bottom coat. Sanding of the surface with 150 grit silicon carbide sand paper can enhance surface adhesion.

Step 1: Bottom Coat
Shake the can of bottom coat well and pour into dedicated sprayer. Once sprayer is filled to the desired amount, shake well and apply multiple thin and uniform coats to obtain a wet thickness of 5.0-5.0 mils (127-127 microns). This will form a dry film thickness of 2.5-2.5 mils (63-63 microns). Some agitation during application is recommended. Avoid over wetting or pooling. Allow 20 to 30 minutes of drying time before applying top coat. A heat gun or blow dryer may be used on low setting to speed up drying time.

Step 2: Top Coat
A separate sprayer used only for top coat is required. Shake the can of top coat well and pour into sprayer. Once sprayer is filled to the desired amount, shake well and apply multiple thin coats. Do not overcoat. Use an equal volume of top coat to cover the bottom coat. Some agitation during application is recommended. Avoid over wetting or pooling. The top coat will produce a translucent white appearance.

Step 3: Drying/Curing of System
The coating will become superhydrophobic within 10 minutes of the top coat application. For best results, allow 2 hours of drying time. A heat gun or blow dryer may be used on low setting to speed up drying time.

Cleanup:
Clean tools/equipment immediately after use with xylene. Empty left over top or bottom coat into original containers. Spray all pumps or sprayers. Dry.

Care and Repair:
Ultra-Ever Dry® is a durable coating that exhibit superhydrophobicity and superoleophobicity. After curing the coatings will repel water moisture and oil. Cleaning of the surface should be performed using low pressure water spray. The surface should demonstrate self-cleaning properties under these conditions. Dust and dirt should rinse off easily. The surface will remain completely dry. The surface will lose its properties if treated with detergents, soap, some solvents or high pressure water. Due to the natural oils in the skin, excessive handling with bare hands of treated materials can cause a reduction in performance.

Additional Video available at
www.UltraEverDry.com

Scan this QR Code with your smart phone.

Figura 15_ ULTRA EVER DRY con application guide

Sono stati preparati 3 campioni con 2,3,4 mani di top coating per verificare se la differenza di spessore dello strato superficiale influisce sulla idrofobicità. Infine, il produttore suggerisce di aspettare fino a 2 ore prima di utilizzare i campioni per avere la migliore idrofobicità possibile.

2.2.4 TRATTAMENTI LIS

La preparazione delle superfici LIS ha richiesto il maggiore impegno nella messa a punto della metodologia, essendo oggetto tuttora di studio e quindi non esistendone di commerciali come riferimento, ma solamente altri studi scientifici sul medesimo argomento, la maggior parte dei quali prevede la strutturazione del substrato con metodi complessi dal punto di vista chimico e meccanico e quindi di scarsissima sostenibilità economica. Il *Breath Figure Method* (Figura 16 (sx e centro)) [90] e l'*Inverse Opal Scaffolds*, per esempio, consentono tramite trattamenti chimici una strutturazione a pozzi circolari molto regolari per profondità e dimensione. Un altro metodo è la *fotolitografia* (processo usato per la strutturazione di microchip) (Figura 16 (dx)), che permette attraverso successive deposizioni di materiale dopo l'applicazione di apposite maschere, di creare "pillars" (pilastri) di dimensione micrometrica con controllo numerico e quindi precisione elevatissima [91].

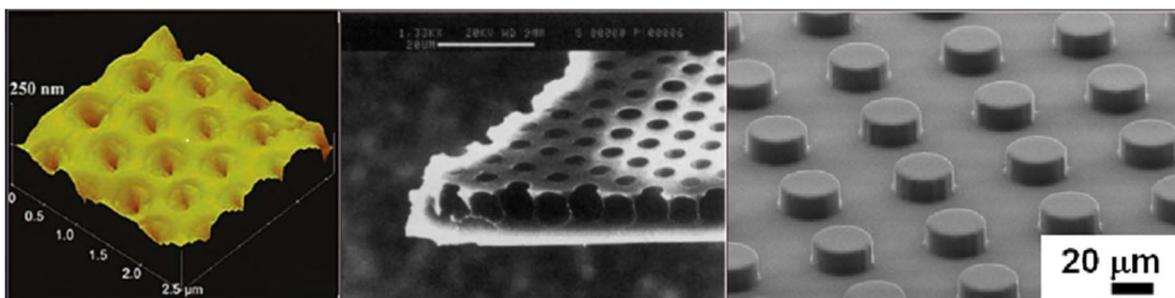


Figura 16_ (sx) immagine AFM della struttura "honeycomb"; (centro) immagine SEM del substrato creato con Breath figure method; (dx) micropillars costruiti con fotolitografia

Il nostro studio si è basato sulla ricerca di un substrato costruito in modo da essere economicamente sostenibile.

Si è quindi proceduto come segue. I dischi di alluminio rettificato sono stati inseriti in una soluzione di acido cloridrico al 10% per circa 30 minuti (Figura 17 (sx)). Dopodiché sono stati estratti, sciacquati in acqua e asciugati. Successivamente i dischi così texturizzati sono stati trattati con dispositivo Colibrì plasma RF 50 Khz per un tempo di 80 secondi a 180 W, trattamento effettuato per rendere l'alluminio ancora più idrofilo e favorire l'inserimento dei lubrificanti negli interstizi creati dall'acido; oltre a questo effetto, il trattamento al plasma rimuove quasi totalmente la presenza di tracce biologiche (Figura 17 (centro)). Poi i dischi sono stati immersi in due olii diversi per alcuni minuti. Gli olii utilizzati sono stati:

- Olio paraffinico (viscosità 212 cSt, densità 0,84 g/ml a 25°C ALDRICH)
- Olio siliconico (viscosità 500 cSt, densità 0,97 g/ml a 25°C ALDRICH)

I campioni immersi nell'olio sono stati poi messi nel bagno a ultrasuoni per consentire alle residue bolle d'aria presenti tra l'alluminio e il lubrificante di fuoriuscire attraverso la vibrazione indotta dagli ultrasuoni (Figura 17 (dx)).

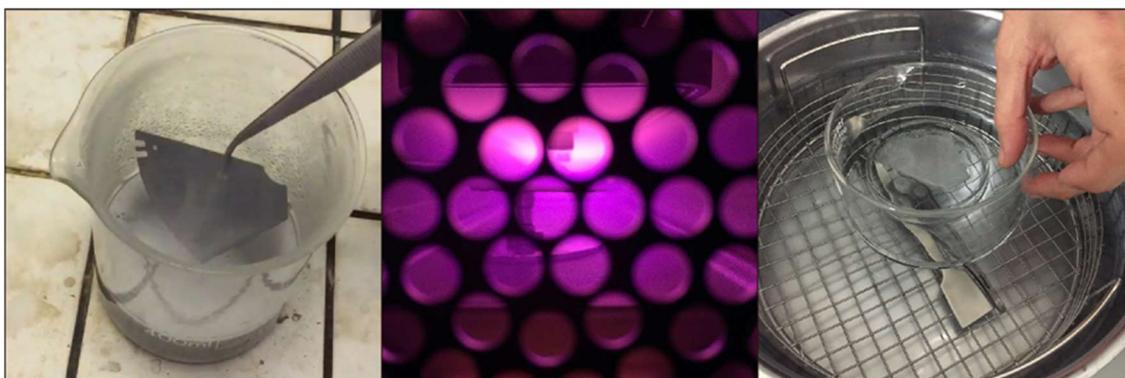


Figura 17_ (sx) uscita del disco dall'acido; (centro) trattamento plasma; (dx) campione immerso in olio mentre subisce trattamento a ultrasuoni

I campioni sono stati lasciati a scolare dall'olio in eccesso ponendoli a 45° per 24 ore.

2.3 METODI DI ANALISI

2.3.1 ANALISI MORFOLOGICA, MICROSCOPIO OTTICO

Un primo metodo di analisi è stato quello di studiare le superfici dei campioni ottenute con i diversi trattamenti con il microscopio ottico Nikon Eclipse LV100, per trovare affinità e differenze tra i vari trattamenti e per cercare modelli che si ripetano, essendo certi tipi di strutturazioni molto casuali (es. strutturazione con acido). Il microscopio lavora con ingrandimenti da 50 a 500 volte e permette di operare in due modalità: *brightfield* e *darkfield*. Nella prima il contrasto del soggetto è causato dall'assorbimento di una parte della luce trasmessa in aree ad alta densità del campione, il risultato è un'immagine scura su uno sfondo luminoso, da cui il nome, mentre nella seconda un filtro impedisce alla luce della lampada di entrare direttamente nell'obiettivo, il campione è illuminato lateralmente e parte della luce che dovrebbe raggiungere l'obiettivo viene dispersa. Il campione appare chiaro su sfondo scuro. È una tecnica di contrasto consigliabile per i preparati che hanno un indice di rifrazione diverso dal loro mezzo circostante, ma che sono difficili da vedere perché non hanno colore.

2.3.2 METODO BOUNCING

Per studiare il rimbalzo delle gocce si è usato il set-up illustrato nel capitolo 2.1, che fa cadere gocce con un peso statisticamente calcolato di 2 mg da un'altezza di 8 mm sui supporti trattati nel capitolo 2.2.

A corredo della parte meccanica dell'esperimento si è usato il software *Fastec FasMotion Controller* che guida la telecamera.

Nel settare la telecamera e relativo software bisogna tenere conto di alcuni aspetti importanti dell'esperimento: la dimensione ridotta dell'evento che si va a misurare (dimensione goccia di circa 1,5 mm) e l'estrema velocità con cui evolve (una goccia ha un rimbalzo completo in un tempo di 70 ms), spingono al limite la capacità della telecamera in fatto di fps e risoluzione. Essendo la risoluzione inversamente proporzionale agli fps, il problema sta nel trovare il giusto compromesso tra un numero di frame adeguato a studiare l'evoluzione temporale del fenomeno e la necessità di avere immagini dettagliate della goccia.

Una risoluzione di 512x1024 pixels e 1000 fps è parso un settaggio adeguato. Il numero di frame al secondo divide il tempo in modo da avere effettivamente un fotogramma ogni millesimo di secondo.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 ANALISI MORFOLOGICHE QUALITATIVE

L'analisi morfologica fatta con il microscopio ottico introdotto nel capitolo 2.3.1 permette di studiare come si presentano a livello micrometrico le superfici prodotte con il metodo del capitolo 2.2.

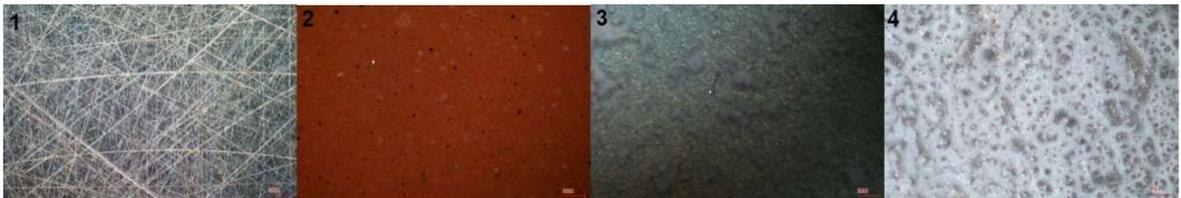


Figura 18_ superfici al microscopio: (1) riferimento non trattato; (2) vernice Hempaguard anti-fouling; (3) superficie SHS; (4) superficie LIS; scala rossa 100 μm

Le quattro immagini in Figura 18 mostrano sinteticamente come si mostrano le superfici con un ingrandimento X100, in cui il supporto non trattato (1) risulta molto graffiato nonostante a occhio nudo sembri perfettamente liscio. L'immagine (2) mostra la superficie Hempaguard, che si presenta compatta, liscia e uniforme a differenza delle restanti due superfici che invece sono quelle microstrutturate. In accordo con quanto detto nel capitolo 1.1, le superfici con maggiore idrofobicità sono, a differenza di quanto immaginabile, non le più lisce ma quelle più intelligentemente strutturate.

3.1.1 SHS

Nelle immagini si notano i due strati applicati successivamente, di cui il primo è la base adesiva su cui il secondo strato granulare va a aderire. Il bottom coat si presenta come un liquido coloso e denso che copre interamente la superficie. Come si vede dalla Figura 19 in cui si è messo a fuoco lo strato sottostante, lo strato è uniforme e senza particolari asperità.



Figura 19_SHS: strato di primer a fuoco; scala rossa 100 μm

Il secondo strato, in accordo con la teoria, è quello che fornisce idrofobicità alla superficie, essendo formato da sfere di materiale idrofobico di 20-60 μm di diametro che sono sparse a una distanza che va da 20 a 200 μm le une dalle altre e che impediscono alle gocce di andare a contatto con la superficie sottostante e quindi di creare e mantenere un cuscinetto (*plastron*) di aria tra la superficie e il liquido. Nella Figura 20, in cui si è giocato sulla modifica della polarizzazione della luce, sono evidenziate le sfere incollate sul substrato: nella foto di sx si nota in rosa il substrato coloso e in bianco le sfere, distribuite in modo casuale ma con un chiaro rapporto di quantità di superficie coperta dalle sfere e di superficie totale. Nella foto dx si è cercato di eliminare il riflesso della luce sul substrato, infatti si notano i graffi dovuti alla preparazione preliminare delle superfici in alluminio.



Figura 20_SHS: sfere onnipellenti; scala rossa 100 μm

Nelle SHS il sistema funziona in misura maggiore quanta più superficie della goccia non appoggia sui supporti, che sempre in accordo con la teoria del capitolo 1.1, devono essere abbastanza vicini da impedire alla goccia di toccare il fondo della superficie strutturata dove c'è il primer, ma abbastanza distanti da non costituire essi stessi una superficie di appoggio compatta e permettere alla goccia di "fluttuare" sul *plastron* d'aria intrappolato tra la superficie e la goccia.

Con un programma CAD si sono ricalcati i granuli idrofobici (approssimandoli a sfere) della Figura 20. Ciò ha permesso di calcolare la superficie dei cerchi proiettati dalle sfere e di metterli in rapporto con la superficie totale, arrivando a calcolare che il 18% circa dell'intera superficie è ricoperto da sfere idrofobiche e che il restante 82% presenta visibile il primer sottostante (Figura 21_ schematizzazione della presenza dei due coating per calcolo con CAD Figura 21).

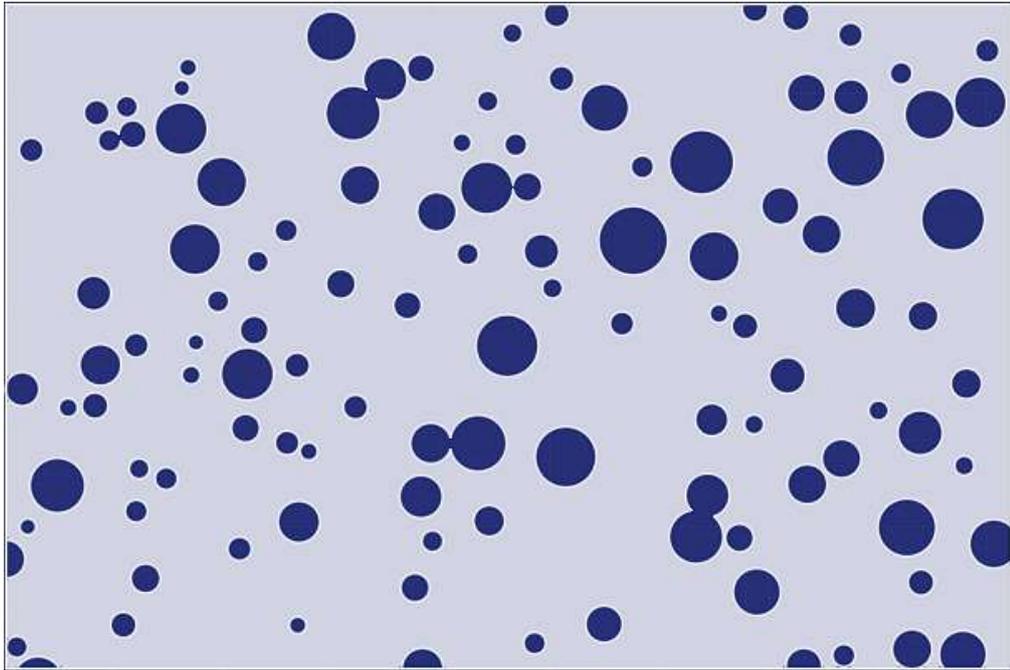


Figura 21_ schematizzazione della presenza dei due coating per calcolo con CAD

3.1.2 LIS

Ben più interessante e complesso è lo studio delle LIS preparate nel capitolo 2.2.4, in quanto presentano difficoltà nell'inquadrare la strutturazione nella sua interezza a causa del fatto che l'acido ha strutturato in profondità l'alluminio rendendo difficile per il microscopio (che lavora al meglio su superfici il più possibile piane) mettere a fuoco valli e creste contemporaneamente. Per ovviare a questo problema si sono fatte immagini a fuochi successivamente più profondi che se "sovrapposte" permettono di farsi un'idea del tipo di strutturazione ottenuta. Le immagini sono state prodotte con le due tecniche discusse nel capitolo 2.3.1, ovvero *brightfield* e *darkfield*.

