

## ΣΧΕΔΙΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ ΔΙΑΒΡΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

**Z. Λαμπράκου<sup>1‡</sup>, N. Κεχαγιάς<sup>2</sup>, N. Χαμάκος<sup>1</sup>, A. Παπαθανασίου<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

<sup>2</sup>Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), Barcelona, Spain

<sup>‡</sup>Τρέχουσα διεύθυνση: The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Centre (CoaST),  
DTU, Copenhagen, Denmark  
(\*[pathan@chemeng.ntua.gr](mailto:pathan@chemeng.ntua.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σχεδίαση και η κατασκευή θερμοδυναμικά σταθερών υπερυδροφόβων επιφανειών αποτελεί μια σημαντική τεχνολογική πρόκληση. Τέτοιου είδους επιφάνειες επιτρέπουν τη συγκράτηση στρώματος αέρα, εξαιτίας της τραχύτητάς τους, όταν βυθίζονται στο νερό. Η χρήση τους στη ναυτιλία ως επικάλυψη στα ύφαλα των πλοίων μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της αντίστασης της τριβής κατά τη πλεύση και κατ'επέκταση της κατανάλωσης καυσίμων. Επιπλέον, η ικανότητα τέτοιων δομημένων επιφανειών να εμφανίζουν ακραίες καταστάσεις διαβροχής, είτε να διαβρέχονται πλήρως, είτε σταγόνες νερού να μπορούν να παραμένουν σχεδόν σφαιρικές στην επιφάνειά τους, μπορεί να αξιοποιηθεί στον τομέα της μικροευστομηχανικής και της ανάπτυξης νέων μικροσυσκευών και αισθητήρων. Στην παρούσα εργασία σχεδιάζονται και χαρακτηρίζονται νέες υπερυδροφόβες επιφάνειες οι οποίες κατασκευάζονται με την χρήση τεχνικών χαμηλού κόστους και υψηλής ταχύτητας κατασκευής. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές για την κατασκευή δύο διαφορετικών σειρών δειγμάτων. Η πρώτη σειρά δειγμάτων προέκυψε από την εγχάραξη της επιφάνειας με δέσμη λέιζερ. Η δεύτερη σειρά δειγμάτων βασίστηκε στην χρήση της φωτολιθογραφίας. Οι παραγόμενες επιφάνειες χαρακτηρίστηκαν τόσο ως προς την γωνία επαφής όσο και ως προς την γωνία κύλισης. Στην πρώτη σειρά δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις προσδιορισμού του παγιδευμένου αέρα όταν οι επιφάνειες βρίσκονται κάτω από το νερό. Στην δεύτερη σειρά δειγμάτων μελετήθηκε κυρίως η διαβρεκτική συμπεριφορά της επιφάνειας υπό την επιβολή διαφοράς δυναμικού (ηλεκτροδιαβροχή). Κατά το πείραμα της ηλεκτροδιαβροχής μια αγώγιμη σταγόνα νερού τοποθετείται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, η οποία πρέπει να έχει διηλεκτρικές ιδιότητες. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου κάτω από την επιφάνεια και της σταγόνας αλλάζει η διαβρεκτικότητα της επιφάνειας και παρατηρείται αλλαγή στην γωνία επαφής. Τέλος, τεχνολογικό ενδιαφέρον εμφανίζει η δυνατότητα επαναφοράς της σταγόνας στην αρχική της κατάσταση (μετά την αφαίρεση τάσης). Στα δείγματα μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης διαφορετικών υλικών.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

