



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΑΡΚΙΡΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

**«Κίνηση σταγόνων υγρών διαφορετικού ιξώδους σε υπερυδροφικές
επιφάνειες εκτραχυμένες με πλάσμα»**

Επιβλέπων Ερευνητής:
Ευάγγελος Γογγολίδης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γογγολίδης Ευάγγελος, Ερευνητής Α', Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος

Μαθιουλάκης Δημήτριος, Καθηγητής, Ε.Μ.Π

Τσερέπη Αγγελική, Ερευνήτρια Α', Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος

Αθήνα, Οκτώβριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΑΡΚΙΡΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

**«Κίνηση σταγόνων υγρών διαφορετικού ιξώδους σε υπερυδρόφοβες
επιφάνειες εκτραχυμένες με πλάσμα»**

Επιβλέπων Ερευνητής:

Ευάγγελος Γογγολίδης

Ερευνητικός Επιβλέπων: Γογγολίδης Ευάγγελος	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Δημήτριος Μαθιουλάκης
Ίδρυμα: Ε.ΚΕ.ΦΕ 'Δημόκριτος'	Ίδρυμα: ΕΜΠ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γογγολίδης Ευάγγελος, Ερευνητής, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος

Μαθιουλάκης Δημήτριος, Καθηγητής, Ε.Μ.Π

Τσερέπη Αγγελική, Ερευνήτρια, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

.....
Παναγιώτης Σαρκίρης

© (2018) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περιεχόμενα

I. Ευχαριστίες.....	6
II. Περίληψη.....	7
III. ABSTRACT.....	8
A. Μέρος: Θεωρία.....	9
1. Γενική εισαγωγή και σκοπός της εργασίας.....	9
1.1 Διαβροχή.....	9
1.2 Τεχνολογία πλάσματος.....	15
1.3 Εγχάραξη με Πλάσμα.....	17
1.3.1 Ιοντοβολή.....	18
1.3.2 Χημική εγχάραξη.....	18
1.3.3 Υποβοηθούμενη από ιόντα χημική εγχάραξη.....	18
1.4 Εναπόθεση με τη χρήση πλάσματος.....	20
1.5 Κατεργασία επιφανειών με πλάσμα.....	21
1.6 Στόχος της παρούσας εργασίας.....	21
2. Βιβλιογραφική επισκόπηση.....	22
2.1 Υπερυδρόφοβες – Υπεραμφίφοβες επιφάνειες και μέθοδοι κατασκευής τους..	22
2.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση - θεωρία και πειράματα για κίνηση σταγόνων σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	37
B. Μέρος: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα.....	71
3. Κατασκευή και χαρακτηρισμός δειγμάτων υπερυδρόφοβων επιφανειών.....	71
3.1 Υλικά.....	71
3.2 Αντιδραστήρες πλάσματος και μορφολογικός χαρακτηρισμός των επιφανειών που επεξεργάστηκαν με πλάσμα.....	72
3.3 Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής.....	75
3.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	76
3.5 Αεροδυναμική σήραγγα.....	78
3.6 Σύστημα μέτρησης πίεσης μέσα στην αεροσήραγγα.....	80
3.7 Διεργασία κατασκευής των υπερυδρόφοβων επιφανειών.....	83
3.8 Σχεδιασμός πειραμάτων για την ανάλυση της κίνησης σταγόνων πάνω στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	85
3.9 Ανάλυση κινήσεως σταγόνας με ανάλυση βίντεο.....	88
4. Χαρακτηρισμός των υπερυδρόφοβων επιφανειών που κατασκευάστηκαν με εγχάραξη πλάσματος και μελέτη της κίνησης σταγόνων γλυκερίνης και νερού σε αυτές.....	95