Lo schema costruttivo delle LIS Figura 22 evidenzia la struttura formata da creste e valli, nelle quali si inserisce l'olio.

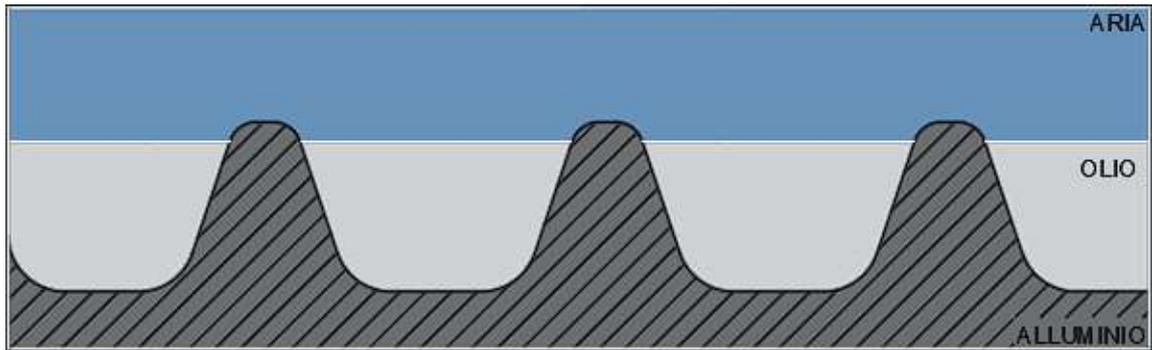


Figura 22_ schema costruttivo delle LIS composta da creste, valli e olio

Le immagini ottenute mostrano che la strutturazione con acido ha creato valli comunicanti in cui è stato fatto entrare l'olio, permettendo ad esso di muoversi più liberamente rispetto a un pattern in cui l'olio risulta separato in pozzi isolati gli uni dagli altri.

Nella Figura 23, scattata in *brightfield* e con un ingrandimento di 100 volte, si nota che le creste di alluminio derivanti dalla microstrutturazione formano dei pillars, intorno a cui si inserisce il lubrificante, creando una superficie che ha due caratteristiche: la LIS ha una vasta parte di superficie coperta da lubrificante ($\approx 90\%$) e al contempo è impedito al lubrificante di scivolare via, essendo bloccato nelle valli dalla capillarità.

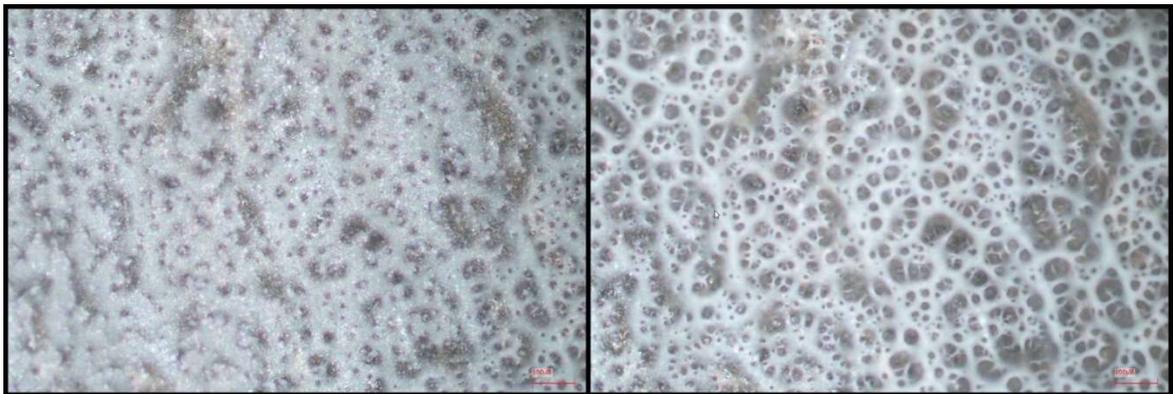
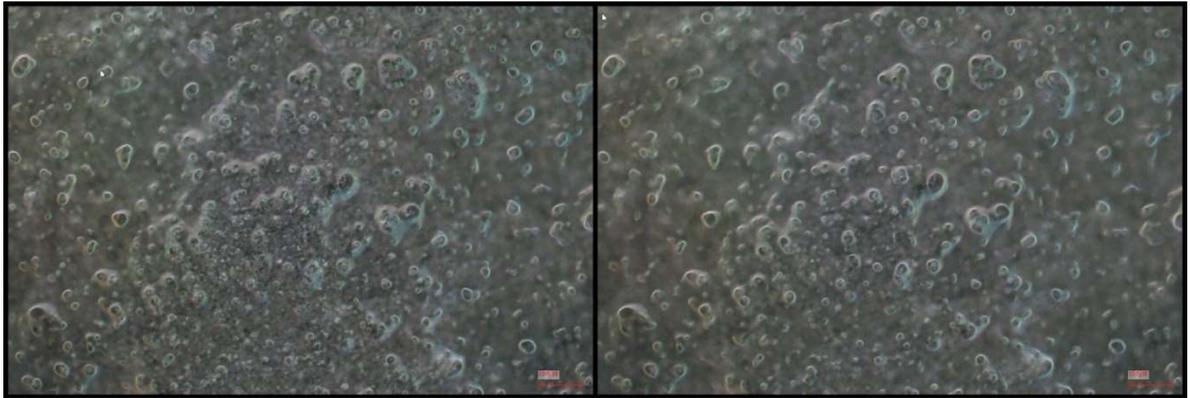


Figura 23_ LIS ingrandimento X100 BF, fuoco successivamente più profondo; in bianco l'olio minerale; scala rossa 100 μm

La successiva immagine (Figura 24) scattata in modalità *darkfield* permette di evidenziare più chiaramente le punte delle creste che emergono dall'olio (ogni cerchietto è la punta di un pillars), mettendo in risalto quanto effettivamente sia vasta la superficie di olio minerale in rapporto alla superficie di alluminio. Essendo che le LIS funzionano con una diversa tecnologia rispetto alle SHS, la presenza di vaste aree coperte di olio è proprio quello a cui si tende: infatti l'idrofobicità è data dal film di olio, che è di per sé idrorepellente, e la sfida sta nel non permettere all'olio di scivolare via intrappolandolo con strutturazioni adeguate del substrato.



*Figura 24_ LIS ingrandimento X100 DF, fuoco successivamente più profondo;
scala rossa 100 μ m*

Si noti nella Figura 25, che è stata scattata con un fascio di luce radente da sinistra e poi da destra (questo tipo di illuminazione consente di evidenziare tramite il contrasto di luci e ombre la planarità della superficie) che l'olio minerale, essendo ben inserito nelle valli dell'alluminio trattato, forma delle trapuntature in corrispondenza dei pillars (parti scure, o in ombra, in corrispondenza delle teste dei pillars), tendendo quindi a non uscire dalla strutturazione. Ciò fa supporre che il metodo di produzione consenta di non avere eccessi di olio che coprono totalmente la superficie, ma che invece il lubrificante sia inserito in profondità nella strutturazione come da aspettative.



Figura 25_ LIS ingrandimento X100 stessa porzione di superficie per tutte le immagini; (sx) immagine in BF illuminazione radente da sinistra; (centro) immagine in DF pillars in evidenza; (dx) immagine BF con illuminazione radente da destra; scala rossa 100 μ m

3.2 ANALISI DEL RIMBALZO

Ci si è focalizzati in questo studio sui comportamenti di gocce di dimensione costante che sono state fatte cadere da un'altezza di 8 mm, urtando le superfici preparate nel capitolo 2.2 attraverso il sistema descritto al capitolo 2.1. Per ogni supporto si sono eseguite dieci prove di caduta. Le prove sono state eseguite sul riferimento non trattato, sulla vernice anti-fouling, sulla SHS e sulle due LIS differenti per tipo di bagno di lubrificante. L'esperimento del rimbalzo di gocce sulle superfici fornisce come output video a 1000 fps che possono essere scomposti in sequenze di immagini che mostrano la progressione delle gocce nel tempo.

3.2.1 ANALISI FOTOGRAFICA DEL RIMBALZO (SHS E LIS)

Il risultato più rilevante è il ribalzo di gocce su SHS (Figura 26).

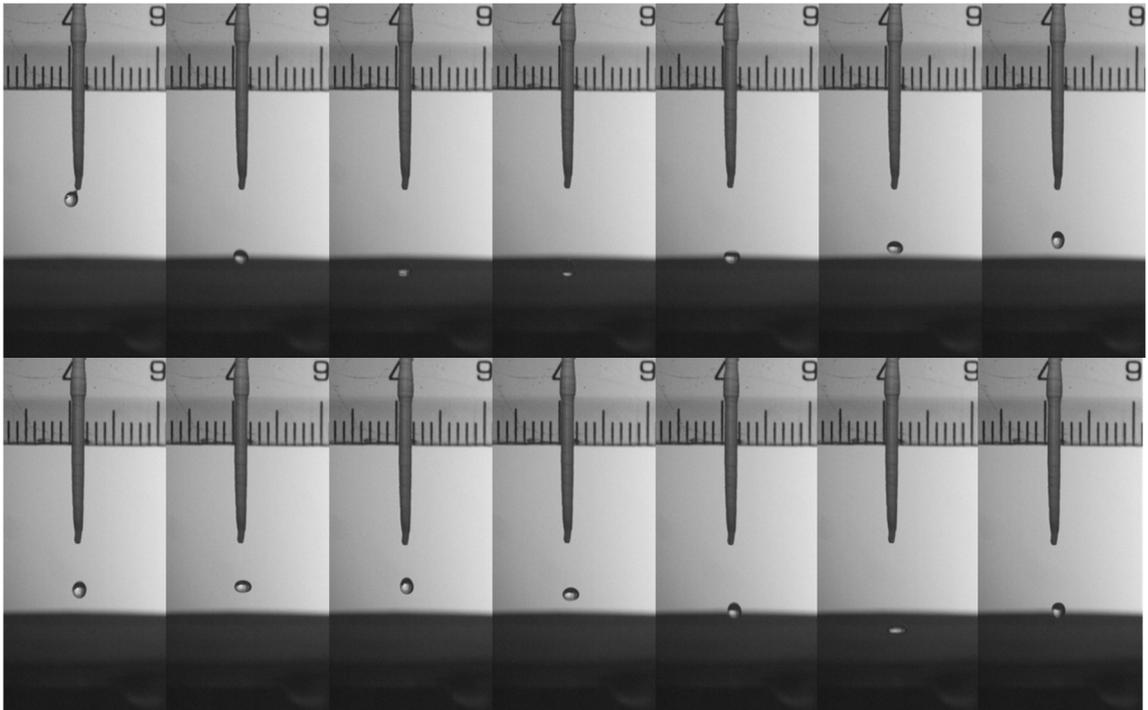


Figura 26_ sequenza di immagini del rimbalzo su una SHS; immagini con un intervallo di 5 ms.

Il fenomeno così osservato non avviene però in ogni condizione: dopo successivi tentativi si è giunti alla conclusione che gocce grandi e altezze elevate influissero negativamente sulla possibilità di rimbalzo di gocce integre e quanto più possibile sferiche. Infatti, per gocce troppo grandi, i fenomeni di convezione interni della goccia durante la fase di volo e ancora di più durante l'urto rendono estremamente variabile il profilo della goccia, perdendo progressivamente la classica forma a *pancake*. Se le distanze di caduta sono troppo elevate, le gocce all'urto si dividono in tante goccioline, impedendo uno studio energetico apprezzabile, visto che né la

quantità di massa di acqua che si separa dalla goccia principale né la velocità con cui si allontana sono trascurabili. Per esempio, in Figura 27 si vede che per gocce di 2 mg e un'altezza di circa 3 cm, si hanno ingenti modificazioni della struttura della goccia, fino alla divisione in seguito alle forze accumulate durante l'urto. La forza di coesione dell'acqua che tiene insieme la goccia non può competere con le forze generate dall'urto. Essendo che l'energia potenziale dipende proporzionalmente da altezza e massa, i parametri su cui si è andati a intervenire per diminuire le energie totali in gioco sono stati questi due.

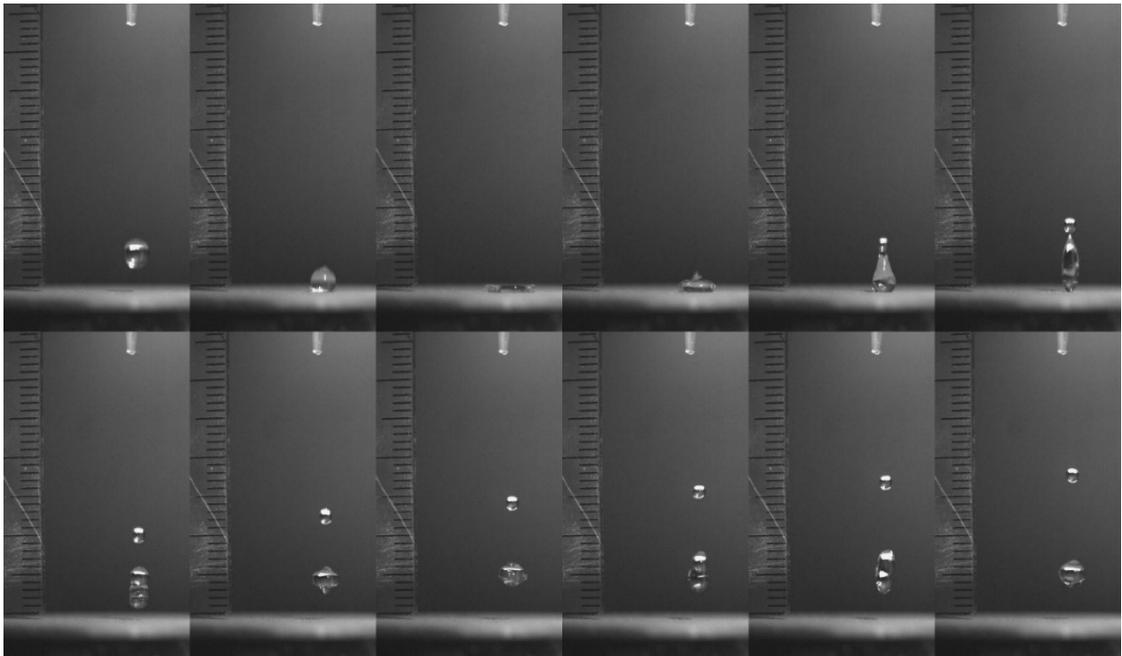


Figura 27_ sequenza di immagini del rimbalzo su SHS, altezza di partenza 3 cm; immagini con un intervallo di 5 ms.

Sulle superfici SHS con parametri di altezza e dimensione così studiati si osserva un rimbalzo completo e ripetuto per 3-4 volte di una goccia pressoché sferica, prima che diventino micro-rimbalzi che si sviluppano in meno di 10 ms e che portano la goccia ad arrestarsi in breve tempo. Il fenomeno completo dura circa 450 ms.

Con un'altezza di partenza, nel momento in cui la goccia si distacca dall'ago in Teflon, di 8.7 mm e un diametro della goccia di 1,69 mm, che porta a calcolare un peso di 2,52 mg con densità di 1 kg/dm³, si ha un'energia potenziale a $T_0=0$ s di 0,2151 mJ. A seguito del primo rimbalzo la goccia risale verticalmente di 5 mm, con un'energia potenziale a $T_1=70$ ms di 0,1236 mJ. L'energia dissipata durante l'urto, che comprende anche le minime dissipazioni termiche e di attrito che si hanno durante i momenti di volo della goccia, si trova come differenza tra le due energie potenziali a T_1 e a T_0 ed è 0,0915 mJ. Questo vuole dire che l'energia conservata dopo l'urto è il 57,5%.

In questi casi la goccia tende a comportarsi fisicamente come una palla elastica: una parte dell'energia potenziale, come visto in precedenza, viene conservata all'interno della goccia sotto forma di deformazione elastica della goccia stessa, energia che viene spesa per invertire la direzione della goccia e farla distaccare dalla superficie, superando l'energia superficiale che lega superficie e goccia

(Figura 28). Dalla massima deformazione elastica al momento in cui avviene il distacco dalla superficie passano 3 ms e il tempo totale di contatto con la superficie è di circa 7 ms.

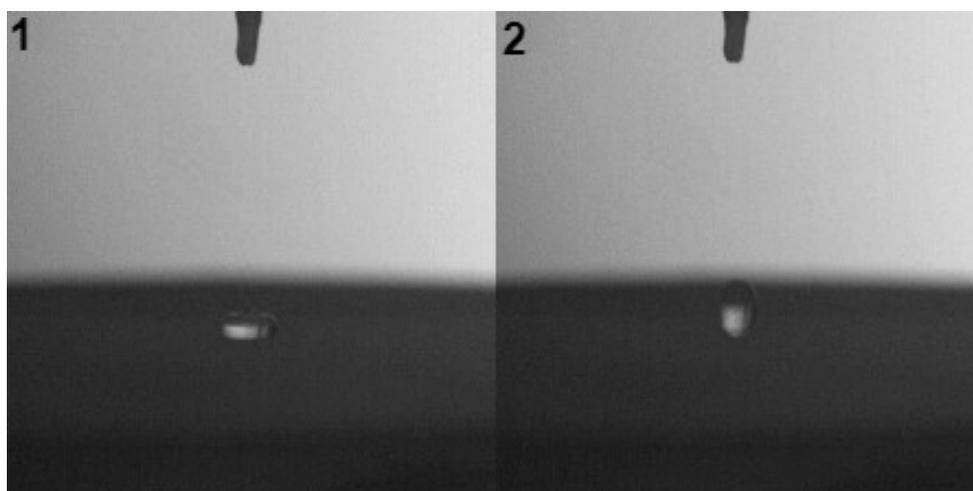


Figura 28_ (1) goccia nello stato di massima deformazione elastica; (2) momento di massimo rilascio di energia elastica di deformazione per distaccarsi dalla superficie. I due eventi sono temporalmente distanti 3 ms.