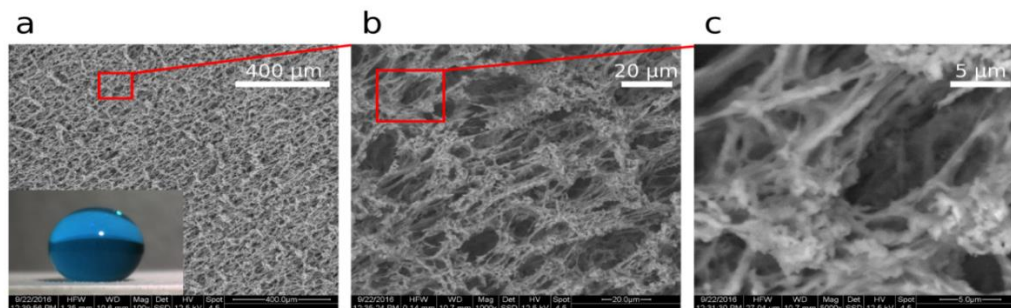
Οι αλληλεπιδράσεις των ζώντων οργανισμών με το περιβάλλον τους σχετίζονται άμεσα από τις διεπιφάνειες στις οποίες αυτές λαμβάνουν χώρα. Όσο οι οργανισμοί εξελίσσονται οι διεπιφάνειες αυτές έχουν λάβει τη βέλτιστη μορφή τους προκειμένου να προστατέψουν αποτελεσματικά από ακραίες μεταβολές του περιβάλλοντος τον εκάστοτε οργανισμό και να επιτελέσουν με μεγαλύτερη αποδοτικότητα τις λειτουργίες για τις οποίες είναι σχεδιασμένες. Έχει μελετηθεί μια σειρά από οργανισμούς και φυτά τα οποία παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες ως προς την διαβροχή τους από το νερό και η μελέτη αυτή οδήγησε στην κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών. Το πιο γνωστό παράδειγμα αποτελεί το φύλλο του Ινδικού λωτού (*Nelumbo munifera* ή *lotus*) το οποίο είναι γνωστό από την Ασιατική παράδοση για την ικανότητα αυτοκαθαρισμού. Η μελέτη των φύλλων του αποκάλυψε την ύπαρξη ωσειδών κέρινων κρυστάλλων στην επιφάνεια οι οποίοι εμποδίζουν την προσκόλληση των σταγόνων της βροχής στο φύλλο και αναγκάζουν τις σταγόνες να κυλήσουν πάνω στην επιφάνεια σε μορφή σφαίρας και να παρασύρουν μαζί τους σωματίδια σκόνης. Η μελέτη των υπερυδρόφοβων επιφανειών έφερε στο προσκήνιο μια σειρά από εφαρμογές στις οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν<sup>1</sup>. Οι πιο γνωστές περιλαμβάνουν την κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών, επιφανειών με αντιπαγωτική και αντιθαμβωτική δράση, θαλάσσιων κατασκευών με μειωμένη αντίσταση στην τριβή και μειωμένη ικανότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών. Οι εφαρμογές αυτές βασίζονται ως επί το πλείστον στην δυνατότητα των υπερυδρόφοβων επιφανειών να συγκρατούν ένα στρώμα αέρα ανάμεσα στις δομές τους όταν βυθίζονται στο νερό. Επιπλέον τέτοιου είδους δομημένες επιφάνειες έχουν μελετηθεί και για την χρήση τους στα πεδία της μικρορευστομηχανικής για την ανάπτυξη νέων μικροσυσκευών και αισθητήρων<sup>2</sup>. Η παρούσα εργασία σχετίζεται με την σχεδίαση και τον χαρακτηρισμό νέων υπερυδρόφοβων επιφανειών με ενισχυμένες ιδιότητες και οικονομικό τρόπο κατασκευής.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### A. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

#### 1. Εγχάραξη με λέιζερ

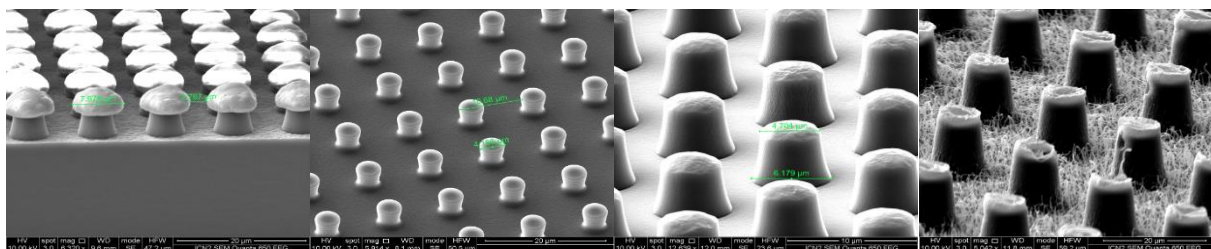
Η πρώτη σειρά δειγμάτων προέκυψε από την εγχάραξη πολυτετραφθοροαιθυλενίου με δέσμη λέιζερ. Οι σχηματιζόμενες δομές που προκύπτουν από την τεχνική αυτή είναι τυχαίες προς όλες τις κατευθύνσεις- σπογγοειδής δομή όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 1).



