

**ΈΛΕΓΧΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΙΚΡΟΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΕ**  
**ΝΑΝΟΥΨΑΝΣΗ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ**

**Δημήτριος Π. Παπαγεωργίου**

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ: Διεπιφανειακά φαινόμενα αλληλεπίδρασης ηλεκτρικών πεδίων και υγρών σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Συμβουλευτική Επιτροπή: Α. Γ. Μπουντουβής, Καθηγητής ΧΜ ΕΜΠ (επιβλέπων)  
Α. Τσερέπη, Ερευνήτρια Α' ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»  
Α.Θ. Παπαϊωάννου, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Ημερομηνία Εναρξης: 17 Μαρτίου 2010

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ο κατάλληλος συνδυασμός επιφανειακής τραχύτητας (μικρο-/νανο δομημένη επιφάνεια) και υλικού με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (υδρόφοβο) μπορεί να οδηγήσει σε τεχνητές επιφάνειες που απωθούν το νερό, μιμούμενες τα φύλλα του λωτού (lotus effect) στην φύση. Τέτοιες επιφάνειες παρουσιάζουν γωνίες επαφής μεγαλύτερες από  $150^\circ$  συνοδευόμενες από πολύ μικρή υστέρηση γωνίας επαφής και ονομάζονται *υπερυδρόφοβες επιφάνειες (superhydrophobic surfaces)* [1]. Οι ελκυστικές αυτές δυνατότητες οδήγησαν σε ζωηρό εμπορικό ενδιαφέρον για ποικίλες εφαρμογές, όπως υγρο-απωθητικά υφάσματα, επιφάνειες με δυνατότητα αυτοκαθαρισμού [1], τη μείωση της αντίστασης του υγρού σε επιφάνειες ή μικρορευστονικά κανάλια [6, 8] κα.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η υπερυδροφοβικότητα (που συνδέεται με την θερμοδυναμική ευρωστία/σταθερότητα της υπερυδρόφοβης επιφάνειας) είναι τέτοια που ακόμα και υγρά με χαμηλή επιφανειακή τάση ( $\gamma_{lv} = 15 - 50 \text{ m} \cdot \text{N/m}$ ) μπορούν εύκολα να απωθηθούν. Σε αυτήν την περίπτωση οι επιφάνειες τότε χαρακτηρίζονται ως *υπερελαιόφοβες ή υπερυγρόφοβες (superoleophobic ή omniphobic)*. [5]

Στην ιδανική περίπτωση, οι σταγόνες υγρών που αποτίθενται πάνω σε τέτοιες επιφάνειες στέκονται ακριβώς στην επιφάνεια επάνω από την τραχύτητα (μίκρο-/νανο κολόνες). Δηλαδή, το υγρό δεν έρχεται σε επαφή με όλη την επιφάνεια, αλλά μόνο με μικρό ποσοστό αυτής στα τα υψηλότερα σημεία της (δηλ. η σταγόνα επικάθεται στην επιφάνεια όπως ο φακίρης κάθεται πάνω σε ένα κρεβάτι από καρφιά). Ωστόσο, αυτή η κατάσταση, (γνωστή και ως «Cassie state») είναι συχνά μετασταθής [2], δηλαδή η σταγόνα – ύστερα από κάποια διαταραχή- ενδέχεται να διαβρέξει μερικώς ή πλήρως στις υποκείμενες μικρο-κολόνες. Ωστόσο, αφενός ο έλεγχος του ποσοστού της διαβρεχόμενης στερεής επιφάνειας δεν είναι τριτομμένος, και αφετέρου η μετάβαση από μια κατάσταση διαβροχής σε μια άλλη δεν είναι απαραίτητα αντιστρεπτή.

Συνεπώς είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της κατάλληλης διαταραχής για ελεγχόμενη διαβροχή των σταγόνων σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες, καθώς και η κατασκευή κατάλληλων επιφανειών που ευνοούν ενεργειακά την αντιστρεπτή μετάβαση.