Nelle altre superfici osservate non si ha il rimbalzo della goccia, conseguenza di una maggiore dispersione energetica nell'urto: le superfici SHS sono le migliori per quanto riguarda la conservazione dell'energia.

Per quanto riguarda le LIS non esiste, per il nostro esperimento e nelle condizioni che ci siamo imposti, possibilità di avere rimbalzi anche minimi, ma si osservano fenomeni di "respirazione" della goccia dopo aver toccato la superficie in seguito all'urto: la goccia si schiaccia e si alza per 5-6 volte prima di immobilizzarsi (Figura 29).

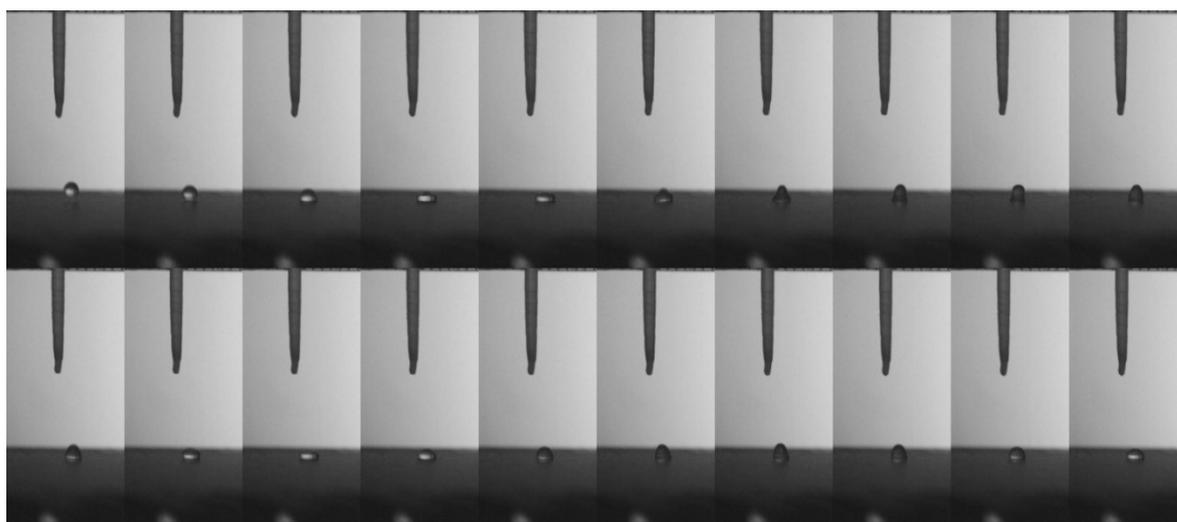


Figura 29_ sequenza di immagini dell'urto di una goccia su una LIS; immagini con un intervallo di 1 ms.

Le respirazioni sono infatti dovute ai moti convettivi interni alla goccia che si formano in misura superiore tanto più è idrofobica la superficie in esame, fino al caso estremo di un rimbalzo.

Alla fine delle respirazioni e una volta rimossa con delicatezza la goccia dalla superficie si nota come rimanga un cerchio di lubrificante che ricalca il profilo della parte di goccia in contatto con la superficie (Figura 30).



Figura 30_ olio spostato dalla LIS a causa dell'urto, fotografato dopo la rimozione della goccia

Ciò significa che l'interazione lubrificante/acqua potrebbe essere alla base del mancato rimbalzo, in quanto l'urto della goccia sulla superficie potrebbe provocare lo spostamento locale dell'olio nelle valli, e tale spostamento assorbire l'energia che manca per portare al rimbalzo.

Il movimento dell'olio assorbirebbe l'energia che nel caso della SHS viene preservata, smorzando un eventuale rimbalzo.

Le altre superfici esaminate (in Figura 31 a titolo di esempio si ha la superficie in alluminio non trattata) non hanno ovviamente nessun tipo di rimbalzo e una limitatissima respirazione, poiché l'energia superficiale tra acqua e superficie è troppo elevata per permettere alla goccia qualsiasi altra reazione che non sia diffondere sulla superficie, fino all'equilibrio energetico tra la forza prodotta nell'urto e l'energia superficiale.

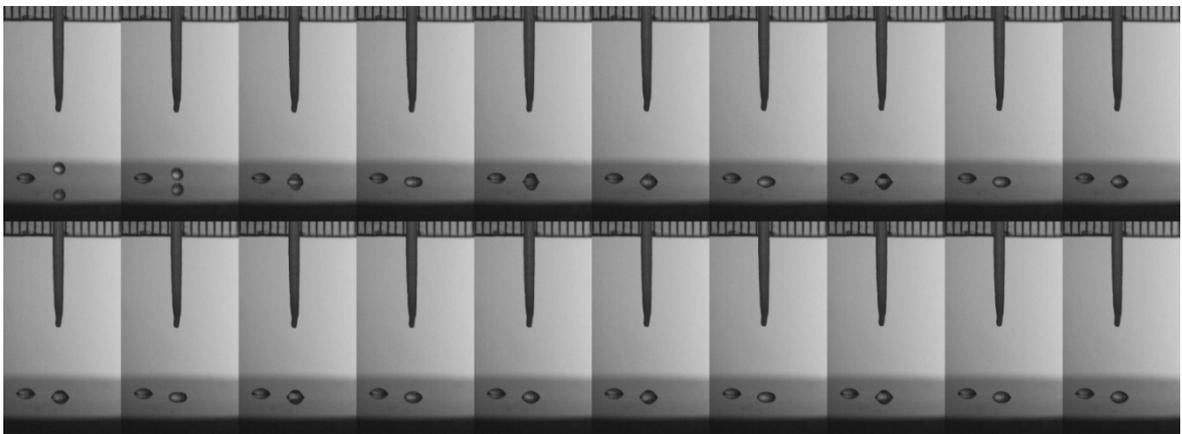


Figura 31_ sequenza di immagini dell'urto di una goccia su una superficie di alluminio non trattata; immagini con un intervallo di 2 ms.

3.2.2 SPREADING SPEED

Un altro fenomeno studiato attraverso l'esperimento di caduta è lo spreading speed, ovvero la velocità con cui la goccia, quando tocca la superficie, diffonde sulla stessa. Questo fenomeno fornisce un'idea della idrofobicità delle superfici nei confronti di un evento dinamico (che varia nel tempo).

La raccolta dati è avvenuta estrapolando dai video della caduta delle gocce i frame durante l'urto. In particolare, l'osservazione si è concentrata sui 3-4 frame che iniziano dal momento in cui la goccia sta per toccare la superficie (idealmente la posizione corretta è esattamente il momento in cui la goccia tocca la superficie in modo puntuale) e arrivano fino alla massima espansione dovuta alla deformazione elastica. Poi si è misurata la lunghezza della parte di goccia che effettivamente appoggia sulla superficie in ogni frame (per comodità e precisione di rilevazione si è misurata l'intera lunghezza di contatto, che è poi stata semplicemente divisa per due per avere l'effettiva velocità del fronte della goccia) (Figura 32).

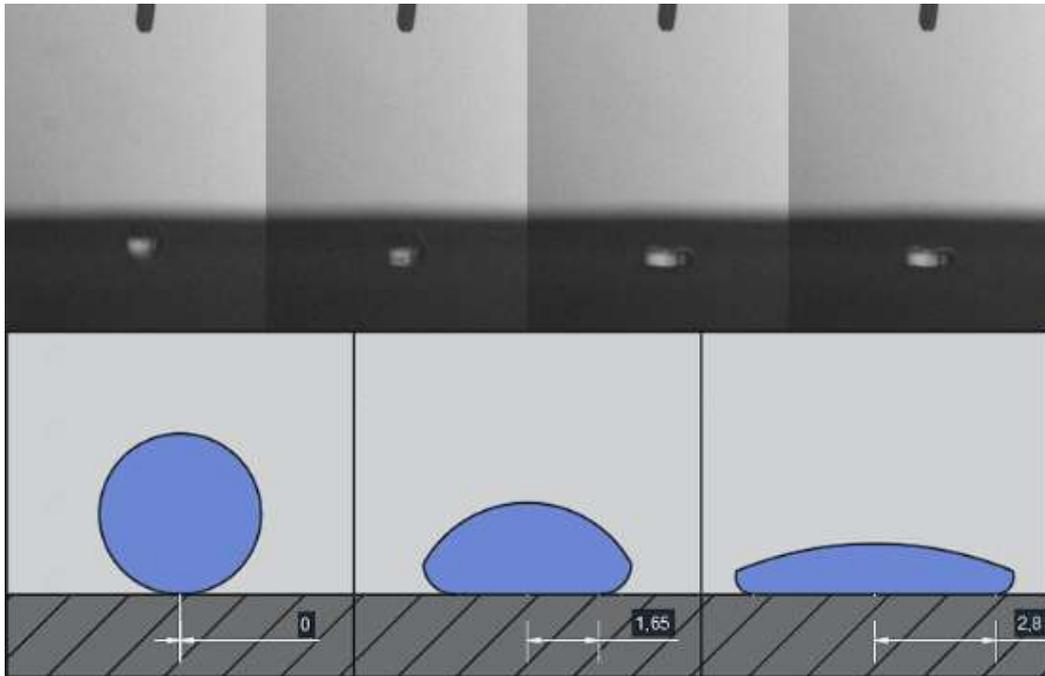


Figura 32_ (1) particolare dei frames presi in esame per misurare lo spreading speed; (2) schema del metodo di misura.

Ciò ha permesso di calcolare la velocità del fronte della goccia che diffonde sulla superficie ogni millisecondo e generare un grafico per ogni superficie analizzata.

Le superfici esaminate sono state: il riferimento non trattato, la vernice commerciale (Hempaguard), SHS, LIS con olio minerale, LIS con olio silconico.

In Tabella 2 si illustrano le velocità a parità di tempo trascorso per ogni superficie studiata: ovviamente all'istante $T=0$ tutte le velocità sono nulle perché si tratta del momento in cui la goccia tocca in modo puntuale la superficie

Tabella 2_ velocità istantanea del fronte delle gocce in avanzamento calcolata ogni millisecondo

velocità [mm/s]					
Tempo [s]	Non trattato	Hempaguard	LIS o. minerale	LIS o. siliconico	SHS 05
0,000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,001	0,07873	0,05925	0,04424	0,03937	0,04586
0,002	0,02557	0,02070	0,01623	0,01907	0,02394
0,003	0,01745	0,00690	0,01907	0,00446	0,00649
0,004	0,00041	0,00041	0,00325	0,00487	-0,00731

Da questi dati così ottenuti si perviene al grafico di Figura 33 che mostra l'andamento delle velocità nei primi 4 ms di cinque superfici diverse. In questo grafico si evidenzia come in tutte le superfici c'è un periodo che dura circa 1 ms in cui la velocità aumenta repentinamente e ciò è dovuto all'elevata energia cinetica che viene rapidamente convertita in energia di deformazione elastica ed energia superficiale. In questo momento l'energia cinetica è nettamente maggiore delle altre e quindi la goccia si allarga rapidamente sulla superficie. Con il passare del tempo però tale tendenza si inverte e infatti nei millisecondi successivi la velocità diminuisce fino a fermarsi giungendo al quarto millisecondo: le energie superficiali ed elastiche diventano preponderanti e cominciano a rallentare la goccia, fino a fermarla a ridosso del quarto millisecondo.

L'andamento delle curve sopra descritto è comune a tutte le superfici, ma ci sono importati differenze che caratterizzano il comportamento di ognuna di esse, o che per lo meno ci consentono di dividerle in gruppi.

Il primo aspetto che divide le superfici è il picco di accelerazione del primo millisecondo: si nota infatti che alcune superfici hanno un cambiamento di velocità più repentino di altre. Nello specifico il fronte della goccia del supporto non trattato accelera più velocemente delle altre superfici, seguito dalla vernice Hempaguard e poi dalle due LIS e dalla SHS.

La maggior accelerazione è data dal fatto che l'energia superficiale tra acqua e superfici è maggiore nei primi casi e via via decresce, quindi dove prevalgono le forze di coesione interne dell'acqua la goccia diffonde meno velocemente. Ciò permette alla goccia di trattenere energia sotto forma di energia di deformazione elastica, che nel caso della SHS (linea nera) consente, in un momento tra il terzo e il quarto millisecondo, di ottenere una velocità negativa, che comporta una inversione di direzione, in accordo con quanto visto in precedenza. Tale inversione è giustificata dal fatto che per le SHS avviene un rimbalzo a seguito dell'urto e quindi il fronte della goccia ritorna nella posizione di T=0 prima di distaccarsi e riprendere la fase di volo ascendente.

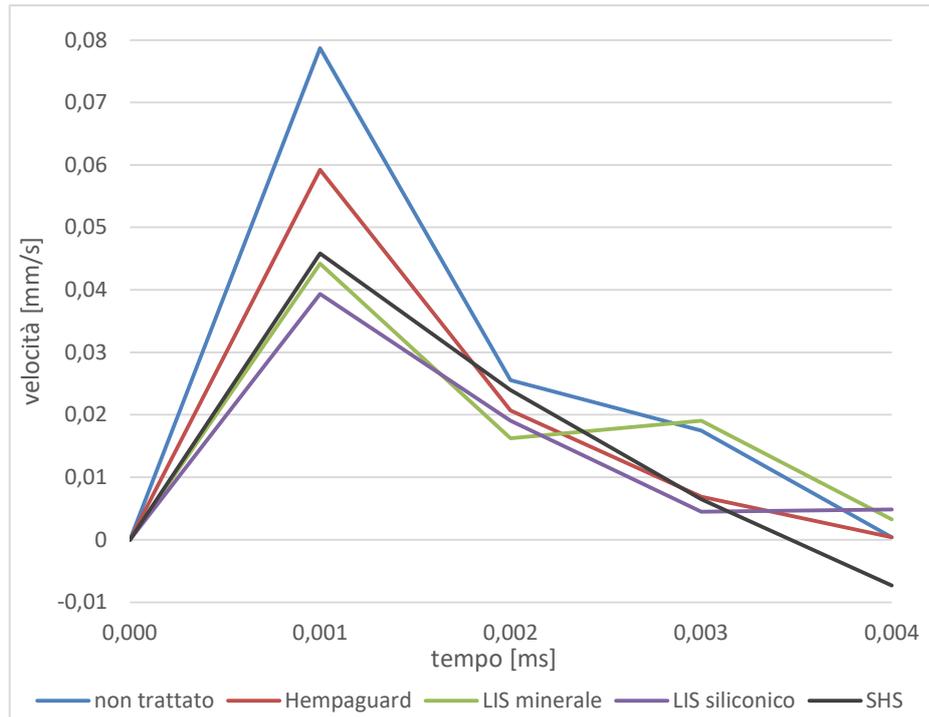


Figura 33_ Grafico spreading speed su tutte le superfici messe a confronto

3.2.3 ANALISI GRAFICA SHS

I dati video raccolti hanno permesso di studiare in modo particolareggiato il fenomeno dei rimbalzi sulle superfici SHS.

Analizzando i video, che sappiamo generare frame con una cadenza di uno ogni millisecondo, e avendo calcolato per ogni frame la distanza tra la superficie e il centro di massa della goccia si può arrivare ad avere la descrizione del moto della goccia allo scorrere del tempo.

Il grafico generato da questi valori (Figura 35) ha la forma del modulo di una sinusoide smorzata per la parte di volo, mentre la parte di contatto risulta molto difficile da studiare visivamente a causa della limitata risoluzione della fotocamera, ma verrà studiata analiticamente in seguito.

Altrettanto analiticamente, si può dedurre dal primo grafico quello delle velocità (Figura 36) e quello delle accelerazioni (Figura 37) come, rispettivamente, differenze di spazio percorso e differenze di velocità istantanee.

Il grafico di Figura 36 evidenzia come la velocità cresca mentre ci si avvicina alla superficie, infatti nella fase di volo entrano in gioco solamente la forza di gravità e resistenza dell'aria (*drag resistance*). Nella fase di contatto la velocità si azzerava, poi cambia verso, ricominciando con i valori dell'ultima fase di discesa, a meno dell'energia dissipata durante l'urto. A questo punto la velocità decresce fino ad annullarsi in corrispondenza della massima altezza raggiunta durante la fase di volo. Da qui in poi il fenomeno si ripete in modo costante e proporzionale per quanto riguarda le velocità, mentre il tempo intercorso tra un rimbalzo e l'altro resta costante per alcuni cicli.