**Σχήμα 1.** SEM απεικόνιση των παραγόμενων δομών με την εγχάραξη με λέιζερ σε διαφορετικές μεγενθύνσεις.

## 2. Τεχνική της φωτολιθογραφίας

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων κατασκευάστηκε με την χρήση της φωτολιθογραφίας και συγκεκριμένα της αντίστροφης φωτολιθογραφίας. Διαφορετικές δομές προέκυψαν από την χρήση διαφορετικών μασκών. Ο συνδυασμός μασκών με δομές της τάξεως μερικών ( $\mu\text{m}$ ) και μασκών με μικρότερες δομές τάξης μεγέθους μερικών ( $\text{nm}$ ) έδωσε την δυνατότητα να κατασκευαστούν τρισδιάστατες δομές. Βασικό μειονέκτημα της τεχνικής της λιθογραφίας αποτελεί το μεγάλο κόστος κατασκευής των μασκών. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης ως μίας οικονομικής μεθόδου κατασκευής μασκών. Με την τεχνική αυτή μπορούμε να συνθέσουμε μικρο και νάνο δομές με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος εφαρμόζοντας περιγράμματα από μη αγώγιμα υλικά (πολυμερή) πάνω στην αγώγιμη επιφάνεια εργασίας. Ανάλογα με την χρονική διάρκεια της διαδικασίας λάβαμε δομές διαφορετικού μεγέθους και σχήματος όπως φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 2). Επιπλέον η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ίδιων δομών (ίδια μάσκα) με διαφορετικά υλικά ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του υλικού (γωνία Young) στην τελική συμπεριφορά της επιφάνειας. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φωτοευαίσθητα πολυμερή όπως το πολυπροπυλένιο.



**Σχήμα 2.** Δομές που προέκυψαν μετά από διαφορετικούς χρόνους παραμονής στην ηλεκτρολυτική επίστρωση (α και β) και δομές τύπου πυλώνας ύψους  $10\ \mu\text{m}$  (Pillars 10/10) (γ) και 3D δομές με βάση τα Pillars 10/10 και τυχαία τραχύτητα από πάνω (δ).

## B. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### 1. Μέτρηση γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης

Μια δομημένη επιφάνεια μπορεί να εμφανίσει διαφορετικές καταστάσεις διαβροχής. Από την μια διακρίνεται η κατάσταση Wenzel όπου το νερό εισχωρεί στην τραχύτητα της επιφάνειας και διαβρέχει τις δομές της και από την άλλη η κατάσταση Cassie-Baxter κατά την οποία μια σταγόνα νερού κάθεται πάνω στις δομές της επιφάνειας αφήνοντας μικρές περιοχές αέρα ανάμεσα στην τραχύτητά της. Οι διαφορετικές καταστάσεις διαβροχής δίνουν και διαφορετική γωνία επαφής μιας σταγόνας νερού πάνω στην ίδια επιφάνεια. Ως γωνία επαφής ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται στο σημείο όπου έρχονται σε επαφή οι τρεις φάσεις (στερεό-υγρό-αέριο). Για να χαρακτηριστεί μια δομημένη επιφάνεια υπερυδρόφοβη πρέπει να σχηματίζει γωνία επαφής πάνω από  $150^\circ$ . Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι η μέτρηση μόνο της γωνίας επαφής δεν είναι αρκετή για να χαρακτηρίσει μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια. Η γωνία κύλισης περιγράφει την ελάχιστη κλίση που πρέπει να έχει η επιφάνεια προκειμένου η σταγόνα του νερού να αρχίσει να κυλάει. Υψηλές τιμές στην γωνία κύλισης υποδηλώνουν ότι η σταγόνα βρίσκεται στην κατάσταση Wenzel ενώ χαμηλές τιμές ότι βρίσκεται στην Cassie-Baxter. Για να θεωρηθεί μια επιφάνεια ως υπερυδρόφοβη έχει οριστεί ως κριτήριο η γωνία κύλισης να μην ξεπερνάει τις  $10^\circ$ .