Σε αυτή την εργασία μεταβάλλουμε την διαβρεκτικότητα του στερεού από το υγρό μέσω ηλεκτροστατικής διαταραχής (ηλεκτροδιαβροχής) [3, 4, 7]. Ο έλεγχος της υστέρησης της γωνίας επαφής (δηλ έλεγχος του ποσοστού κάλυψης της στερεής επιφάνειας από το υγρό) μας δίνει τη δυνατότητα να ακολουθήσουμε ενδιάμεσες

καταστάσεις διαβροχής. Η παρακολούθηση των καταστάσεων διαβροχής αποτυπώνεται σε διάγραμμα χωρητικότητας-τάσης (C-V). Ακόμη, συμπληρωματικές μετρήσεις του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό δείχνουν την κρίσιμη εφαρμοζόμενη τάση στην οποία συμβαίνει διηλεκτρική κατάρρευση.

Οι μετρήσεις C-V μπορούν να υποδείξουν την αύξηση της διαβροχής για οιαδήποτε τραχεία επιφανειακή τοπογραφία, ακόμη και σε πολύ μικρή κλίμακα, στην οποία οι υπόλοιπες μέθοδοι οπτικής μετρολογίας αδυνατούν να δώσουν απάντηση.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τις ανάγκες της τρέχουσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν λεπτά υμένια από poly(Methyl Methacrylate), PMMA, σε υποστρώματα πυριτίου ή διοξειδίου του πυριτίου, με επίστρωση με περιστροφή (spin-coating).

Τα υμένια από PMMA εγχαράσσονται σε πλάσμα οξυγόνου για την δημιουργία επιφανειακής τραχύτητας με μια διαδικασία αυτή που αναφέρεται και ως «*Νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου*» ή «*επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα*».

Εν συνεχεία ακολουθεί απόθεση λεπτού (~25 nm) φθορανθρακικού υμενίου με χημική απόθεση από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα για την τροποποίηση της χημείας της τραχείας επιφάνειας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας και άρα τη μείωση της επιφανειακής διαβροχής.

Με την *επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα* πολυμερικών υποστρωμάτων δημιουργείται αρχικά (για μικρούς χρόνους παραμονής στο πλάσμα) τυχαία τραχύτητα της τάξης των νανομέτρων. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στο πλάσμα, αλλάζει η μορφολογία της επιφάνειας και παρατηρείται αυτό που αναφέρεται ως «*ιεραρχικής τάξης τραχύτητα*» (δηλ. συνήθως αναπτύσσεται τραχύτητα της τάξεως των νανομέτρων πάνω σε τραχύτητα μικρομέτρων, χωρίς απαραίτητα αυτό-όμοια χαρακτηριστικά). Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία, οι συνθήκες πλάσματος οξυγόνου ήταν: ισχύς 1900 W, τάση πόλωσης ηλεκτροδίου -100 V για χρονικό διάστημα  $t < 6$  min [5] ώστε να δημιουργηθούν επιφάνειες με rms (root mean square) τραχύτητα ~ 600 nm [6].

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας – τάσης (C-V) ρεύματος – τάσης (I-V), και μετρήσεις γωνιών επαφής – τάσης (CA-V) σε πρότυπη εργαστηριακή διάταξη που κατασκευάστηκε γι' αυτό το σκοπό. Για τη διατήρηση του όγκου της σταγόνας κατά την διάρκεια του πειράματος, χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες EMIMBF<sub>4</sub> (υγρό με πολύ χαμηλή τάση ατμών/ μικρός ρυθμός εξάτμισης).