Infine, nel grafico di Figura 37 le accelerazioni si mantengono costanti per tutta la fase di volo, in accordo con il fatto che la forza preponderante è quella di gravità (la *drag resistance*, che varia al variare della velocità, non è apprezzabile in questo tipo di grafico). Le variazioni sensibili di accelerazione sono tutte localizzate nelle vicinanze dei momenti di contatto con la superficie, in quanto altre forze entrano in gioco e modificano l'accelerazione della goccia: al momento dell'urto ha luogo una brusca decelerazione, a cui fa seguito una forte accelerazione al momento del distacco.

Si nota che tutti e tre i grafici sono caratterizzati da *spike* (punte) o flessi lungo tutto il loro percorso, fenomeni che sono particolarmente evidenti nelle fasi immediatamente successive al distacco della goccia dalla superficie, mentre sta iniziando la fase ascendente della goccia. Ciò è dovuto a fenomeni di contrazione successivamente orizzontali e verticali della goccia, che sono diretta conseguenza dell'urto e più specificamente della residua energia di deformazione elastica non del tutto spesa per vincere l'energia superficiale. Il fenomeno ha una dimensione osservabile (Figura 34), in cui il rapporto R tra gli assi delle due figure espresso come:

$$R = \frac{\text{asse orizzontale}}{\text{asse verticale}} \quad (8)$$

passa da 1,29 nella prima immagine a 0,69 nella seconda.

Allora la velocità diminuirà mentre R cresce e incrementerà quando R decresce, determinando le fluttuazioni dei grafici. Lo stesso tipo di ragionamento vale per l'accelerazione, che decrescerà con il crescere di R e viceversa.

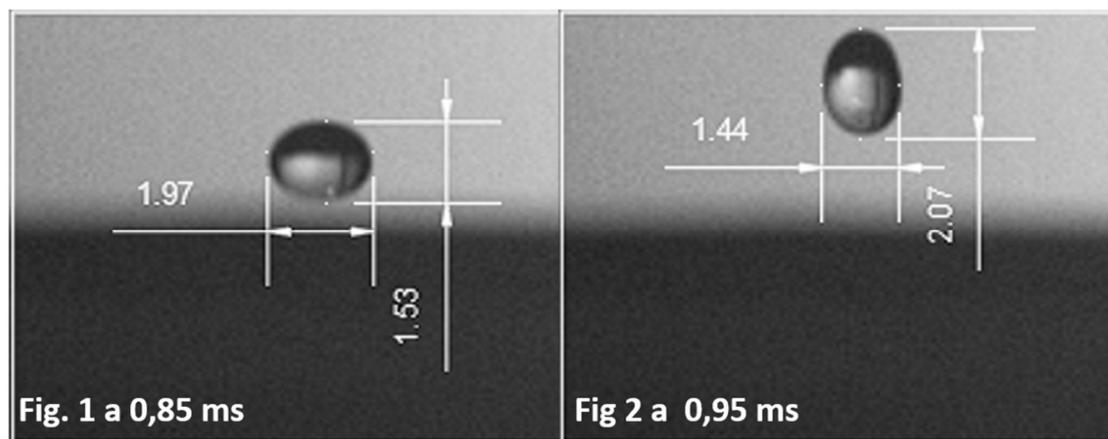


Figura 34_ esempio di successive contrazioni della goccia lungo due assi, uno perpendicolare e uno parallelo alla superficie.

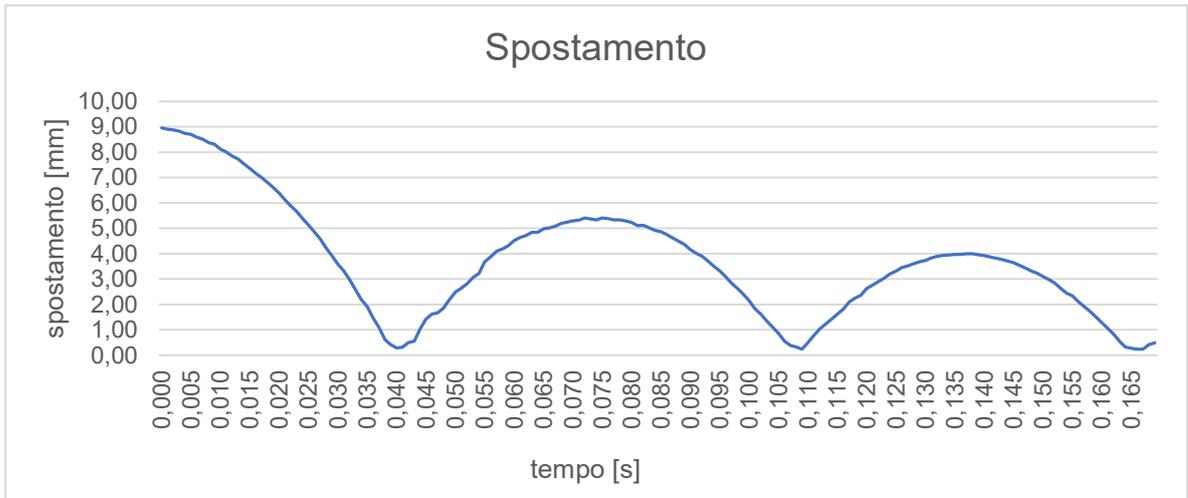


Figura 35_ grafico spostamento per i primi 170 ms

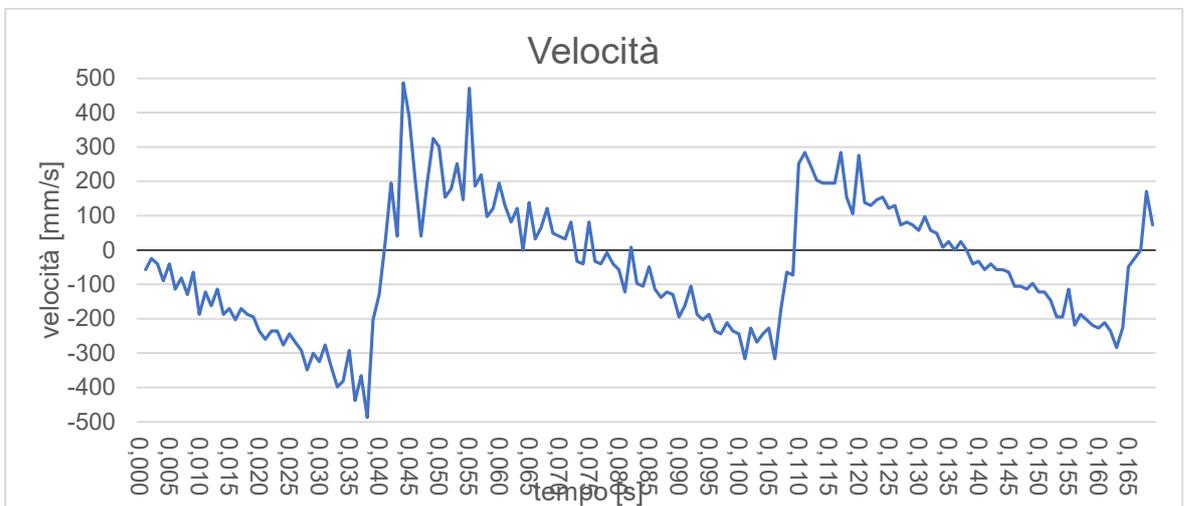


Figura 36_ grafico velocità per i primi 170 ms

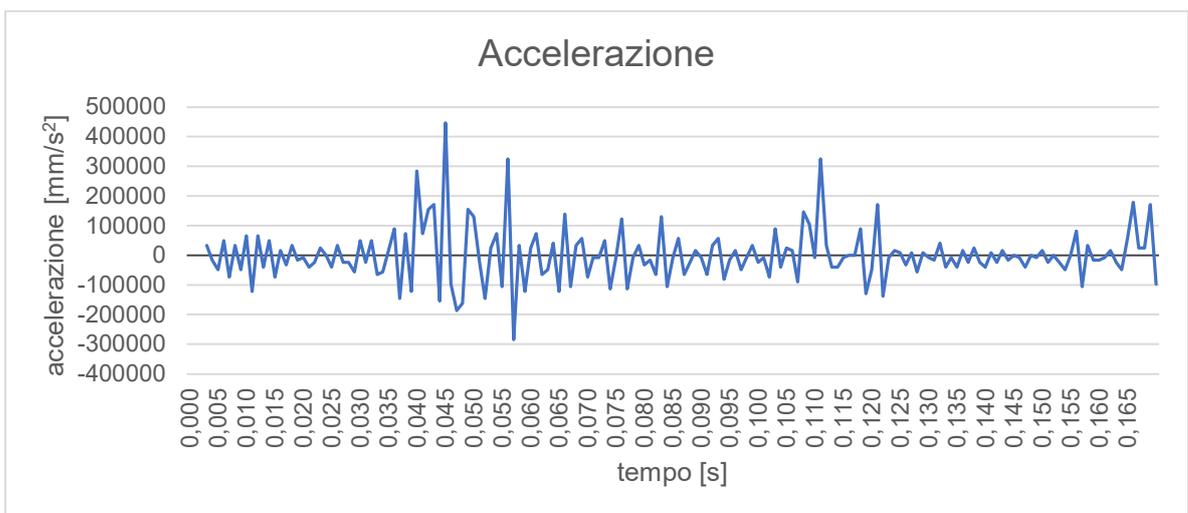


Figura 37_ grafico accelerazione per i primi 170 ms

3.3 ANALISI ANALITICA

Si è cercato di riportare il fenomeno delle gocce che rimbalzano sulle SHS visto nel capitolo 3.2.3 ad un modello matematico che descriva il moto di tutto l'evento.

Per fare ciò è comunque indispensabile dividere il fenomeno in due parti distinte: uno in cui la goccia è a contatto con la superficie e uno in cui è a contatto solamente con l'aria.

Questa divisione permette di studiare in ogni situazione le forze in gioco e, salvo approssimazioni, tenerne conto nelle debite equazioni.

Il fenomeno viene studiato come se la goccia fosse una pallina elastica (tipo una pallina da ping-pong) visto che, con i parametri fissati nel capitolo 2.3.2 e argomentati nel capitolo 3.2.1, la goccia si comporta effettivamente come se fosse tale: non si scompone in una moltitudine di goccioline durante l'urto, rimanendo costante la massa di acqua all'interno della goccia per tutti i rimbalzi.

Per le superfici che non offrono un rimbalzo si è cercato comunque di stabilire un metodo matematico che permetta attraverso equazioni di ottenere valori che caratterizzano ogni superficie per poterle confrontare.

3.3.1 MODELLO MATEMATICO SHS NELLA FASE DI VOLO

Lo sviluppo della fase di volo schematizzato nella Figura 38 (sx), mostra l'altezza della goccia dalla superficie in funzione del tempo per le prime collisioni; a causa della natura anelastica dell'urto goccia-superficie, l'altezza massima diminuisce successivamente ad ogni impatto.

Il diagramma di Figura 38 (dx) mostra le forze che agiscono su una goccia che cade:

- forza peso: $F_{body} = mg$ (9)

- forza di galleggiamento: $F_{buoy} = \rho g V$ (10)

- resistenza aerodinamica: $F_{aero} = \frac{1}{2} \rho A C_D v^2$ (11)

dove m , v , A , V sono rispettivamente la massa, la velocità, l'area della sezione trasversale e il volume per una sfera di raggio D , densità dell'aria ρ , coefficiente di resistenza C_D e accelerazione di gravità g . Ovviamente per la parte in cui la goccia risale la forza di gravità ha direzione inversa. La forza di galleggiamento influisce per circa 1% del peso, quindi per semplicità verrà tralasciata.

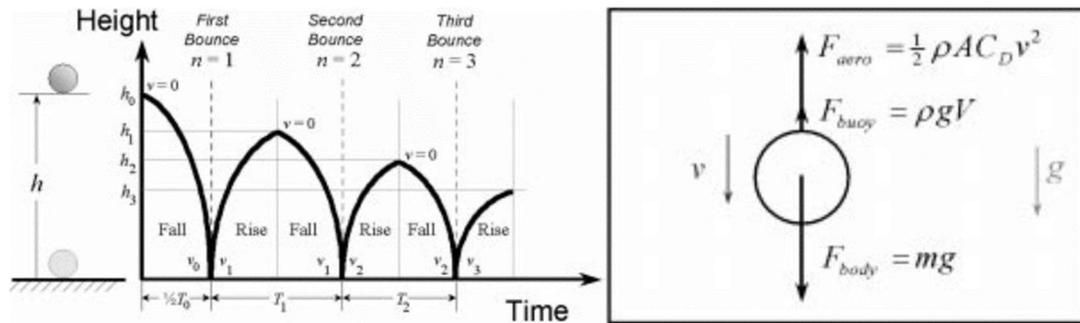


Figura 38_ (sx) schema rimbalzi; (dx) forze che agiscono sulla goccia nelle fasi di volo. Schemi tratti da M. Nagurka, "Aerodynamic Effects in a Dropped Ping-Pong Ball Experiment," *International Journal of Engineering Education*, vol. 19, no. 4, 2003.

Se si ignora la resistenza aerodinamica, l'accelerazione della goccia è costante e dipende solo dalla gravità, quindi con equazione $g = dv/dt$ facilmente integrabile. Con queste ipotesi, il tempo di volo tra un rimbalzo e l'altro è determinato da segmenti temporali simmetrici durante la fase di ascesa e caduta: il tempo intercorso tra il contatto con la superficie e la massima altezza è lo stesso tra la massima altezza e la superficie, e ognuno è la metà del tempo totale di volo. [92] Se invece consideriamo la resistenza aerodinamica, si può sviluppare un modello che ne consideri gli effetti ritardanti durante la fase di volo. Infatti, quando la *drag resistance* è inclusa, il tempo di volo T_n tra il rimbalzo n e il rimbalzo $(n+1)$ presenta segmenti temporali di ascesa e caduta non simmetrici. Infatti, anche se le perdite aerodinamiche sono presenti sia nella fase ascendente che di caduta, il tempo dalla superficie alla massima altezza e dalla massima altezza alla superficie non è uguale e la velocità di decollo v_n associata al rimbalzo n -esimo non è uguale alla velocità $v_{(n+1)}$ prima dell'impatto con la superficie al $(n+1)$ -esimo rimbalzo. L'equazione del movimento di una goccia che cade può essere scritta in una forma che mostri la forza normalizzata rispetto alla forza peso del corpo:

$$g \left(1 - \frac{F_{aero}}{F_{body}} \right) = \frac{dv}{dt} \quad (12)$$

E similmente per una goccia che ascende possiamo scrivere:

$$-g \left(1 + \frac{F_{aero}}{F_{body}} \right) = \frac{dv}{dt} \quad (13)$$

L'entità del termine della forza normalizzata determina l'importanza degli effetti aerodinamici sul modello, in cui si assume costante il coefficiente di resistenza aerodinamica C_D (se il modello utilizzasse un coefficiente di resistenza aerodinamica variabile in dipendenza della velocità servirebbero relazioni empiriche per determinarlo).

La forza aerodinamica normalizzata può essere scritta come una funzione quadratica della velocità:

$$\frac{F_{aero}}{F_{body}} = \beta v^2 \quad \text{in cui } \beta = \left(\frac{\rho A C_D}{2mg} \right) \quad (14)$$

La dipendenza della resistenza aerodinamica dalla velocità è quadratica solo dopo il regime di Stokes, cioè se $Re > 1$. Se $Re \leq 1$ invece il moto sarà governato dalle forze viscoso e la dipendenza sarà lineare. Essendo che le equazioni presentate hanno una dipendenza quadratica, si è verificato che l'esperimento si svolgesse interamente con valori di $Re > 1$. Per fare ciò si è calcolato il numero di Reynolds per tutte le velocità istantanee, espresso come $Re = \rho v D / \mu$, in cui $\rho = 1,225 \text{ kg/m}^3$ è la densità dell'aria, v è la velocità istantanea, $D = 1,69 \text{ mm}$ è il diametro della goccia e $\mu = 0,000181 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ è la viscosità dinamica dell'aria. Si è così osservato che si rilevano valori di $Re < 1$ solo per gli istanti in cui la goccia raggiunge la massima altezza e in cui la velocità è nulla o molto bassa. Con il metodo inverso si è calcolata la velocità ($v_{Re=1} = 8,74 \text{ mm/s}$) alla quale $Re=1$ e si sono inserite nel grafico delle velocità di Figura 36 due linee orizzontali che rappresentano il limite entro cui il moto è in regime di Stokes, evidenziando come pochissimi punti si trovano all'interno della regione di moto viscoso compreso tra le due linee (Figura 39). Ciò permette di usare il modello di dipendenza quadratica per le fasi di volo.