4.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των υπερυδροφобων επιφανειών μετά την κατεργασία με πλάσμα	95
4.2 Ιδιότητες διαβροχής των επιφανειών με σταγόνες νερού και γλυκερίνης	99
4.3 Υπολογισμός της ελάχιστης δύναμης (δύναμη κατωφλίου) μέσω μετρήσεων πίεσης για την εκκίνηση σταγόνων νερού και γλυκερίνης	104
4.4 Ανάλυση κίνησης σταγόνων υγρών σε επιφάνειες κατεργασμένες με πλάσμα	113
4.4.1 Ανάλυση κίνησης σταγόνων γλυκερίνης	113
4.4.2 Ανάλυση κίνησης σταγόνων νερού.....	125
4.5 Δυνάμεις τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού και γλυκερίνης σε επιφάνειες κατεργασμένες με πλάσμα	135
4.6 Προσδιορισμός Κύλισης-Ολίσθησης.....	148
4.7 Σύγκριση θεωρίας και πειραματικών δεδομένων για την κίνηση σταγόνων...	159
4.8 Συμπεράσματα	165
Γ. Μέρος.....	166
5. Επίλογος.....	166
5.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	167
5.2 Παράρτημα.....	168
6. Βιβλιογραφία.....	172

I. Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης το 2018, ως προαπαιτούμενο του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος ‘Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις’ που διεξάγεται από την Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδάκτορα Κοσμά Έλληνα για την πολύτιμη καθοδήγησή και βοήθειά του, τόσο κατά την διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά την συγγραφή της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας Νανοτεχνολογίας Πλάσματος, για την βοήθειά και τις συμβουλές τους κατά την διάρκεια της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Γκιόλα για την βοήθειά του με την πειραματική διάταξη, όπως επίσης και τον κ. Μαθιουλάκη για τις συμβουλές του και την παραχώρηση της αεροσήραγγας που χρησιμοποιήσαμε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή κ. Ευάγγελο Γογγολίδη για την καθοδήγησή του και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Τέλος ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου και όλους μου τους φίλους για την συμπαράσταση που μου προσέφεραν κατά το πέρας του τελευταίου χρόνου του μεταπτυχιακού.

Σαρκίρης Παναγιώτης

II. Περίληψη

Τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες, καθώς και οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά την κίνηση αυτή, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας. Το ενδιαφέρον αυτό οφείλεται στις πολλαπλές εφαρμογές που μπορεί να έχει η απόκτηση αυτών των πληροφοριών. Για παράδειγμα ενδιαφέρον παρουσιάζει η κίνηση των σταγόνων όταν οι μελετώμενες επιφάνειες είναι υπερυδρόφοβες, με δυνατότητα μείωσης των τριβών και συνεπώς εξοικονόμηση ενέργειας. Για τους λόγους αυτούς, στην παρούσα εργασία μελετάται η κίνηση σταγόνων νερού και γλυκερίνης (δύο υγρών με μεγάλη διαφορά στο ιξώδες) πάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες που έχουν κατασκευαστεί μέσω εκτράχυνσης με πλάσμα οξυγόνου και εναπόθεσης ενός λεπτού υδρόφοβου υμενίου με πλάσμα C_4F_8 . Ταυτόχρονα, ποσοτικοποιείται η δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται κατά την κίνηση των σταγόνων νερού και γλυκερίνης, ενώ επίσης γίνεται εύρεση του συντελεστή τριβής για την κίνηση ρευστών πάνω σε υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Ακόμη γίνεται σύγκριση των δυνάμεων τριβής καθώς και των επιταχύνσεων των σταγόνων όταν κινούνται σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία, ενώ παράλληλα προσδιορίζεται υπολογιστικά το είδος της κίνησης των σταγόνων ως προς την ολίσθηση και την κύλιση. Τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν μέσω της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε και της μετέπειτα ανάλυσης των δεδομένων. Συγκεκριμένα, στήθηκε πειραματική διάταξη η οποία περιλαμβάνει μία αεροσήραγγα, μετρητικά όργανα της πίεσης σε αυτή, κάμερα υψηλών ταχυτήτων και τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες που τοποθετήθηκαν μέσα στην αεροσήραγγα. Πάνω στις επιφάνειες τοποθετούνται οι σταγόνες νερού και γλυκερίνης, και μετά την εκκίνηση της αεροσήραγγας αρχίζει η καταγραφή της κίνησης των σταγόνων και η μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό της αεροσήραγγας. Έπειτα, μέσω κατάλληλου λογισμικού, προσδιορίζεται η επιτάχυνση της σταγόνας και η οριακή δύναμη εκκίνησης της, ενώ ταυτόχρονα μέσω εφαρμογής των εξισώσεων του Νεύτωνα, υπολογίζεται η δύναμη της τριβής κατά την διάρκεια της κίνησης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίστηκαν προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα και συγκρίθηκαν με τις μελέτες άλλων ερευνητών πάνω σε αυτό το θέμα. Τα τελικά ευρήματα της παρούσας εργασίας είναι ότι η δύναμη της τριβής ποσοτικοποιήθηκε στα $9 \mu\text{N}$ για υπερυδρόφοβες επιφάνειες, ενώ ο συντελεστής της τριβής k υπολογίστηκε στα $4,27$. Επιπλέον βρέθηκε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας μέσω πλάσματος οξυγόνου των επιφανειών, και επομένως η δημιουργία μεγαλύτερων δομών, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών γωνιών επαφής, με ταυτόχρονα μικρές γωνίες υστέρησης, κάτι το οποίο συνεπάγεται σε μειωμένη τριβή κατά την κίνηση. Τέλος, βρέθηκε θεωρητικά ότι οι σταγόνες νερού κυλίσουν πάνω σε υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες, ενώ ταυτόχρονα η αύξηση του χρόνου εκτράχυνσης μειώνει το ποσοστό κύλισης κατά την κίνηση ενώ αυξάνει το ποσοστό ολίσθησης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Διαβροχή, υπερυδρόφοβες επιφάνειες, Μελέτη δυνάμεων τριβής επιφανειών με υγρά.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υπερυδρόφοβες επιφάνειες, Εγχάραξη με πλάσμα, Μείωση τριβής.