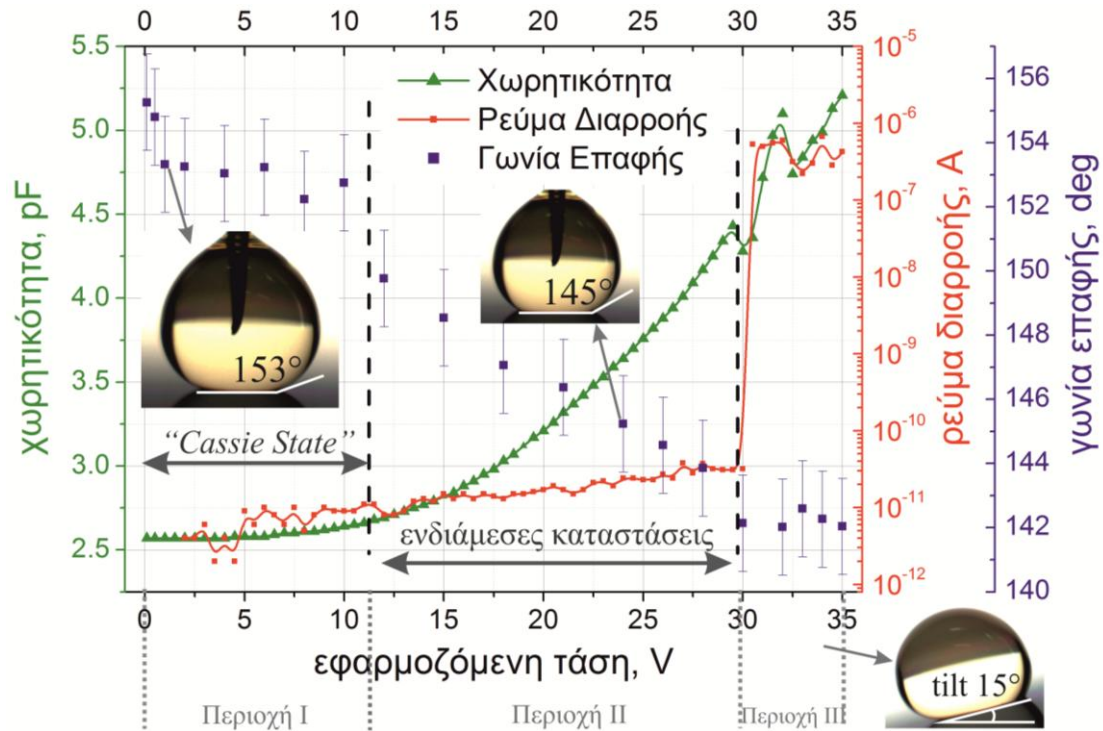
Η υστέρηση της γωνίας επαφής (Contact Angle Hysteresis) καταγραφόταν επίσης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων μέσω της «*γωνίας κλίσης*» (roll-off angle). Όταν δοθεί κλίση,  $\theta$ , στην επιφάνεια, τότε «*γωνία κλίσης*» είναι η κρίσιμη γωνία,  $\theta_c$ , στην οποία η σταγόνα αυθόρμητα γλιστράει και διαφεύγει από εκείνο το σημείο της επιφάνειας.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Στο Σχ. 1 παρουσιάζονται η μεταβολή στην χωρητικότητα, στο ρεύμα και στην γωνία επαφής (CA) σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση σε μια τραχεία υπερυδρόφοβη επιφάνεια με rms τραχύτητα ~450 nm. Το διάγραμμα μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιοχές σύμφωνα με την εφαρμοζόμενη τάση, η κάθε μία αναλύεται ξεχωριστά:

Στην περιοχή I (~0-11 V), η χωρητικότητα (~2.6 pF), η γωνία επαφής (~153°) καθώς και το ρεύμα διαρροής (~10 pA) παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα. Σε αυτήν την

περιοχή, η μεγάλη γωνία επαφής σε συνδυασμό με τη μικρή CAH (γωνία κλίσης  $\sim 2^\circ$ ) δείχνουν ότι η αρχική κατάσταση της σταγόνας διατηρείται, δηλαδή η σταγόνα παραμένει στην κατάσταση Cassie. Οποιαδήποτε μεταβολή στην εφαρμοζόμενη τάση, μέχρι τα  $\sim 11$  V δεν επιφέρει αλλαγή στην γωνία κλίσης της σταγόνας.



Σχήμα 1: Διάγραμμα καταστάσεων διαβροχής: Χωρητικότητα (pF) (αριστερός άξονας), ρεύμα διαρροής (A) (δεξιά - κύριος άξονας (λογαριθμικός)) και γωνία επαφής ( $^\circ$ ) (δεξιά - δευτερεύων άξονας) σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση (η γωνία επαφής μετράται δειγματοληπτικά ανά 2 Volts). Η επιφάνεια δοκιμής είναι PMMA, στην οποία έγινε νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου (450 nm rms). Οι συνεχείς γραμμές στις καμπύλες σχεδιάστηκαν για διευκόλυνση της κατανόησης και δεν αντιστοιχούν σε μαθηματικές συναρτήσεις.