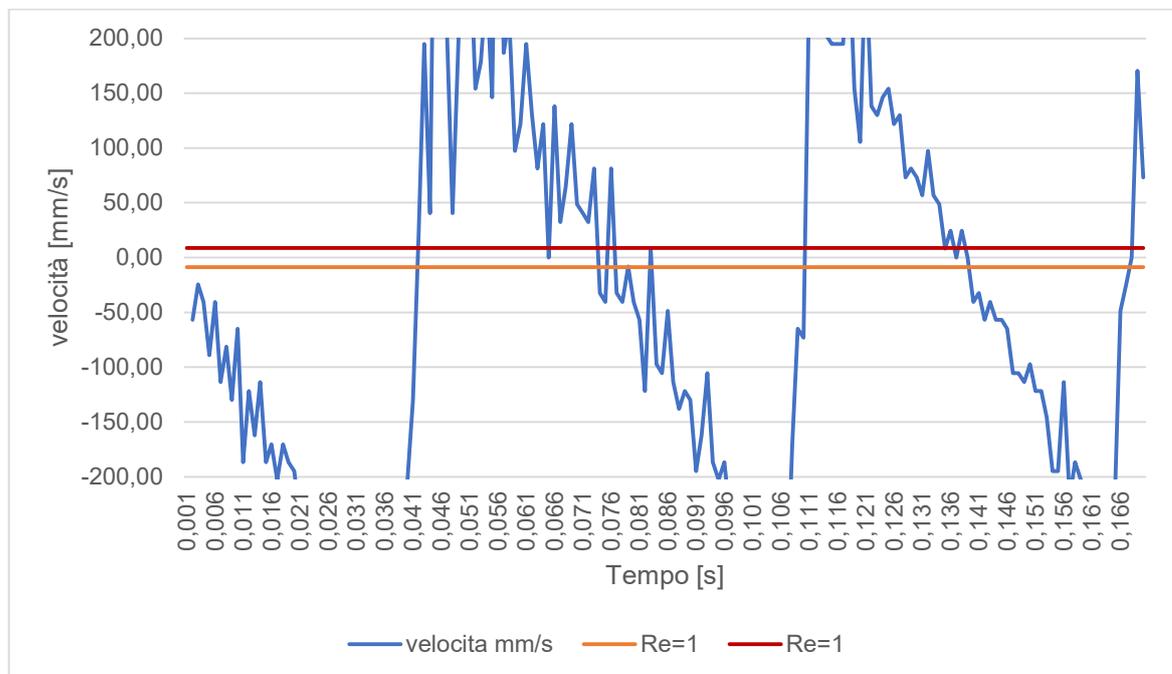


Figura 39_ velocità e numero di Reynolds a confronto per individuare le regioni di regime viscoso e inerziale

L'equazione del moto per la caduta può essere scritta come:

$$g(1 - \beta v^2) = \frac{dv}{dt} \quad (15)$$

E quella per la risalita come:

$$-g(1 + \beta v^2) = \frac{dv}{dt} \quad (16)$$

Queste equazioni, analiticamente risolte, restituiscono per la caduta:

$$v = v_t \tanh\left(\frac{gt}{v_t}\right) \quad (17)$$

Mentre per la risalita:

$$v = v_t \tan\left[\tan^{-1}\left(\frac{v_{off}}{v_t}\right) - \frac{gt}{v_t}\right] \quad (18)$$

In cui: v_{off} è la velocità iniziale con cui la goccia parte dopo il contatto con la superficie al tempo $t=0$, $v_t = 1/\sqrt{\beta}$ è la velocità finale prima di toccare la superficie, cioè la velocità massima ottenibile. L'espressione di v_t è ricavata ponendo a zero la derivata dell'equazione (15). L'equazione (18) è valida solo per v positive.

Dall'equazione del moto (15) posso essere ricavate espressioni aggiuntive valide in determinate condizioni: se la goccia cade da ferma lo spostamento verticale y può essere ricavato in funzione della velocità come:

$$y = \left(\frac{v_t^2}{2g}\right) \ln\left(\frac{v_t^2}{v_t^2 - v^2}\right) \quad (19)$$

O in funzione del tempo come:

$$y = \left(\frac{v_t^2}{2g}\right) \cosh\left(\frac{gt}{v_t}\right) \quad (20)$$

Dalle espressioni viste finora risulta evidente che per descrivere analiticamente l'intero spostamento verticale della goccia mentre non è a contatto con la superficie si deve dividere il fenomeno in due parti: una in cui la goccia risale fino a raggiungere la massima altezza e velocità nulla e una dove raggiunge la massima velocità v_t e altezza nulla.

Per la parte di risalita si è così proceduto: con l'equazione (18) possiamo calcolare la velocità istantanea (ogni millisecondo) della goccia che risale dopo il contatto con la superficie fino a raggiungere la massima altezza, avendo a disposizione dall'esperimento le velocità istantanee appena terminato il primo urto e appena prima che la goccia tocchi di nuovo la superficie. Integrando la velocità così ottenuta si ottiene lo spostamento istantaneo con la resistenza aerodinamica.

Per la parte di discesa: usando l'equazione (19) che descrive direttamente lo spostamento verticale di caduta con la resistenza aerodinamica e che richiede come dato iniziale la v_t (velocità prima dell'impatto) e come variabile il tempo trascorso, parametri che ricaviamo dalla prova sperimentale, si può direttamente calcolare lo spostamento.

Si sono così costruiti grafici (Figura 40 e Figura 41) spostamento-tempo delle prime due fasi di volo complete che contengono:

- lo spostamento rilevato nella fase sperimentale;
- lo spostamento analiticamente calcolato con la resistenza aerodinamica visto in precedenza;
- lo spostamento in assenza di resistenza aerodinamica espresso come $y = 1/2 gt^2 + v_0 t + s_0$ in cui $v_0 = v_t$ e s_0 è l'altezza del centro di massa della goccia dalla superficie al momento del distacco.



Figura 40_ grafico prima fase di volo completa

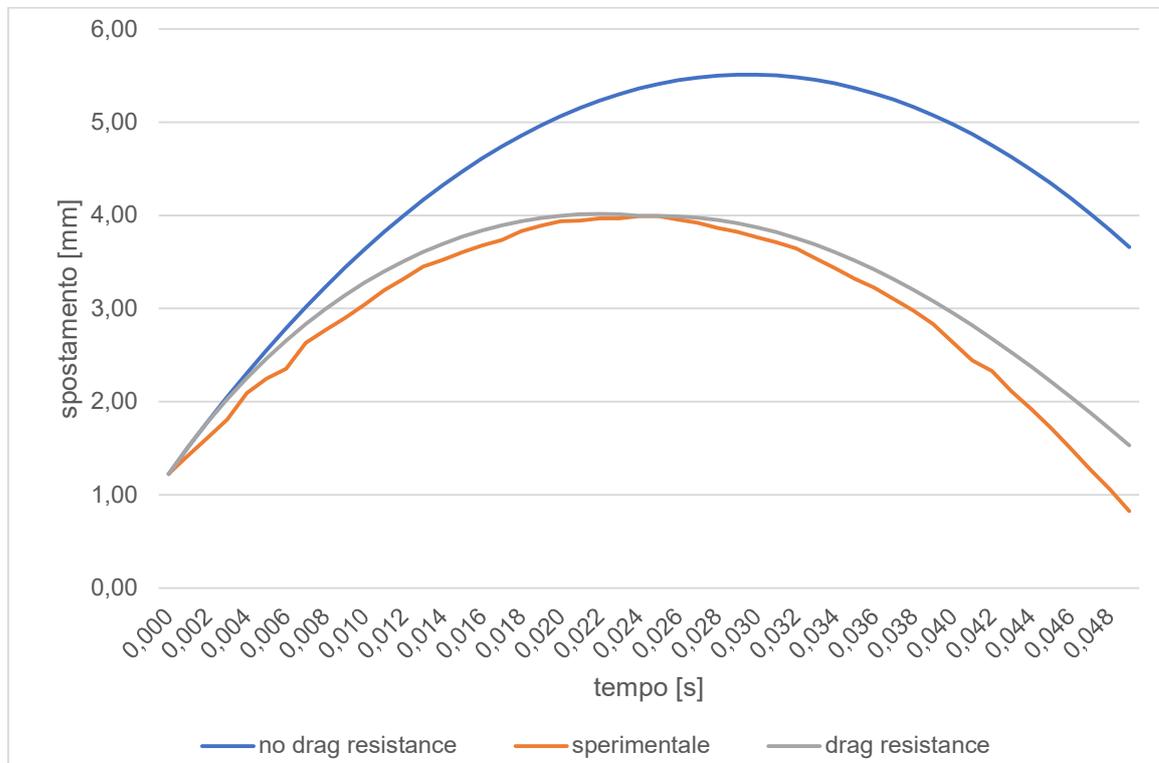


Figura 41_ grafico seconda fase di volo completa

Dai grafici si nota che ovviamente la curva senza resistenza dell'aria raggiunge una quota maggiore, non essendo smorzata e che, come previsto dalla teoria, impiega più tempo a completare l'arco, dividendosi peraltro in due segmenti identici. Si nota anche che il modello analitico che considera la drag resistance è aderente alla curva sperimentale. Si conclude quindi che il modello matematico applicato è funzionale a descrivere il fenomeno oggetto di studio.

L'analisi del primo semi-arco, generato dal distacco della goccia dall'ago e finito con il primo impatto sulla superficie, non viene riportato in quanto soffre degli effetti della vibrazione dell'ago stesso, che imprime una forza iniziale che, seppur minima, influenza il moto della goccia, impedendone uno studio preciso e risultati soddisfacenti.

3.3.2 MODELLO MATEMATICO SHS NELLA FASE DI CONTATTO

Diversamente dalla fase di volo, che è influenzata solo dalla resistenza aerodinamica e dalla gravità, la modellazione della fase di contatto con la superficie è influenzata da altri fattori. Il comportamento dell'urto e dell'eventuale successivo rimbalzo deve essere trattato come un sistema molla-smorzatore in parallelo, noto come Modello Kelvin-Voigt (o di viscoelasticità). Nel nostro caso di studio la tensione interna della goccia svolge la funzione di molla, mentre la tensione superficiale tra superficie e acqua svolge la funzione di smorzatore.

Come illustrato da Nagurka e Huang [93], il comportamento di una sfera che urta una superficie è studiata con il modello di Figura 42 (sx), dove la sfera ha una massa m , smorzamento viscoso c , rigidità lineare k .

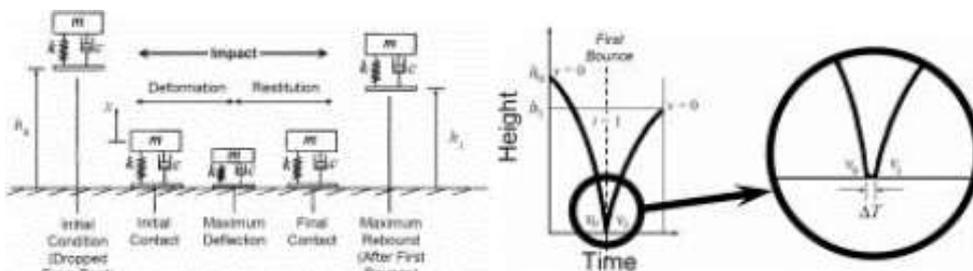


Figura 42_(sx) schema del sistema molla smorzatore durante l'urto; (dx) schema della durata limitata, ma misurabile del tempo di permanenza a contatto della goccia. Schemi tratti da Nagurka and Huang [93].

Quando la sfera è in contatto con la superficie, si verificano deformazione e restituzione. L'equazione del moto che la descrive è quella del moto armonico, ed è del tipo:

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = -mg \quad (21)$$

da questa prima equazione si deducono già le dimensioni di $c=[\text{kg/s}]$ e $k=[\text{kg/s}^2]$. Con le condizioni iniziali di $x(0)=0$ e $\dot{x}(0)=-v_0$ in cui v_0 è la velocità della goccia appena prima del contatto. Integrando l'equazione (21) si ottiene:

$$x(t) = \left[\frac{cg-2kv_0}{2k\omega_d} \sin \omega_d t + \frac{mg}{k} \cos \omega_d t \right] e^{\left(-\frac{c}{2m}t\right) - \frac{mg}{k}} \quad (22)$$

in cui ω_d , la pulsazione naturale smorzata calcolata in [1/s], è espressa come:

$$\omega_d = \frac{1}{2m} \sqrt{4km - c^2} \quad (23)$$

la funzione (22) si applica con $x(t) < 0$ e $\omega_d > 0$. La x è misurata verticalmente nel centro di massa della goccia, con $x=0$ quando la goccia sta per toccare la superficie. In questa situazione sull'asse delle ascisse il tempo è posto a 0.

Il tempo di contatto ΔT , mostrato in Figura 42 (dx), è il tempo in cui il centro di massa della goccia passa da $x=0$, diventa negativo e torna $x=0$.

Matematicamente, il tempo ΔT di contatto è la prima soluzione finita dell'equazione $x(\Delta T)=0$; dalla soluzione non nulla dell'equazione (22) ottengo:

$$x(t) = \left[\frac{cg-2k_0}{2k\omega_d} \sin \omega_d \Delta T + \frac{mg}{k} \cos \omega_d \Delta T \right] e^{\left(-\frac{c}{2m}\Delta T\right) - \frac{mg}{k}} \quad (24)$$

che in generale ha molteplici soluzioni.

Tale equazione è difficile da risolvere analiticamente, quindi si può trovare una forma approssimata riarrangiando la (22):

$$x(t) = -\frac{v_0}{\omega_d} e^{\left(-\frac{c}{2m}t\right)} \sin \omega_d t - \frac{mg}{k} \left[1 - e^{\left(-\frac{c}{2m}t\right)} \left(\cos \omega_d t + \frac{c}{2m\omega_d} \sin \omega_d t \right) \right] \quad (25)$$

la massima ampiezza del primo termine a destra v_0/ω_d è la deformazione dinamica dovuta all'impatto per la velocità prima del contatto v_0 ; la massima ampiezza del secondo termine a destra mg/k è la deformazione statica dovuta al peso. Se si assume $mg/k \ll |v_0/\omega_d|$, che è ragionevole per una goccia di dimensioni limitate, si può ignorare il secondo termine dell'equazione (25) e quindi riscriverla come:

$$x(t) = -\frac{v_0}{\omega_d} e^{\left(-\frac{c}{2m}t\right)} \sin \omega_d t \quad (26)$$

il tempo di contatto ΔT può essere trovato come la soluzione non nulla dell'equazione (26) calcolata per $x(t)=0$ ottenendo:

$$\Delta T = \frac{\pi}{\omega_d} \quad (27)$$

il modulo elastico k e lo smorzamento c possono essere correlate al tempo di contatto ΔT e al coefficiente di restituzione ε :

$$\varepsilon = \left| \frac{\dot{x}(\Delta T)}{\dot{x}(0)} \right| \quad (28)$$

che rappresenta il modulo del rapporto tra le velocità di inizio e di fine contatto della goccia con la superficie (v_0 e v_1). Se non ci fossero perdite avremmo $\varepsilon=1$, mentre per una collisione anelastica si ha $0 < \varepsilon < 1$ perché una quantità di energia cinetica è

trasformata nella deformazione del materiale. Queste perdite sono rappresentate dal coefficiente di smorzamento c .

La velocità con cui la goccia riparte dopo la collisione si può calcolare differenziando l'espressione (26) e calcolandola per $t=\Delta T$ e ottenendo:

$$v_1 = \dot{x}(\Delta T) = -v_0 e^{\left(-\frac{c}{2m}\Delta T\right)} \quad (29)$$

se inserisco la (29) nell'equazione (28) posso calcolare il coefficiente di restituzione come:

$$\varepsilon = e^{\left(-\frac{c}{2m}\Delta T\right)} \quad (30)$$

fissato c e m (massa della goccia), minore è il tempo di contatto ΔT , maggiore è il coefficiente di restituzione ε e viceversa.

Manipolando le equazioni (23), (27), (30) il modulo elastico k può essere espresso come:

$$k = m \left(\frac{\pi}{\Delta T}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{\ln \varepsilon}{\pi}\right)^2\right] \quad (31)$$

riarrangiando l'equazione (30) posso calcolare il coefficiente di smorzamento c :

$$c = -\frac{2m}{\Delta T} \ln \varepsilon \quad (32)$$

siamo quindi giunti a definire i due parametri c e k in funzione di m , ΔT e ε . Cioè possiamo definire i coefficienti di elasticità e di smorzamento sulla base di grandezze determinabili dalle prove sperimentali. Ora si possono calcolare le equazioni (23), (31) e (32) e inserire i risultati nell'espressione (26) per poter graficare lo spostamento del centro di massa della goccia durante tutta la fase di urto, verificando prima che l'espressione $mg/k \ll |v_0/\omega_d|$ sia effettivamente valida.

Allora se nel primo urto con la superficie i valori sperimentali rilevati sono $v_0=-370$ mm/s, $v_1= 256$ mm/s, $\Delta T=0.007$ s, $m=2.52$ mg, trovo $\varepsilon=0.6908$, $c=266$ mg/s, $k=514617$ mg/s² e con questi valori calcolo $\omega_d=449$ 1/s, con il rapporto tra $mg/k=0.048$ mm, $v_0/\omega_d=0.825$ mm uguale a $0.058 \ll 1$.

Si possono ora inserire tutti i valori trovati nell'equazione (26) per trovare gli spostamenti del centro di massa durante il rimbalzo (Tabella 3).