III. ABSTRACT

The phenomena that occur during the first seconds of droplet motion on surfaces, as well as the forces developed, have attracted the interest of the research community. This interest is due to the applicability of superhydrophobic surfaces in many cases, such as where friction reduction and the corresponding energy savings. For these reasons, the present study investigates the movement of water and glycerin drops (two liquids of highly different viscosity) on oxygen plasma micro-nanotextured surfaces after fluorocarbon (C_4F_8) plasma deposition. The friction force developed during the movement of water and glycerol droplets is quantified, and the friction coefficient of droplets on hydrophobic and superhydrophobic surfaces is calculated. In addition, friction forces as well as drop accelerations are compared when moving on surfaces of different topography, while the type of droplet motion (sliding or rolling) is identified. These results were obtained through the following experimental process followed and the subsequent analysis of the data: Specifically, an experimental device was set up, which includes a wind tunnel, pressure measurement, a high speed camera and the superhydrophobic surfaces placed in the wind tunnel. The drops of water and glycerin are placed on the surfaces, and after the wind tunnel is started, recording of drop motion pressure begins. Using appropriate software, drop acceleration, drop movement threshold force are determined, while frictional force during motion is also calculated by applying Newton's equations. The results obtained were summarized and compared with the studies of other researchers. The final findings of the present study are that the friction force was quantified at $9 \mu N$ for superhydrophobic surfaces, while the coefficient of friction k was calculated at 4,27. In addition, it has been found that increasing the time of plasma treatment, and hence creating larger structures, results in higher contact angles, with smaller hysteresis angles, and reduced friction during motion. Finally, a theoretical analysis has shown that water droplets roll on hydrophobic and superhydrophobic surfaces, rather than sliding, while increasing of the duration of plasma treatment reduces the rolling versus the sliding component while increasing the slip rate.

AREA OF INTEREST: Wetting, Superhydrophobic surfaces, Friction between liquids and solids.

KEY WORDS: Superhydrophobic surfaces, plasma etching, drag reduction

A. Μέρος: Θεωρία

1. Γενική εισαγωγή και σκοπός της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού προγράμματος «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» το οποίο διεξάγεται στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο σε συνεργασία με το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών 'Δημόκριτος'.

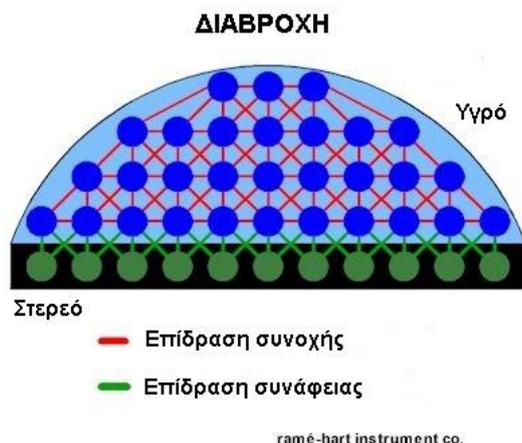
Στη παρούσα εργασία μελετάται η κίνηση σταγόνων υγρών διαφορετικού ιξώδους σε υπερυδροφικές επιφάνειες, κατασκευασμένες με εγχάραξη πλάσματος