Στην περιοχή II ( $\sim 11$ -30V), η μεταβολή της χωρητικότητας με την εφαρμοζόμενη τάση ( $\Delta C/\Delta V$ ) είναι μεγαλύτερη απ' ό τι στην περιοχή I, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της τάσης. Συνεπώς, η μικρή μείωση της γωνίας επαφής ( $\sim 10^\circ$ ) σε συνδυασμό με τη μικρή γωνία κλίσης ( $\sim 11^\circ$ ) αναδεικνύουν σχετική ευκινησία της σταγόνας. Δηλαδή, με την εφαρμογή μικρής διαταραχής η σταγόνα μπορεί να επανέλθει στην αρχική της κατάσταση στην περιοχή I ( $CA > 150^\circ$  και γωνίας κλίσης  $\sim 2^\circ$ ). Το ρεύμα διαρροής παραμένει σχετικά σταθερό μεταξύ 10-30 pA το οποίο αποδεικνύει διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων της επιφάνειας. Συνεπώς, σε αυτήν την περιοχή η σταγόνα μεταβαίνει σε μια σειρά καταστάσεων, από την αρχική κατάσταση Cassie σε κάποια κρίσιμη ενδιάμεση κατάσταση λίγο πριν την διηλεκτρική κατάρρευση.

Στην περιοχή III ( $> 30$ V), παρατηρείται ακανόνιστη μεταβολή της καμπύλης C-V. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από απότομη αύξηση του ρεύματος διαρροής (περίπου 5 τάξεις μεγέθους,  $\sim 1$   $\mu$ A), γεγονός που είναι ενδεικτικό κατάρρευσης του διηλεκτρικού υποστρώματος. Η παρατήρηση της διηλεκτρικής κατάρρευσης συνοδεύεται από ταυτόχρονη εμφάνιση κορεσμού στη γωνία επαφής ( $\sim 142^\circ$ ). Ακόμα οι τιμές της γωνίας κλίσης  $> 15^\circ$  δείχνουν σχετική ακινητοποίηση της σταγόνας που ενδεχομένως να βρίσκεται σε κατάσταση εντοπισμένου ανασκολοπισμού από την τραχύτητα.

Το πλεονέκτημα της παρακολούθησης των ενδιάμεσων καταστάσεων είναι ο

ακριβής έλεγχος των καταστάσεων διαβροχής της σταγόνας. Συνεπώς, οι επιφάνειες με τυχαία μικρο-/νανοτραχύτητα, που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, ευνοούν τις ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής. Η καταγραφή της χωρητικότητας – σε συνδυασμό με την ηλεκτροδιαβροχή παρέχουν ένα αξιόπιστο εργαλείο για τη μελέτη της κινητικότητας σταγόνων πάνω σε επιφάνειες.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Tuteja,A. and Choi,W. and Mabry,J.M. and McKinley,G.H. and Cohen,R.E., Robust omniphobic surfaces, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 18200-18205, 2008.
- [2] Quéré,D. , Wetting and Roughness, *Annu Rev Mater Res*, 38, 71-99, 2008.
- [3] Manukyan,G. and Oh,J. and van den Ende,D. and Lammertink,R. and Mugele,F., Electrical Switching of Wetting States on Superhydrophobic Surfaces: A Route Towards Reversible Cassie-to-Wenzel Transitions, *Phys Rev Lett*, 106, 2011.
- [4] Krupenkin,T.N. and Taylor,J.A. and Schneider,T.M. and Yang,S., From rolling ball to complete wetting: The dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces, *Langmuir*, 20, 3824-3827, 2004.
- [5] A.K. Gnanappa, D.P. Papageorgiou, E. Gogolides, A. Tserepi, A.G. Papathanasiou, A.G. Boudouvis “Hierarchical, plasma nanotextured, robust superamphiphobic polymeric surfaces with structural stability against capillary forces” *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9, 304-315
- [6] D.P. Papageorgiou, K. Tsougeni, A. Tserepi and E. Gogolides “Superhydrophobic, hierarchical, plasma-nanotextured polymeric microchannels sustaining high-pressure flows” *Microfluidics and Nanofluidics*, 2013, 14, 247-255.
- [7] D.P. Papageorgiou, A. Tserepi, A.G. Boudouvis, A.G. Papathanasiou “Superior performance of multilayered fluoropolymer films in low voltage electrowetting” *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368, 592-598.
- [8] K. Tsougeni, D. Papageorgiou, A. Tserepi, E. Gogolides “”Smart” polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving” *Lab Chip*, 2010, 10, 462–469