Tabella 3_ valori dello spostamento sperimentale e analitico del primo contatto, la colonna "frames" si riferisce ai fotogrammi utilizzati

time [s]	frames	spost analitico [mm]	spost sperimentale [mm]
0,000	0,037	0,000	0,162
0,001	0,038	-0,339	-0,325
0,002	0,039	-0,580	-0,528
0,003	0,040	-0,686	-0,658
0,004	0,041	-0,651	-0,634
0,005	0,042	-0,495	-0,439
0,006	0,043	-0,261	-0,398
0,007	0,044	0,000	0,089

Si è poi tracciato il grafico dello spostamento del centro di massa della curva sperimentale e di quella calcolata analiticamente (Figura 43).

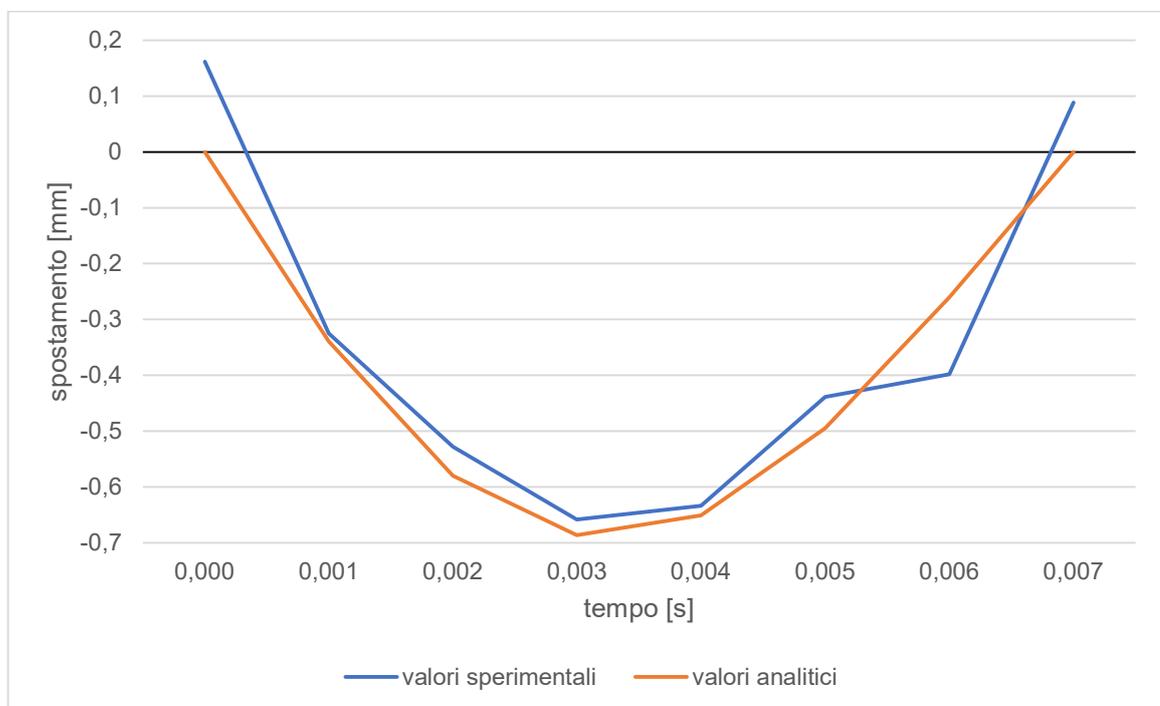


Figura 43_ grafico dello spostamento del centro di massa durante il primo urto con la superficie. Confronto tra andamento sperimentale e analitico.

Il confronto con i dati sperimentali mostra una buona adesione del modello ai dati sperimentali, considerata la difficoltà della raccolta dati per spostamenti nell'ordine dei decimi di millimetro.

Si può sviluppare lo stesso modello per ogni momento di contatto; a titolo di esempio si mostra come si presenta il secondo rimbalzo, che presenta i seguenti valori: $v_0 = -260$ mm/s, $v_1 = 214$ mm/s, $\Delta T = 0.007$ s, $m = 2.52$ mg, trovo $\epsilon = 0.825$, $c = 138$ mg/s, $k = 509483$ mg/s² e con questi valori calcolo $\omega_d = 449$ 1/s, con il rapporto tra $mg/k = 0.049$ mm, $v_0/\omega_d = 0.578$ mm uguale a $0.083 \ll 1$.

Si calcolano di nuovo i valori calcolati con l'equazione (26) e si raccolgono nella Tabella 4.

Tabella 4_ valori dello spostamento sperimentale e analitico del secondo contatto, la colonna "frames" si riferisce ai fotogrammi utilizzati

time [s]	frame	spost analitico [mm]	spost sperimentale [mm]
0,000	0,037	0,000	-0,869
0,001	0,038	-0,244	-1,113
0,002	0,039	-0,428	-1,297
0,003	0,040	-0,520	-1,388
0,004	0,041	-0,505	-1,374
0,005	0,042	-0,394	-1,263
0,006	0,043	-0,213	-1,081
0,007	0,044	0,000	-0,869

Il grafico di Figura 44 mostra di nuovo lo spostamento sperimentale e analitico a confronto.

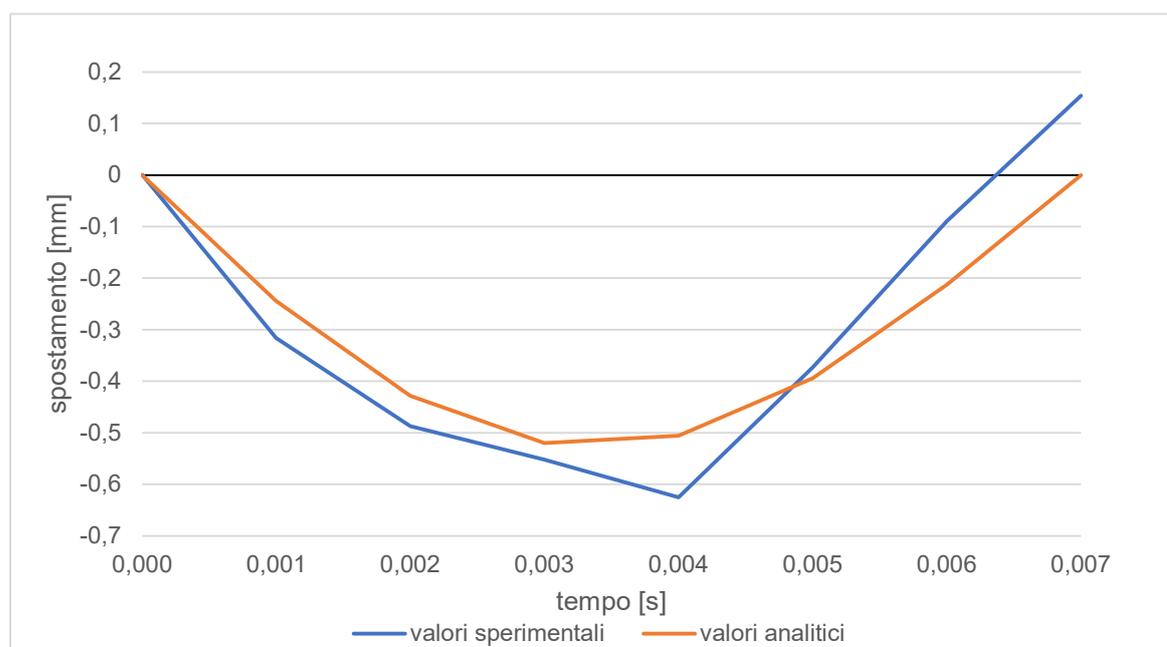


Figura 44_ grafico dello spostamento del centro di massa durante il secondo urto con la superficie. Confronto tra andamento sperimentale e analitico.

Si nota come nel primo rimbalzo il centro di massa della goccia si abbassa di 0.7 mm al di sotto dello 0, che ricordiamo è stato settato nel punto del centro di massa nel momento in cui la goccia lambisce la superficie, mentre nel secondo si abbassa di 0.5 mm. Inoltre, tra i due rimbalzi il coefficiente di smorzamento si abbassa (da $c_1=266$ mg/s a $c_2=138$ mg/s), restando invece quasi invariato il coefficiente di elasticità (da $k_1=514'617$ mg/s² a $k_2=509'482$ mg/s²).

Considerando che ogni rimbalzo ha un particolare valore di elasticità e smorzamento, se si volessero classificare le SHS, si potrebbe considerare il primo rimbalzo e i rispettivi valori c e k per caratterizzare le superficie.

Riunendo i grafici dei due modelli si perviene al grafico che descrive lo spostamento del centro di massa di una goccia nella sua totalità (Figura 45).

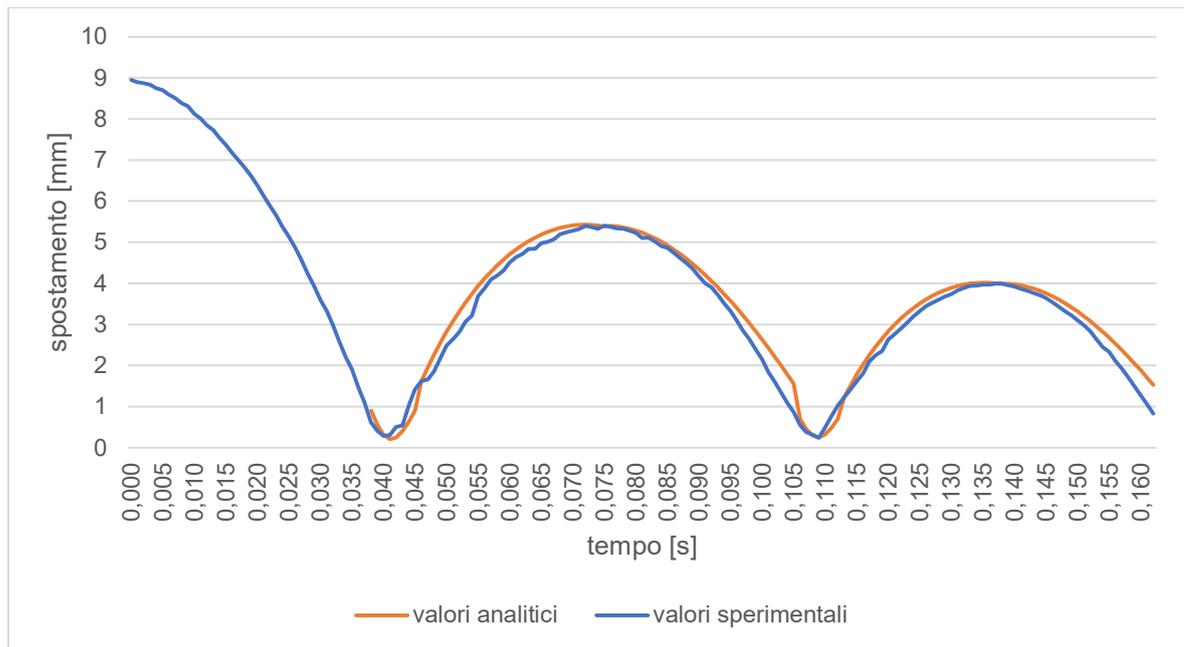


Figura 45_ spostamento analitico e sperimentale delle fasi di volo e di urto unificate

3.3.3 ADEGUAMENTO MODELLO PER LIS E ALTRE SUPERFICI SENZA RIMBALZO

Finora si sono analizzate solo le SHS in quanto sono le uniche che, effettuando un rimbalzo, fornivano valori con cui i modelli analitici avevano una soluzione calcolabile.

I valori di c e k sono infatti calcolabili tramite le equazioni (31) e (32), che non sono calcolabili per $\Delta T = \infty$ (che si ottiene ipotizzando infinito il tempo di permanenza a contatto), e $\varepsilon = 0$ (che si ottiene ponendo a zero la velocità di ripartenza della goccia dopo il contatto, cioè $v_{off} = 0$ essendo che non c'è distacco dalla superficie).

Si è pensato a un modo per caratterizzare anche le LIS attraverso alle equazioni usate in precedenza per classificare le SHS, metodo che prevede l'individuazione di due valori c e k che forniscono un'idea sulla componente elastica e su quella viscosa delle superfici durante l'urto.

Come visto nel capitolo 3.2.1, al posto di un rimbalzo completo, le LIS e le altre superfici mostrano un fenomeno simile, ma di entità molto più limitata: la *respirazione*.

Analizzando questo fenomeno non si possono trovare i valori del tempo di contatto o della velocità di ripartenza dopo il contatto con la superficie, ma si può comunque osservare lo spostamento del centro di massa durante la lunga fase di contatto. Con un programma CAD si è calcolato il centro di massa della goccia in ogni immagine, per poi misurare la distanza dal centro di massa della goccia a riposo (Figura 46). Il movimento del centro di massa può essere plottato in un grafico, settando $y=0$ per

il centro di massa della goccia a riposo alla fine della respirazione. Il grafico che si osserva è un moto armonico smorzato.

Se si osservano le equazioni da cui si è partiti (21) e quelle a cui si è arrivati alla fine delle manipolazioni e semplificazioni (26), si nota che descrivono ancora una sinusoidale smorzata (di cui si considerava solo la prima semi-fase, resa negativa dalla velocità $v_0 < 0$, in quanto nel momento di ritorno allo zero la goccia subiva un distacco dalla superficie e un ritorno alla fase di volo, rendendo inutile continuare a plottare il grafico).

In seguito a questo tipo di ragionamento si è pensato che, con una deduzione al contrario, si potevano utilizzare i dati e le espressioni a nostra disposizione per stimare c e k anche per superfici che non consentono alle gocce di rimbalzare.

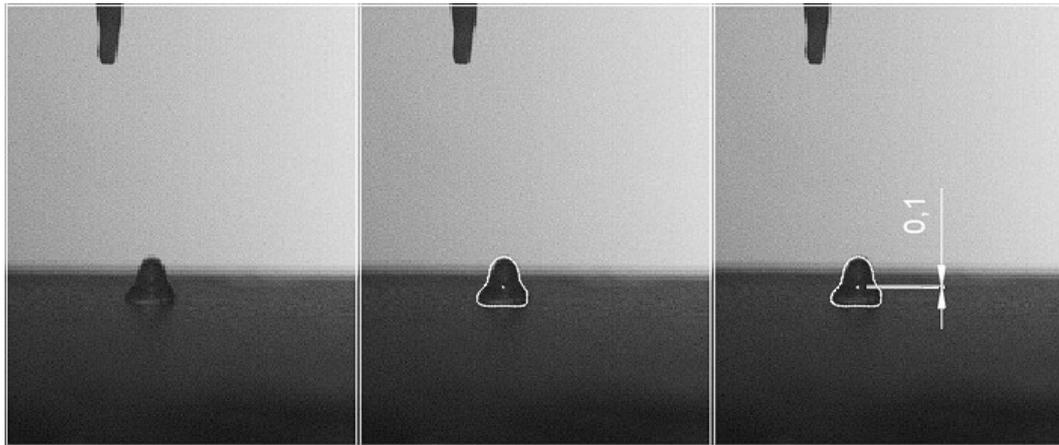


Figura 46_ metodo CAD usato per trovare il centro di massa e successivamente misurare la distanza con il centro di massa della goccia a riposo

Essendo che sia l'espressione (23) che la (26) dipendono da c e k e che contemporaneamente la (26) dipende dalla (23), occorre usare un metodo iterativo per trovare dei valori di c e k . Il coefficiente k influisce sulla frequenza del moto armonico (se k aumenta, la frequenza diminuisce), mentre c agisce sull'ampiezza della fase (se c aumenta, l'ampiezza decresce più velocemente, se $c=0$ il moto armonico non è smorzato).

Variando i due coefficienti si può trovare una funzione che aderisca ai valori sperimentali dello spostamento del centro di massa.

Il grafico degli spostamenti sperimentali e analitici della LIS è illustrato in Figura 47.