Η διπλωματική εργασία διαρθρώνεται σε τρία κύρια μέρη, κατά τα οποία στο Α' μέρος γίνεται αναφορά στη θεωρία και στη μέχρι τώρα πρόοδο ανάλυσης στη κίνηση σταγόνων σε επιφάνειες, στο Β' μέρος αναλύεται η πειραματική διαδικασία καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή, ενώ το Γ' μέρος απαρτίζουν οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα, η βιβλιογραφία και τα παραρτήματα.

Ειδικότερα, στο Α' μέρος εξηγείται αρχικά το φαινόμενο της υπερυδροφοβικότητας και κατόπιν αναλύονται οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι κατασκευής τέτοιων επιφανειών με έμφαση στις διεργασίες πλάσματος. Στη συνέχεια αναλύεται ο μηχανισμός κίνησης σταγόνων σε υπερυδροφικές επιφάνειες και παρατίθενται προσπάθειες άλλων ερευνητών στην ερμηνεία και κατάστρωση των εξισώσεων κίνησης των σταγόνων πάνω σε αυτές. Στο Β' μέρος της διπλωματικής εργασίας αναλύονται τα υλικά, οι μέθοδοι και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα αποτελέσματα που εξάγονται από την μελέτη. Τέλος συγκρίνονται τα πειραματικά ευρήματα με την θεωρία και τις βιβλιογραφικές αναφορές και εξάγονται τα τελικά συμπεράσματα. Στο Γ' μέρος της εργασίας γίνεται μια επισκόπηση όλης της δουλειάς και των αποτελεσμάτων, μαζί με προτάσεις για βελτιώσεις και μελλοντική έρευνα.

1.1 Διαβροχή

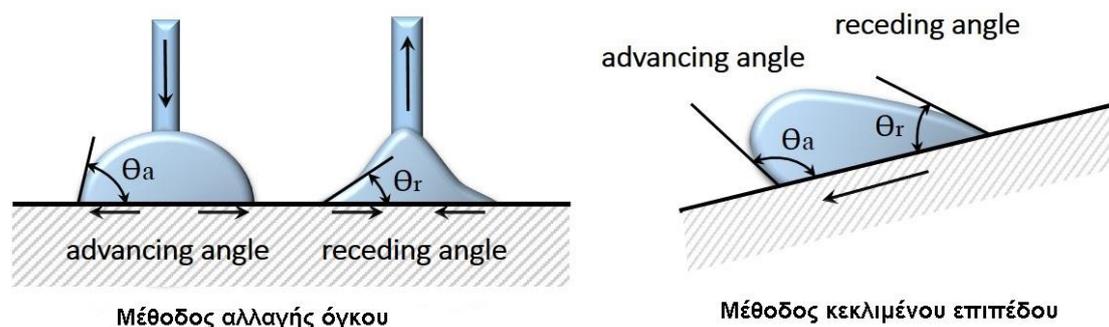
Ως διαβροχή ορίζεται η ικανότητα ενός υγρού να διατηρεί επαφή με μια στερεή επιφάνεια, η οποία προκύπτει από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ υγρού και στερεού όταν βρίσκονται σε πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ τους. Ο βαθμός της διαβροχής καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων συνοχής και συνάφειας. Οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού τείνουν να απλώσουν την σταγόνα πάνω στη στερεή επιφάνεια, ενώ αντίθετα οι δυνάμεις συνοχής τείνουν να δημιουργήσουν σφαιρικό σχήμα στη σταγόνα και να αποφευχθεί η επαφή της με την επιφάνεια.



Εικόνα 1.1-1: Απεικόνιση των δυνάμεων συνοχής και συνάφειας σε σταγόνα υγρού

Η διαβροχή μιας επιφάνειας ποσοτικοποιείται μέσω της γωνίας επαφής και της γωνίας υστέρησης μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας. Η γωνία επαφής καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων συνοχής και συνάφειας και ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται στο σημείο όπου η διεπιφάνεια υγρού-αέρα συναντά το στερεό.