Οι παραγόμενες επιφάνειες χαρακτηρίστηκαν τόσο ως προς την γωνία επαφής όσο και ως προς την γωνία κύλισης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα γωνιόμετρο Ramé-hart Goniometry/Tensiometer (model 590) και σε όλα τα δείγματα τοποθετήθηκε σταγόνα αποιονισμένου νερού όγκο  $10\ \mu\text{l}$ .

## 2. Μέτρηση στρώματος παγιδευμένου αέρα

Παρατηρήθηκε ότι οι επιφάνειες του πολυτετραφθοροαιθυλενίου εμφανίζουν μια μεταλλική λάμψη όταν βυθίζονται σε νερό, η οποία οφείλεται στην συγκράτηση στρώματος αέρα στις δομές τους. Για την μελέτη, λοιπόν, του φαινομένου αυτού πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα. Στο πρώτο πείραμα η επιφάνεια βυθιζόταν μέσα στο νερό και γινόταν καταγραφή του βάρους της ενώ στην συνέχεια διαβρεχόταν με προπανάλη (η οποία λόγω της επιφανειακής της τάσης εισχωρούσε στην τραχύτητα της επιφάνειας) και βυθιζόταν ξανά στο νερό για να καταγραφεί η διαφορά στο βάρος. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην ύπαρξη ή μη του παγιδευμένου στρώματος αέρα που επηρεάζει την δύναμη της άνωσης που ασκείται στην επιφάνεια. Στο δεύτερο πείραμα η επιφάνεια βυθίζεται και πάλι σε νερό ενώ το βάρος της καταγράφεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η παρακολούθηση της μεταβολής του βάρους συναρτήσει του χρόνου παραμονής της επιφάνειας στο νερό εκφράζει την ικανότητα συγκράτησης του παγιδευμένου αέρα κάτω από συνθήκες υδροστατικής πίεσης. Οι επιφάνειες του πολυτετραφθοροαιθυλενίου που μελετήθηκαν διέφεραν ως προς τον τρόπο εγχάραξης τους.

## 3. Πειράματα ηλεκτροδιαβροχής

Η ηλεκτροδιαβροχή έγκειται στην δυνατότητα μεταβολής της επιφανειακής τάσης μεταξύ μιας στερεής και μιας υγρής φάσης. Σε σταγόνες μεγέθους μερικών μικρο-λίτρων οι τριχοειδείς δυνάμεις είναι κυρίαρχες, επομένως ο έλεγχος αυτών των δυνάμεων είναι εξαιρετικά σημαντικός για τον έλεγχο της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες. Η επίδραση της τραχύτητας της επιφάνειας είναι εξίσου σημαντική και στο φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής. Ενώ σε επίπεδες επιφάνειες η μεταβολή στη γωνία επαφής με την επιβολή δυναμικού μπορεί να αναιρεθεί αν σταματήσει η επιβολή της τάσης, σε μικρο- νάνο-δομημένες επιφάνειες όπου έχουμε πάνω από μια καταστάσεις διαβροχής η αντιστρεψιμότητα του φαινομένου είναι σπάνια<sup>4</sup>.

Στόχος των πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής είναι η μελέτη της μεταβολής ικανότητας διαβροχής μιας δομημένης επιφάνειας με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αποτελείται από μια μεταλλική βάση στην οποία προσαρμόζεται η επιφάνεια και ένα ηλεκτρόδιο το οποίο βυθίζεται στην σταγόνα νερού η οποία έχει τοποθετηθεί πάνω στην επιφάνεια. Η μεταλλική βάση και το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένα με μια πηγή σταθερού ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς η διαφορά δυναμικού αυξάνεται η μεταβολή στην γωνία επαφής της σταγόνας παρατηρείται με την βοήθεια μιας κάμερας υψηλής ανάλυσης. Σε κάθε εικόνα που λαμβάνεται για τα διαφορετικά εφαρμοζόμενα δυναμικά μετράται η γωνία επαφής με την βοήθεια ενός λογισμικού επεξεργασίας εικόνας το οποίο έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο. Τα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής πραγματοποιήθηκαν μόνο στις επιφάνειες που προήλθαν από την τεχνική της φωτολιθογραφίας.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