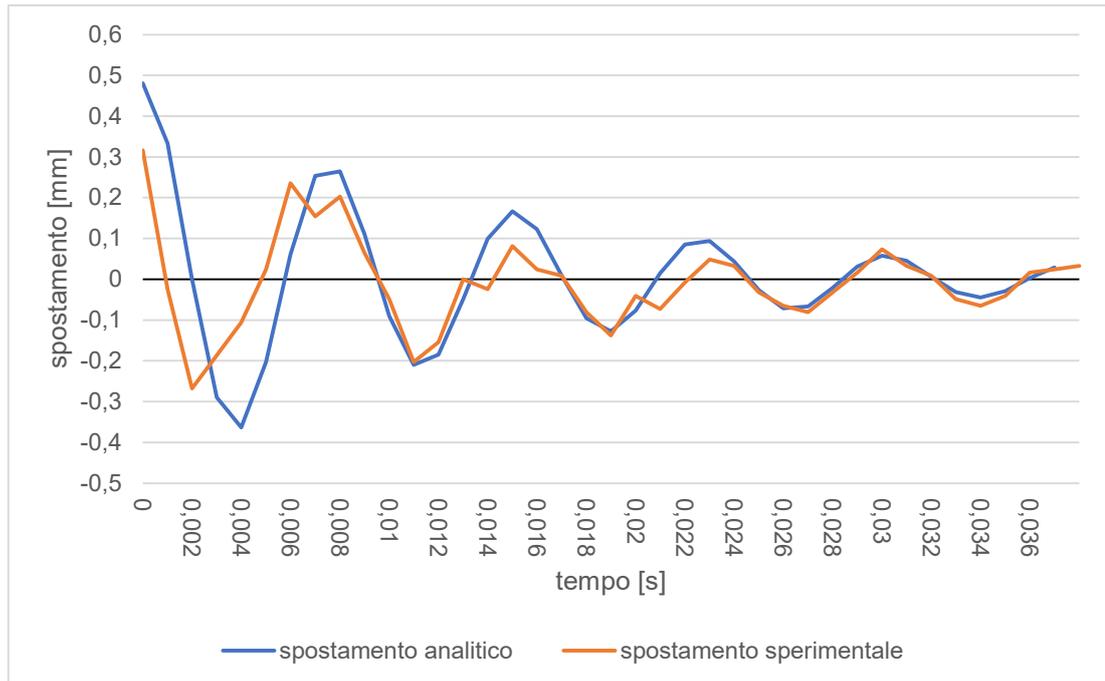


Figura 47_ grafico spostamento centro di massa durante la respirazione di LIS rilevato durante l'esperimento insieme allo spostamento analiticamente calcolato variando c e k fino a valori soddisfacenti

Se si considera che si lavora con spostamenti di millesimi di millimetro, si può considerare attendibile il risultato ottenuto, che avviene per $c=280 \text{ mg/s}$ e $k=1'400'000 \text{ mg/s}^2$. I valori, rispetto alle SHS, sono entrambi triplicati. Lo smorzamento, che si ricorda, influisce sull'ampiezza della fase e quindi aumentando c diminuisce il numero di respiri della goccia prima di fermarsi, aumenta a causa della maggiore adesione della goccia alla superficie impedendo alla goccia di distaccarsi. Il coefficiente elastico che, diminuendo aumenta il tempo intercorso tra due massime ampiezze positive, si presume che aumenti a causa delle forze di deformazione elastica che continuano a intervenire all'interno della goccia lungo i due assi verticali e orizzontali.

Si può valutare nello stesso modo ogni altra superficie che presenti una respirazione, cosa che, anche se in misura minore, avviene per quasi tutte le superfici che siano mediamente idrofobiche, o per lo meno non completamente idrofile: a titolo di esempio se un campione in alluminio viene sottoposto solamente al trattamento al plasma come quello effettuato nel capitolo 2.2.4, la superficie diventa completamente idrofila e la goccia una volta toccata la superficie diffonde completamente rendendo impossibile identificare un moto descrivibile analiticamente (Figura 48).

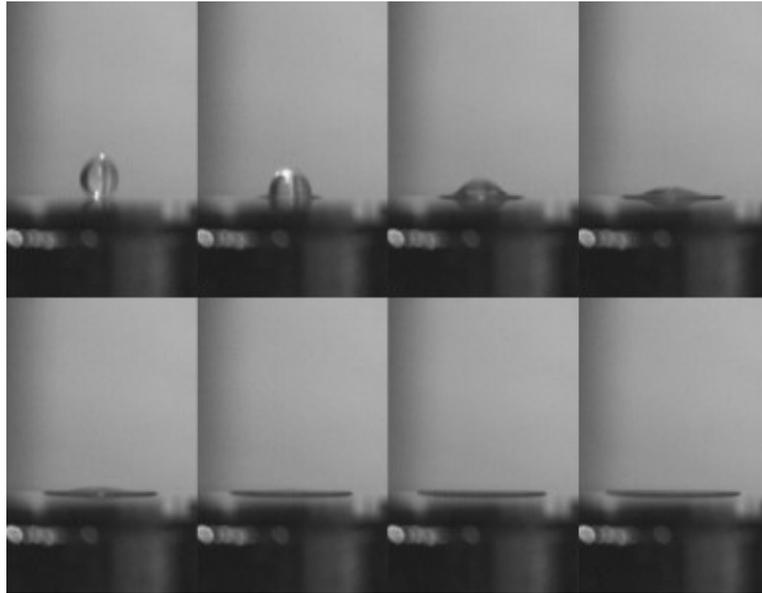


Figura 48_ superficie in alluminio trattata al plasma; comportamento totalmente idrofilo

Quindi per comparazione con le LIS si è studiato anche il rimbalzo delle superfici coperte con la vernice anti-fouling Hempaguard preparate nel capitolo 2.2.2 con lo stesso metodo analitico usato in precedenza.

Si ricava così il grafico della variazione del centro di massa, sempre settando $y=0$ nel centro di massa della goccia a riposo e misurando gli scostamenti durante le respirazioni.

Plottato questo grafico sperimentale si è agito sulla variazione di c e k al fine di far aderire il grafico sperimentale a quello analitico (Figura 49).

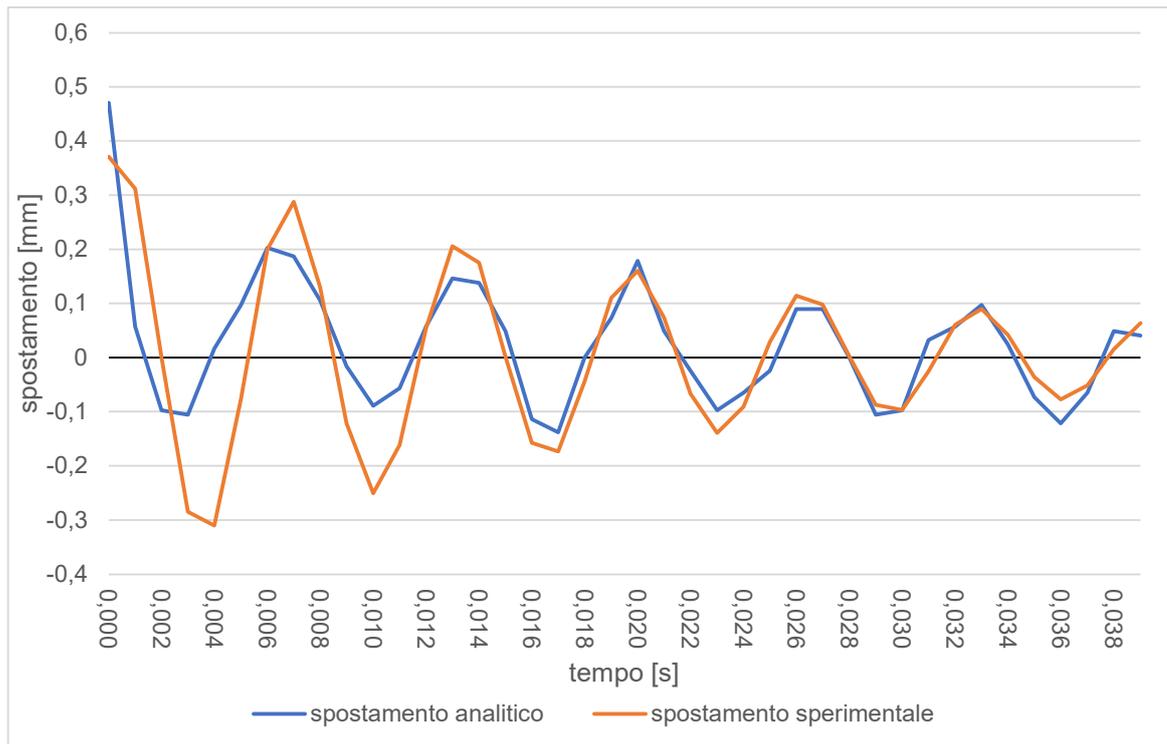


Figura 49_ grafico spostamento centro di massa durante la respirazione di una superficie rivestita con vernice Hempaguard rilevato durante l'esperimento insieme allo spostamento analiticamente calcolato variando c e k fino a valori soddisfacenti

I valori delle variabili in questo caso sono $c=180 \text{ mg/s}$ e $k=1'870'000 \text{ mg/s}^2$

Si osserva che il rapporto $r_c=c_{LIS}/c_{Hempa}$ è 1.55 e il rapporto $r_k=k_{LIS}/k_{Hempa}$ è 0,75.

Questi due rapporti evidenziano come le LIS assorbano più velocemente l'energia cinetica della goccia, rendendo contemporaneamente la parte elastica minore (che però diminuisce meno in quanto legata anche alla forza di coesione dell'acqua e che quindi non è influenzata dal tipo di superficie).

Ciò è confermato dalle osservazioni del capitolo 3.2.1 (spostamento locale del lubrificante).

Ulteriore conferma della validità del dato analitico precedentemente trovato lo abbiamo nell'analisi della caduta di gocce di dimensioni molto maggiori da altezze decisamente più elevate. Queste riprese sono state effettuate nella parte iniziale della campagna sperimentale, quando si cercava di capire se e come l'altezza di partenza da cui le gocce venivano lasciate cadere e la loro dimensione, unici due parametri che ci si era prefissati di variare, avrebbero influito sulla dispersione dei risultati e sul comportamento macroscopico delle gocce stesse.

Essendo giunti alla conclusione che altezze eccessive e gocce di dimensioni maggiori di alcuni microlitri avrebbero inficiato la validità delle rilevazioni, sono state apportate tutte le modifiche necessarie a ottenere il set-up di cui ampiamente discusso nei capitoli precedenti.

Tali video preliminari (scomposti come usuale in sequenze di immagini) tornano però utili per cercare di evidenziare un'interessante caratteristica delle nostre LIS e al contempo dare ulteriore validità ai valori analitici.

Nelle Figura 50 e Figura 51 vengono mostrati in ordine la caduta di una goccia di 17 μl (circa 8 volte più grandi di quelle usate nell'esperimento) che cade da un'altezza di 150 mm (contro gli 8 mm settati in seguito) su una SHS e su una LIS. Si nota una enorme differenza nei comportamenti. La SHS non assorbe in alcun modo l'urto della goccia che nel momento del contatto esplose formando numerose gocce più piccole che si allontanano radialmente dal punto di contatto planarmente alla superficie. L'energia cinetica viene dissipata nella formazione di nuove superfici di liquido, essendo che nel momento di massima deformazione della goccia la forza di coesione dell'acqua viene vinta dalle maggiori forze generate dall'urto seguito a cadute da altezza elevate.

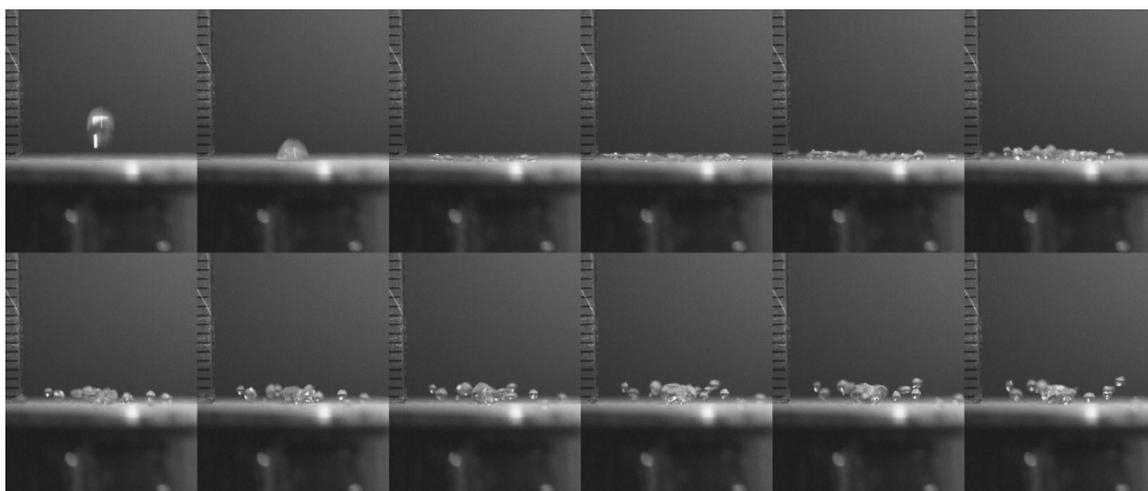


Figura 50_ fase di urto di una goccia di 17 μl che cade da 150 mm su una SHS

La LIS invece assorbe l'energia dell'urto grazie al grande smorzamento e permette alla goccia, dopo un'ingente deformazione, di tornare alla sua posizione di quiete senza subire divisioni. Ciò perché le forze di coesione dell'acqua in questo caso vengono aidate dal movimento locale del lubrificante che assorbe parte dell'energia cinetica.

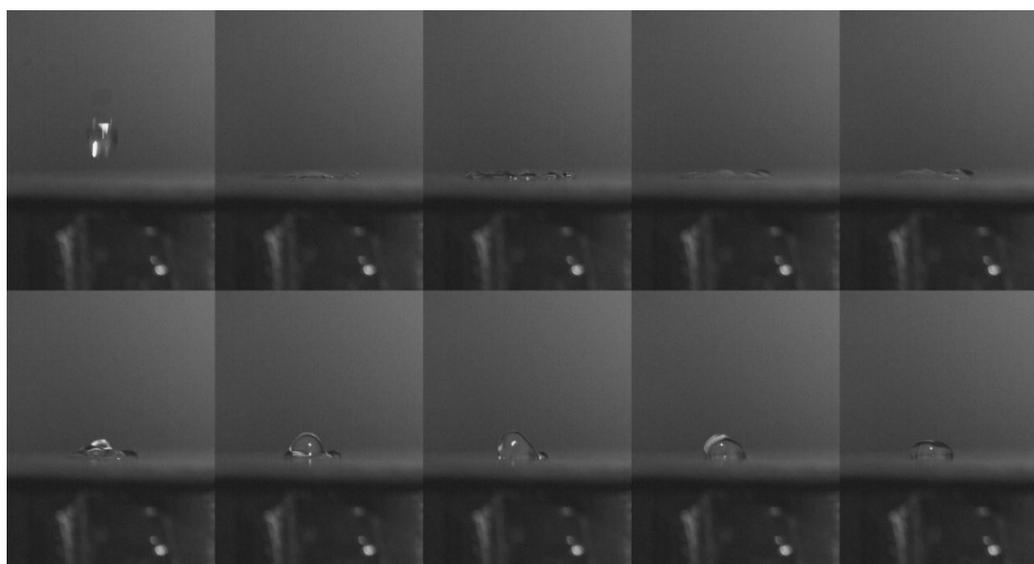


Figura 51_ fase di urto di una goccia di 17 μl che cade da 150 mm su una LIS

4 CONCLUSIONI

A seguito degli esperimenti eseguiti e all'analisi dei dati effettuata, si sono raccolti valori che caratterizzano le varie superfici sottoposte all'urto dinamico di gocce d'acqua.

Partendo dalla differenziazione più netta, ossia la presenza o no di un rimbalzo, si sono riusciti a trovare, attraverso un primo studio analitico del fenomeno, valori caratterizzanti anche le superfici su cui le gocce non rimbalzano.

I risultati così ottenuti potrebbero essere generalizzati per fornire due interessanti parametri (c , k) di classificazione di ogni tipo di superficie sottoposta allo stesso fenomeno dinamico, permettendo di caratterizzare e di confrontare un'ampia gamma di superfici.

È chiaro come le superfici SHS, che presentano un livello di idrofobicità elevatissimo sfruttando il fenomeno del *plastron* di aria, siano le più performanti come conservazione di energia cinetica a livello sperimentale, essendo le uniche a produrre un rimbalzo. Per contro le problematiche più rilevanti di queste superfici sono l'enorme fragilità delle nano- e micro-strutturazioni in caso di abrasione o rigature che ne inficerebbero irreparabilmente la funzionalità e il discioglimento del *plastron* di aria in acqua se la superficie viene sottoposta a forti velocità o a prolungati periodi di immersione statica in acqua. Queste debolezze intrinseche e per ora non tecnologicamente superabili (quantomeno in un modo economicamente sostenibile) ne hanno finora impedito un'ampia applicazione pratica.

Le LIS invece presentano strutturazioni meno delicate e soprattutto non soffrono particolarmente di abrasioni, infatti il fenomeno del *self-healing* permette loro di ritrovare l'idrofobicità nel momento in cui il lubrificante si riversa nelle rigature create a seguito dell'abrasione, cosa che avviene naturalmente con il passare del tempo. Le superfici LIS hanno trovato alcune applicazioni pratiche come pareti di condensatori di centrali elettriche, siccome aiutano la nucleazione e lo scorrimento delle gocce condensate invece di formare un film di acqua sulle pareti che risulta meno performante a livello di scambio termico, soprattutto in funzione delle successive condensazioni che avverrebbero sul preesistente film di acqua piuttosto che sulle pareti.

Il metodo di produzione che si è sperimentato in questa trattazione mirava a costruire superfici atte a contenere il lubrificante economicamente sostenibili, mentre i metodi usati finora sono molto costosi e adatti solo ad una sede sperimentale. Quello che si è ottenuto sono delle LIS che presentano una buona strutturazione e che permettono un'ottima stabilità del lubrificante al loro interno.

La caratteristica principale è che la superficie presenta scanalature comunicanti che consentono continuamente la redistribuzione del lubrificante.