Ως γωνία υστέρησης, ορίζεται η διαφορά της γωνίας επαφής όταν αυξάνεται ο όγκος της σταγόνας (γωνία προώθησης, οπότε προσομοιώνεται η κίνηση της σταγόνας προς τα εμπρός, Advancing contact angle) και της γωνίας επαφής όταν ελαττώνεται ο όγκος της σταγόνας (γωνία υποχώρησης, οπότε προσομοιώνεται η κίνηση της σταγόνας στην πίσω πλευρά αυτής, Receding contact angle). Η γωνία υστέρησης δίνει πληροφορίες για την ομοιογένεια της επιφάνειας, καθώς κατά τη διάρκεια της μέτρησης η διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και στερεού αλλάζει. Για το λόγο αυτό η μέτρηση της γωνίας υστέρησης θεωρείται ως δυναμική μέτρηση της διαβροχής.



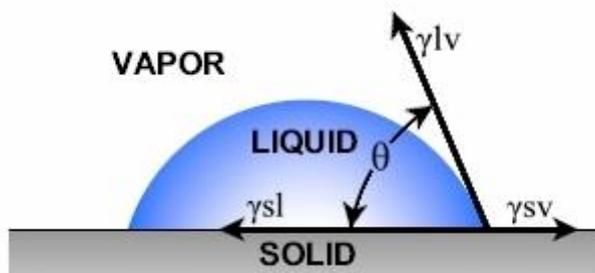
Εικόνα 1.1- 2: Απεικόνιση στατικής γωνίας επαφής (αριστερά) και γωνίας υστέρησης (δεξιά)

Η στατική γωνία επαφής (SCA) εμπεριέχεται στην εξίσωση του Young:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cdot \cos\theta_c$$

όπου γ είναι η επιφανειακή τάση και το SV , το SL , και το LV είναι οι διεπιφάνειες στερεού-ατμού, στερεού-υγρού και υγρού-ατμού αντίστοιχα. Η εξίσωση του Young προκύπτει από απλοποίηση του ισοζυγίου δυνάμεων για επίπεδη επιφάνεια. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η γωνία επαφής είναι μια καθορισμένη με σαφήνεια ιδιότητα που

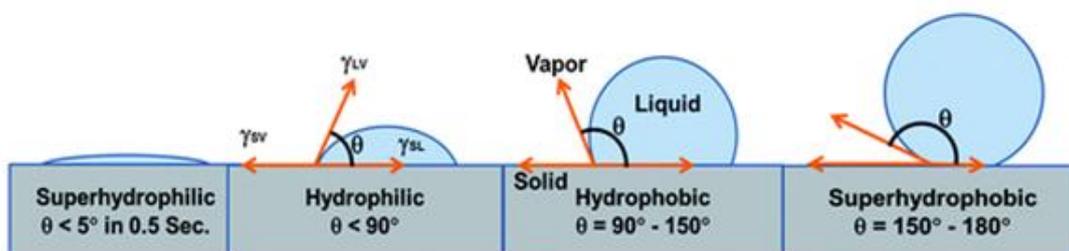
εξαρτάται από τους συντελεστές της επιφανειακής τάσης του στερεού, του υγρού και του αερίου.



Εικόνα 1.1-3 Απεικόνιση των χαρακτηριστικών μεγεθών της εξίσωσης Young.

Η τιμή της γωνίας επαφής μπορεί να χαρακτηρίσει μια επιφάνεια ως προς της ιδιότητες διαβροχής της. Όσο περισσότερο μια σταγόνα απλώνεται σε μια στερεή επιφάνεια, τόσο η γωνία επαφής της μειώνεται. Συνεπώς η αύξηση της διαβροχής είναι αντιστρόφως ανάλογη με την τιμή της γωνίας επαφής.