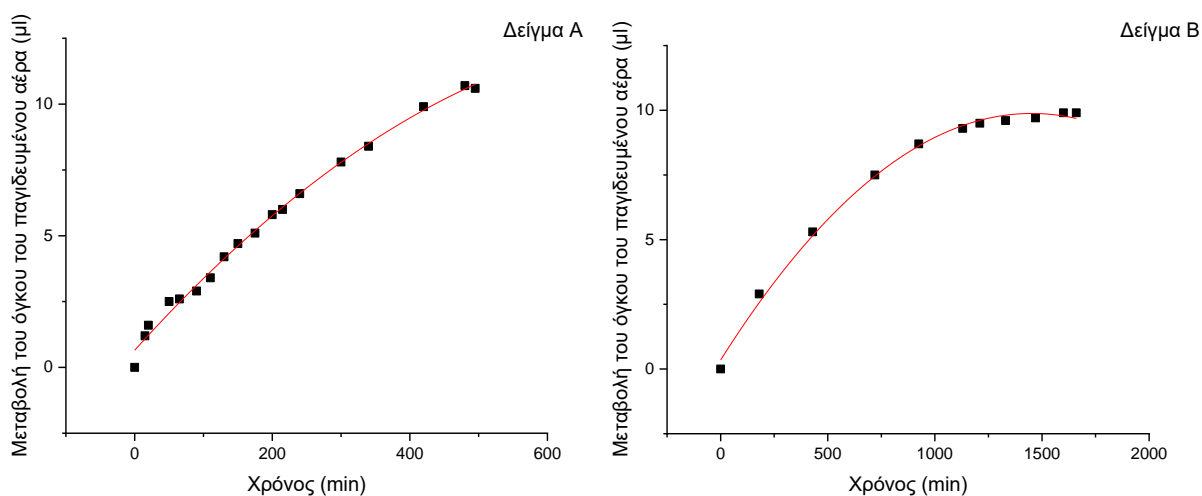
### Α. ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΠΟΛΥΤΕΤΡΑΦΘΟΡΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Στην περίπτωση των επιφανειών του πολυτετραφθοροαιθυλενίου έχουμε δύο διαφορετικά δείγματα. Το δείγμα Α έχει κατασκευαστεί και με κάθετη και με οριζόντια χάραξη ενώ το δείγμα Β έχει χαραχθεί μόνο προς την μια κατεύθυνση. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των γωνιών επαφής και κύλισης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Σχήμα 3).

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
A	142	9-10
B	147	<5

**Σχήμα 3.** Μέτρηση γωνίας επαφής και γωνία κύλισης για τις επιφάνειες του πολυτετραφθοροαιθυλενίου.

Από τα πειράματα για τον παγιδευμένο αέρα προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα σχετικά με τον όγκο του στρώματος αέρα και με την μεταβολή του σε σχέση με τον χρόνο βύθισης.