Da ciò deriva il grande *self-healing* della nostra LIS; per contro questo effetto contrasta il comportamento elastico della superficie, infatti quando la goccia urta il lubrificante questo si muove localmente in modo radiale allontanandosi dal centro della goccia e accumulandosi lungo il bordo della goccia a contatto con la superficie come visto nel capito 3.2.1 (a differenza di strutturazioni che presentano pozzi separati) assorbendo energia che invece nelle superfici solide viene conservata all'interno della goccia come energia di deformazione elastica e evidenziato dai

risultati illustrati nel capitolo 3.3.3. I valori di smorzamento sono infatti minori nelle superfici solide e al contrario sono maggiori i valori del coefficiente elastico.

Si nota infine che le LIS presentano un ottimo livello di scorrimento (inclinando la LIS la goccia da ferma comincia a muoversi per angoli di circa 60° e una volta vinto l'attrito statico continua a scorrere per angolo di tilt di circa 15°). Quindi il comportamento delle LIS unisce due comportamenti interessanti delle altre superfici analizzate: ha un ottimo scorrimento sulla sua superficie, quasi pari con le SHS, e al contempo impedisce l'esplosione delle gocce che cadono su di essa come le superfici in alluminio non trattato o ai vari coating analizzati, che però hanno angoli di scorrimento tendenti ai 90° .

Questo duplice vantaggio, unito al self-healing, potrebbe far sì che LIS preparate con questo tipo di configurazione trovino in futuro un utilizzo pratico.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, 1944.
- [2] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, and E. Bormashenko, "Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of penna, Cassie-Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 311, no. 1, pp. 212–216, Jul. 2007.
- [3] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, 1997.
- [4] Y. Yu, Z.-H. Zhao, and Q.-S. Zheng, "Mechanical and Superhydrophobic Stabilities of Two-Scale Surface Structure of Lotus Leaves," 2007.
- [5] Y. Su, B. Ji, K. Zhang, H. Gao, Y. Huang, and K. Hwang, "Nano to Micro Structural Hierarchy Is Crucial for Stable Superhydrophobic and Water-Repellent Surfaces," *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 4984–4989, 2010.
- [6] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, G. Chabrol, and C. C. Perry, "Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 21, 2004.
- [7] W. Barthlott *et al.*, "The salvinia paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 21, 2010.
- [8] D.L. Hu, B. Chan, and J.W.M. Bush, "The hydrodynamics of water strider locomotion," *Nature*, vol. 424, pp. 663–666, 2003.
- [9] X. Gao and L. Jiang, "Water-repellent legs of water striders," *Nature*, vol. 432, no. 7013, 2004.
- [10] P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J. E. Melskotte, M. Brede, A. Leder, and W. Barthlott, "Superhydrophobic surfaces of the water bug *Notonecta glauca*: A model for friction reduction and air retention," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 2, no. 1, 2011.
- [11] Y. Fang, G. Sun, T. Q. Wang, Q. Cong, and L. Q. Ren, "Hydrophobicity mechanism of non-smooth pattern on surface of butterfly wing," *Chinese Science Bulletin*, vol. 52, no. 5, 2007.
- [12] Young T, "III. An essay on the cohesion of fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, 1805.
- [13] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, 1936.
- [14] G. Wolansky and A. Marmur, "Apparent contact angles on rough surfaces: The Wenzel equation revisited," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 156, no. 1–3, 1999.
- [15] L. Gao and T. J. McCarthy, "How Wenzel and Cassie were wrong," *Langmuir*, vol. 23, no. 7, 2007.
- [16] D. Quéré, "Surface chemistry: Fakir droplets," *Nature Materials*, vol. 1, no. 1, 2002.
- [17] D. Quéré, "Wetting and roughness," *Annual Review of Materials Research*, vol. 38, 2008.

- [18] C. Lee and C. J. Kim, "Maximizing the giant liquid slip on superhydrophobic microstructures by nanostructuring their sidewalls," *Langmuir*, vol. 25, no. 21, 2009.
- [19] E. Bormashenko, "Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, 2015.
- [20] R. J. Daniello, N. E. Waterhouse, and J. P. Rothstein, "Drag reduction in turbulent flows over superhydrophobic surfaces," *Physics of Fluids*, vol. 21, no. 8, 2009.
- [21] C. Lee and C. J. Kim, "Influence of surface hierarchy of superhydrophobic surfaces on liquid slip," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, 2011.
- [22] H. Park, G. Sun, and C. J. Kim, "Superhydrophobic turbulent drag reduction as a function of surface grating parameters," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 747, 2014.
- [23] F. O. Ochanda, M. A. Samaha, H. V. Tafreshi, G. C. Tepper, and M. Gad-El-Hak, "Fabrication of superhydrophobic fiber coatings by DC-biased AC-electrospinning," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, no. 2, 2012.
- [24] R. Asmatulu, M. Ceylan, and N. Nuraje, "Study of superhydrophobic electrospun nanocomposite fibers for energy systems," *Langmuir*, vol. 27, no. 2, 2011.
- [25] F. Buatier De Mongeot *et al.*, "Wetting process in superhydrophobic disordered surfaces," *Soft Matter*, vol. 6, no. 7, 2010.
- [26] S. H. Hsu and W. M. Sigmund, "Artificial hairy surfaces with a nearly perfect hydrophobic response," *Langmuir*, vol. 26, no. 3, 2010.
- [27] S. Srinivasan, S. S. Chhatre, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, "Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces," *Polymer*, vol. 52, no. 14, 2011.
- [28] J. E. Rodriguez, A. M. Anderson, and M. K. Carroll, "Hydrophobicity and drag reduction properties of surfaces coated with silica aerogels and xerogels," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 71, no. 3, 2014.
- [29] M. A. Nilsson, R. J. Daniello, and J. P. Rothstein, "A novel and inexpensive technique for creating superhydrophobic surfaces using Teflon and sandpaper," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 4, 2010.
- [30] D. Quéré, "Non-sticking drops," *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 11, 2005.
- [31] Smith J. D., Dhiman R., and Varanasi K., "Liquid-encapsulating surfaces: overcoming the limitations of superhydrophobic surfaces for robust non-wetting and anti-icing surfaces," *64th Annu. Meet. APS Div. Fluid Dyn.*, pp. 56-undefined, 2011.
- [32] T. S. Wong *et al.*, "Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity," *Nature*, vol. 477, no. 7365, 2011.
- [33] A. Lafuma and D. Quéré, "Slippery pre-suffused surfaces," *EPL*, vol. 96, no. 5, 2011.
- [34] J. D. Smith *et al.*, "Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces," *Soft Matter*, vol. 9, no. 6, 2013.
- [35] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, and J. Meunier, "Wetting and spreading," *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 2, 2009.

- [36] J. Zhang, L. Wu, B. Li, L. Li, S. Seeger, and A. Wang, "Evaporation-induced transition from nepenthes pitcher-inspired slippery surfaces to lotus leaf-inspired superoleophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 30, no. 47, 2014.
- [37] F. Schellenberger *et al.*, "Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces," *Soft Matter*, vol. 11, no. 38, 2015.
- [38] P. W. Wilson *et al.*, "Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS)," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 2, 2013.
- [39] P. Kim, M. J. Kreder, J. Alvarenga, and J. Aizenberg, "Hierarchical or not? Effect of the length scale and hierarchy of the surface roughness on omniphobicity of lubricant-infused substrates," *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, 2013.
- [40] J. Yang, H. Song, H. Ji, and B. Chen, "Slippery lubricant-infused textured aluminum surfaces," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 28, no. 19, 2014.
- [41] Y. Tsuruki, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, and A. Nakajima, "Static and dynamic hydrophobicity of alumina-based porous ceramics impregnated with fluorinated oil," *Journal of Materials Research*, vol. 29, no. 14, 2014.
- [42] Q. Wei *et al.*, "Supramolecular polymers as surface coatings: Rapid fabrication of healable superhydrophobic and slippery surfaces," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 43, 2014.
- [43] C. Shillingford, N. Maccallum, T. S. Wong, P. Kim, and J. Aizenberg, "Fabrics coated with lubricated nanostructures display robust omniphobicity," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 1, 2014.
- [44] M. Raimondo, M. Blosi, A. Caldarelli, G. Guarini, and F. Veronesi, "Wetting behavior and remarkable durability of amphiphobic aluminum alloys surfaces in a wide range of environmental conditions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 258, 2014.
- [45] Y. Takada, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, and A. Nakajima, "Preparation and hydrophobicity of solid-liquid bulk composite using porous glass and fluorinated oil," *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 23, 2015.
- [46] Q. Liu, Y. Yang, M. Huang, Y. Zhou, Y. Liu, and X. Liang, "Durability of a lubricant-infused Electro spray Silicon Rubber surface as an anti-icing coating," *Applied Surface Science*, vol. 346, 2015.
- [47] X. Huang, J. D. Chrisman, and N. S. Zacharia, "Omniphobic slippery coatings based on lubricant-infused porous polyelectrolyte multilayers," *ACS Macro Letters*, vol. 2, no. 9, 2013.
- [48] U. Manna and D. M. Lynn, "Fabrication of liquid-infused surfaces using reactive polymer multilayers: Principles for manipulating the behaviors and mobilities of aqueous fluids on slippery liquid interfaces," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 19, 2015.
- [49] S. Sunny, N. Vogel, C. Howell, T. L. Vu, and J. Aizenberg, "Lubricant-Infused Nanoparticulate Coatings Assembled by Layer-by-Layer Deposition," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 42, 2014.
- [50] N. Vogel, R. A. Belisle, B. Hatton, T. S. Wong, and J. Aizenberg, "Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers," *Nature Communications*, vol. 4, 2013.

- [51] E. Jenner and B. D'Urso, "Wetting states on structured immiscible liquid coated surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 25, 2013.
- [52] M. Röhrig *et al.*, "Nanofur for Biomimetic Applications," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, no. 4, 2014.
- [53] P. Zhang, H. Chen, L. Zhang, T. Ran, and D. Zhang, "Transparent self-cleaning lubricant-infused surfaces made with large-area breath figure patterns," *Applied Surface Science*, vol. 355, 2015.
- [54] R. Qiu *et al.*, "Fabrication of slippery liquid-infused porous surface based on carbon fiber with enhanced corrosion inhibition property," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 453, no. 1, 2014.
- [55] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, "Wetting of textured surfaces," in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, vol. 206, no. 1–3.
- [56] J. Seiwert, C. Clanet, and D. Quéré, "Coating of a textured solid," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 669, 2011.
- [57] T. Deng *et al.*, "Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, 2009.
- [58] M. McCarthy, K. Gerasopoulos, R. Enright, J. N. Culver, R. Ghodssi, and E. N. Wang, "Biotemplated hierarchical surfaces and the role of dual length scales on the repellency of impacting droplets," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 26, 2012.
- [59] D. Bartolo, C. Josserand, and D. Bonn, "Retraction dynamics of aqueous drops upon impact on non-wetting surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 545, 2005.
- [60] Y. Liu, L. Moevius, X. Xu, T. Qian, J. M. Yeomans, and Z. Wang, "Pancake bouncing on superhydrophobic surfaces," *Nature Physics*, vol. 10, no. 7, 2014.
- [61] X. Deng, L. Mammen, H. J. Butt, and D. Vollmer, "Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating," *Science*, vol. 335, no. 6064, 2012.
- [62] T. Liu and C. J. Kim, "Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids," *Science*, vol. 346, no. 6213, 2014.
- [63] L. Xu, W. W. Zhang, and S. R. Nagel, "Drop splashing on a dry smooth surface," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 18, 2005.
- [64] A. L. Bianco, F. Chevy, C. Clanet, G. Lagubeau, and D. Quéré, "On the elasticity of an inertial liquid shock," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 554, 2006.
- [65] T. Tran, H. J. J. Staat, A. Prosperetti, C. Sun, and D. Lohse, "Drop Impact on Superheated Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 3, p. 036101, Jan. 2012.
- [66] F. Liu, G. Ghigliotti, J. J. Feng, and C. H. Chen, "Self-propelled jumping upon drop coalescence on leidenfrost surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 752, 2014.
- [67] C. Antonini, I. Bernagozzi, S. Jung, D. Poulikakos, and M. Marengo, "Water drops dancing on ice: How sublimation leads to drop rebound," *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 1, 2013.

- [68] H. Lhuissier, C. Sun, A. Prosperetti, and D. Lohse, "Drop fragmentation at impact onto a bath of an immiscible liquid," *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 26, 2013.
- [69] Y. Couder, E. Fort, C. H. Gautier, and A. Boudaoud, "From bouncing to floating: Noncoalescence of drops on a fluid bath," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 17, 2005.
- [70] C. Lee, H. Kim, and Y. Nam, "Drop impact dynamics on oil-infused nanostructured surfaces," *Langmuir*, vol. 30, no. 28, 2014.
- [71] Y. Amarouchene, G. Cristobal, and H. Kellay, "Noncoalescing drops," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 20, 2001.
- [72] A. B. Wang and C. C. Chen, "Splashing impact of a single drop onto very thin liquid films," *Physics of Fluids*, vol. 12, no. 9, 2000.
- [73] T. Tran, H. de Maleprade, C. Sun, and D. Lohse, "Air entrainment during impact of droplets on liquid surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 726, 2013.
- [74] Rayleigh L., "XIII. Further observations upon liquid jets, in continuation of those recorded in the Royal Society's 'Proceedings' for March and May, 1879 | Enhanced Reader," *Proc. R. Soc. Lond.*, 1882.
- [75] Y. Couder, S. Protière, E. Fort, and A. Boudaoud, "Dynamical phenomena: Walking and orbiting droplets," *Nature*, vol. 437, no. 7056, 2005.
- [76] J. M. Kolinski, S. M. Rubinstein, S. Mandre, M. P. Brenner, D. A. Weitz, and L. Mahadevan, "Skating on a film of air: Drops impacting on a surface," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 7, 2012.
- [77] T. Gilet and J. W. M. Bush, "Droplets bouncing on a wet, inclined surface," *Physics of Fluids*, vol. 24, no. 12, 2012.
- [78] J. de Ruiter, D. van den Ende, and F. Mugele, "Air cushioning in droplet impact. II. Experimental characterization of the air film evolution," *Physics of Fluids*, vol. 27, no. 1, 2015.
- [79] J. de Ruiter, F. Mugele, and D. van den Ende, "Air cushioning in droplet impact. I. Dynamics of thin films studied by dual wavelength reflection interference microscopy," *Physics of Fluids*, vol. 27, no. 1, 2015.
- [80] J. de Ruiter, R. Lagraauw, D. van den Ende, and F. Mugele, "Wettability-independent bouncing on flat surfaces mediated by thin air films," *Nature Physics*, vol. 11, no. 1, 2015.
- [81] A. Grinthal and J. Aizenberg, "Mobile interfaces: Liquids as a perfect structural material for multifunctional, antifouling surfaces," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 1, 2014.
- [82] M. Nosonovsky, "Materials science: Slippery when wetted," *Nature*, vol. 477, 2011.
- [83] A. Eifert, D. Paulssen, S. N. Varanakkottu, T. Baier, and S. Hardt, "Simple Fabrication of Robust Water-Repellent Surfaces with Low Contact-Angle Hysteresis Based on Impregnation," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, no. 3, 2014.
- [84] C. Hao *et al.*, "Electrowetting on liquid-infused film (EWOLF): Complete reversibility and controlled droplet oscillation suppression for fast optical imaging," *Sci. Rep.* 4, 2014, [Online]. Available: www.nature.com/scientificreports

- [85] E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Bormashenko, R. Grynyov, and O. Gendelman, "Low voltage reversible electrowetting exploiting lubricated polymer honeycomb substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 17, 2014.
- [86] E. Bormashenko *et al.*, "Progress in low voltage reversible electrowetting with lubricated polymer honeycomb substrates," *RSC Advances*, vol. 5, no. 41, 2015.
- [87] J. Barman, R. Pant, A. K. Nagarajan, and K. Khare, "Electrowetting on dielectrics on lubricating fluid-infused smooth/rough surfaces with negligible hysteresis," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 31, no. 2, 2017.
- [88] J. Barman, A. K. Nagarajan, and K. Khare, "Controlled electro-coalescence/non-coalescence on lubricating fluid infused slippery surfaces," *RSC Advances*, vol. 5, no. 128, 2015.
- [89] V. Multanen, G. Whyman, E. Shulzinger, V. Valtsifer, and E. Bormashenko, "Plasma treatment of silicone oil- infused surfaces switches impact of water droplets from bouncing to tanner-like spreading," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 538, 2018.
- [90] Y. Dou, M. Jin, G. Zhou, and L. Shui, "Breath figure method for construction of honeycomb films," *Membranes*, vol. 5, no. 3, 2015.
- [91] P. Baumli *et al.*, "The challenge of lubricant-replenishment on lubricant-impregnated surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 287, 2021.
- [92] M. Nagurka, "Aerodynamic Effects in a Dropped Ping-Pong Ball Experiment," *International Journal of Engineering Education*, vol. 19, no. 4, 2003.
- [93] M. Nagurka and S. Huang, "A mass-spring-damper model of a bouncing ball," *International Journal of Engineering Education*, vol. 22, no. 2, 2006.