Οι επιφάνειες ανάλογα με την διαβροχή τους κατηγοριοποιούνται σε υπερυδρόφιλες, υδρόφιλες, υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες. Έτσι όταν έχουμε πλήρη διαβροχή η γωνία επαφής είναι πρακτικά μηδέν, ενώ για γωνίες επαφής μεταξύ των 0° και 90° μια επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη. Γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 90° , χαρακτηρίζουν μια επιφάνεια ως υδρόφοβη. Τέλος, υπερυδρόφοβη ορίζεται η επιφάνεια που έχει γωνία επαφής με το νερό μεγαλύτερη από 150° και γωνία υστέρησης μικρότερη από 5° . Τα παραπάνω συνοψίζονται στο σχήμα που ακολουθεί:



Εικόνα 1.1-Σφάλμα! Δεν υπάρχει κείμενο καθορισμένου στυλ στο έγγραφο.4 Καταστάσεις διαβροχής επιφανειών και οι γωνίες επαφής της κάθε κατάστασης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η εξίσωση του Young ισχύει μόνο για επίπεδη επιφάνεια και μερική διαβροχή. Σε αντίθεση όμως με τις ιδανικές επιφάνειες, οι πραγματικές δεν παρουσιάζουν τέλεια επιπεδότητα, ομαλότητα και χημική ομοιογένεια, γεγονός που οδηγεί σε αποκλίσεις από τη ιδανική συμπεριφορά. Η απόκλιση αυτή οδηγεί στην εμφάνιση της γωνίας υστέρησης, που είναι ουσιαστικά η μετατόπιση της γραμμής επαφής κατά την αύξηση ή μείωση του όγκου της σταγόνας. Αυτή η κίνηση της διεπιφάνειας, που περιλαμβάνει τις γωνίες προώθησης και υποχώρησης, είναι γνωστή ως δυναμική διαβροχή. Όταν η γραμμή επαφής μετατοπίζεται, καλύπτοντας περισσότερο από την επιφάνεια με υγρό, η γωνία επαφής αυξάνεται. Η γωνία επαφής σχετίζεται με την ταχύτητα της γραμμής επαφής. Εάν η ταχύτητα της γραμμής επαφής αυξάνεται διαρκώς, η γωνία επαφής θα αυξάνεται και αυτή αντίστοιχα και καθώς πλησιάζει τις 180° , η αέρια φάση θα συμπαρασυρθεί σε ένα λεπτό στρώμα μεταξύ του

υγρού και του στερεού. Αυτό είναι ένα φαινόμενο non-equilibrium το οποίο προκύπτει όταν η γραμμική επαφής κινείται με τόσο μεγάλη ταχύτητα που δεν μπορεί να συμβεί πλήρης διαβροχή.

Οι πραγματικές επιφάνειες έχουν τραχύτητα, γεγονός που αποτελεί την πιο συχνή απόκλιση από την ιδανική κατάσταση. Η διαβροχή σε μια επιφάνεια με τραχύτητα μπορεί να είναι είτε ομοιογενής είτε ετερογενής. Ομοιογενής θεωρείται η διαβροχή κατά την οποία η σταγόνα ενός υγρού με το οποίο έρχεται σε επαφή καλύπτει την τραχύτητα, ενώ ετερογενής όταν η σταγόνα στέκεται πάνω στην τραχύτητα δημιουργώντας έτσι μια επιφάνεια επαφής από αέρα και στερεό.

Η εξίσωση του Young δεν μπορεί να περιγράψει τέτοιες επιφάνειες καθώς περιορίζεται μόνο σε επίπεδες. Τα μοντέλα που περιγράφουν την ομοιογενή και ετερογενή διαβροχή επιφανειών με τραχύτητα είναι τα Wenzel και Cassie-Baxter αντίστοιχα.

Μοντέλο Wenzel

Σύμφωνα με το μοντέλο Wenzel (Robert N. Wenzel 1936), το υγρό εισχωρεί μέσα στην τοπογραφία της επιφάνειας και περιγράφει την κατάσταση ομοιογενούς διαβροχής. Το μοντέλο αυτό ορίζεται από την εξίσωση $\cos(\theta^*) = r \cos(\theta)$ για την γωνία επαφής σε μια τραχιά επιφάνεια. Στην παραπάνω εξίσωση το θ^* είναι η φαινόμενη γωνία επαφής που αντιπροσωπεύει την κατάσταση ισορροπίας και r ο λόγος της πραγματικής προς την φαινόμενη επιφάνεια.