**Σχήμα 4.** Μεταβολή του όγκου του παγιδευμένου αέρα στις επιφάνειες που προέκυψαν με την εγχάραξη με λέιζερ.

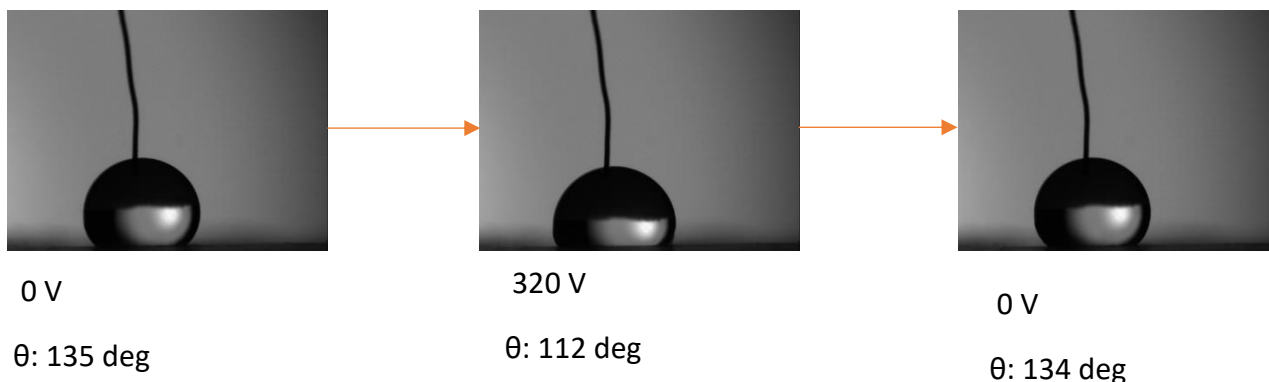
## B. ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΕΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ

Στο στάδιο αυτό κατασκευάστηκε μια μεγάλη ποικιλία από δείγματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την γωνία επαφής και κύλισης. Οι επιφάνειες με την χαμηλότερη τιμή στην γωνία κύλισης υποβλήθηκαν στο πείραμα της ηλεκτροδιαβροχής για να διερευνηθεί η αντιστρεπτότητα του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται η γωνία επαφής και κύλισης για διάφορες δομές με ή χωρίς επικάλυψη (αλλαγή στην γωνία Young).

Δείγμα	Γωνία επαφής (deg)	Γωνία κύλισης (deg)
<b>Ormocomp Pillars 10/10</b>	120	Πολύ μεγάλη
<b>Silane treated Pillars 10/10</b>	160	8
<b>BS+pillars 10/10 Polypropylene (PP)</b>	150	5-6
<b>BS+pillars 10/10 Polytetrafluoroethylene (PTFE)</b>	160	8-10

**Σχήμα 5.** Μέτρηση γωνίας επαφής και γωνίας κύλισης για τις δομές των Pillars 10/10 με διαφορετικά υλικά και με επιπλέον νάνο τραχύτητα (3D δομές).

Η επιφάνεια του προπυλενίου με τις δομές BS+pillars 10/10 που εμφάνισαν την χαμηλότερη τιμή στην γωνία κύλισης υποβλήθηκε στο πείραμα της ηλεκτροδιαβροχής. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα παρατηρήθηκε το φαινόμενο της αντίστροφης ηλεκτροδιαβροχής καθώς από αρχική γωνία  $135^\circ$  για μηδενική εφαρμογή τάσης η γωνία μειώθηκε στις  $112^\circ$  στα 320V και επανήλθε στις  $134^\circ$  με την αναίρεση του δυναμικού.



**Σχήμα 6.** Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας κατά το πείραμα της ηλεκτροδιαβροχής.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Στις επιφάνειες που προέκυψαν από την εγχάραξη με λέιζερ παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά των δειγμάτων ως προς την γωνία επαφής και γωνία κύλισης καθώς και ως τον μέγιστο παγιδευμένο όγκο αέρα.
- Το δείγμα Β φαίνεται να σταθεροποιεί το παγιδευμένο στρώμα αέρα για σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, σχεδόν μια ημέρα, σε σχέση με το δείγμα Α όπου η επιφάνεια φάνηκε να διαβρέχεται πλήρως μετά τις 8 ώρες.
- Για την βελτίωση της γωνίας επαφής και κυρίως της γωνίας κύλισης έγινε φανερή η ανάγκη χρήσης υλικών με υψηλή γωνία Young.
- Στα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής η αντιστρεπτότητα του φαινομένου παρατηρήθηκε στην επιφάνεια BS+pillars 10/10 (polypropylene) η οποία εμφάνιζε και την χαμηλότερη τιμή στην γωνία κύλισης.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W. Barthlott, M. Mail, C. Neinhuis. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (2016), 20160-20191.
- [2] E. Gogolides, K. E. Microelectronic Engineering (2015), 135-155.
- [3] Y. Jung, B. Bhushan . Nanotechnology (2006), 4970-4980.
- [4] A.G.Papathanasiou. Current Opinion in Colloid & Interface Science (2018), 70-77.