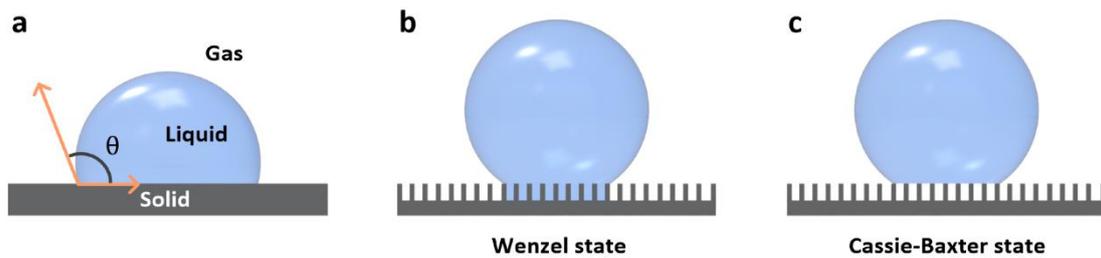
Μοντέλο Cassie – Baxter

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η σταγόνα κάθεται στην κορυφή της επιφανειακής ύφανσης και αλληλεπιδρά μόνο με την κορυφή της ύφανσης και όχι με όλη την επιφάνεια. Το μοντέλο αυτό περιγράφει ουσιαστικά την κατάσταση ετερογενούς διαβροχής και εκφράζεται από την εξίσωση Cassie-Baxter:

$$\cos(\theta^*) = r_f f \cos(\theta_\gamma) + f - 1$$

όπου r_f είναι ο λόγος της τραχύτητας της επιφάνειας που διαβρέχεται και f το ποσοστό της διαβρεχόμενης επιφάνειας από το υγρό. Στην περίπτωση που $f = 1$ και $r_f = r$, η εξίσωση Cassie-Baxter μετατρέπεται στην εξίσωση του Wenzel.

Από αυτά που ήδη αναφέρθηκαν συνεπάγεται, ότι σε επιφάνειες με μικρή γωνία επαφής και μεγάλη γωνία υστέρησης εφαρμόζεται το μοντέλο του Wenzel, ενώ σε επιφάνειες με μεγάλη γωνία επαφής και μικρή γωνία υστέρησης, ισχύει το μοντέλο των Cassie-Baxter. Παρόλα αυτά, πρόσφατα έχουν βρεθεί και ενδιάμεσες καταστάσεις που δεν μπορούν να περιγραφούν αποκλειστικά με ένα από τα προαναφερθέντα μοντέλα και αποτελούν ένα θέμα που τελεί υπό διερεύνηση.



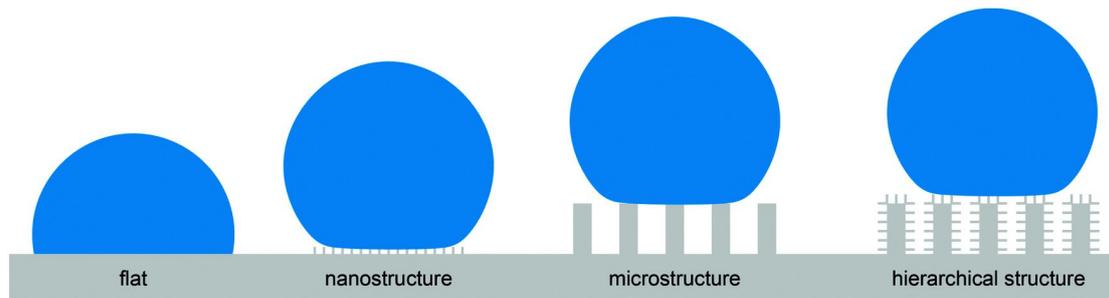
Εικόνα 1.1-5 a) Γωνία επαφής υγρού-επιφάνειας, b) Απεικόνιση μοντέλου Wenzel, c) Απεικόνιση μοντέλου Cassie-Baxter

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υπερυδροφοβη χαρακτηρίζεται μια επιφάνεια που παρουσιάζει γωνία επαφής με το νερό μεγαλύτερη των 150° και μικρή γωνία υστέρησης ($< 3^\circ$). Η ιδέα της υπερυδροφοβικότητας εισήχθη έξι δεκαετίες πριν από τον A. Cassie-Baxter που εργαζόταν για το Βρετανικό Συμβούλιο των Βιομηχανιών Μαλλιού, και ενδιαφέρθηκε για την απώθηση του ύδατος από ίνες.

Η έντονα απωθητική συμπεριφορά μερικών φυτών ως προς το νερό κίνησε επίσης το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Τα σταγονίδια ύδατος κυλάνε στα φύλλα διάφορων φυτών και οι επιφάνειές τους παραμένουν στεγνές ακόμα και μετά από τη δυνατή βροχή. Αν και αυτό το φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλα φύλλα φυτών εκτός από τα φύλλα του λωτού, η ιδιότητα έχει ονομασθεί «φαινόμενο φύλλου λωτού» (lotus leaf effect). Το φαινόμενο του λωτού αναφέρεται κυρίως στις αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες που είναι αποτέλεσμα της υπερυδροφοβικότητας. Τα σωματίδια σκόνης συλλέγονται από τα σταγονίδια του νερού εξαιτίας της μικρο και νάνο δόμησης της επιφάνειας, η οποία ελαχιστοποιεί την πρόσφυση των σταγονιδίων με αυτή. Οι ιδιότητες αυτές βρίσκονται επίσης και σε άλλα φυτά, όπως το *Tropaeolum* (nasturtium), το *Opuntia* (φραγκόσυκο), το *Alchemilla*, το ζαχαροκάλαμο και επίσης στα φτερά ορισμένων εντόμων.

Επιπλέον, σε αντίθεση με τις ιδιότητες που εμφανίζει το φύλλο του λωτού, υπάρχουν επιφάνειες στις οποίες παρατηρείται μεγάλη γωνία επαφής όπως επίσης και μεγάλη υστέρηση με το νερό με αποτέλεσμα οι σταγόνες να μην κυλάνε πάνω σε αυτές. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “Rose petal effect”, καθότι παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στα φύλλα των τριαντάφυλλων.

Η υδροφοβικότητα μιας επιφάνειας μπορεί να ενισχυθεί με την δημιουργία τοπογραφίας διαφορετικού μήκους και κλίμακας όπως είναι η ιεραρχική τοπογραφία διπλής κλίμακας, δηλαδή δομών με διαστάσεις μικρομέτρων και μικρότερων δομών με διαστάσεις μερικών νανομέτρων. Ο συνδυασμός των δυο ευνοεί την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας σύμφωνα με το μοντέλο των Cassie-Baxter. Αυτή η δομή συναντάται στο φύλλο του τριαντάφυλλου. Πιο συγκεκριμένα, κάθε ροδοπέταλο έχει μια σειρά από μικροκολώνες ενώ αυτές με τη σειρά τους, έχουν έναν αριθμό από nanofolds στην επιφάνειά τους. Ο όρος "φαινόμενο ροδοπέταλου" περιγράφει το γεγονός ότι ένα σταγονίδιο νερού στην επιφάνεια ενός ροδοπέταλου έχει σφαιρικό σχήμα, αλλά δεν μπορεί να κυλήσει ακόμη και αν το πέταλο είναι γυρισμένο ανάποδα. Οι σταγόνες του νερού διατηρούν το σφαιρικό τους σχήμα εξαιτίας της υπερυδροφοβικότητας του πέταλου (γωνία επαφής περίπου $152,4^\circ$), αλλά δεν απομακρύνονται επειδή η επιφάνεια των πετάλων έχει υψηλή δύναμη πρόσδεσης με το νερό.



Εικόνα 1.1-6: Μεταβολή της διαβροχής σε διαφορετικές τοπογραφίες

Συγκρίνοντας το φύλλο του λωτού με το φύλλο του τριαντάφυλλου, παρατηρούνται εντυπωσιακές διαφορές. Το φύλλο του λωτού παρουσιάζει τυχαία τραχιά επιφάνεια και χαμηλή υστέρηση γωνίας επαφής, πράγμα που σημαίνει ότι μία σταγόνα νερού δεν διαβρέχει τα διαστήματα μεταξύ των αιχμών. Αυτό επιτρέπει στον αέρα να παραμείνει μέσα στην υφή, προκαλώντας μια ετερογενή επιφάνεια που αποτελείται από αέρα και στερεό. Εξαιτίας του γεγονότος αυτού, η δύναμη συγκράτησης μεταξύ του νερού και της στερεής επιφάνειας είναι εξαιρετικά χαμηλή, επιτρέποντας στο νερό να απομακρύνεται εύκολα.

Οι μικρο- και νανο δομές του ροδοπέταλου είναι μεγαλύτερες σε κλίμακα από εκείνες του φύλλου λωτού, με αποτέλεσμα να επιτρέπουν στο νερό να εμποτίσει την υφή. Το νερό μπορεί να εισέλθει στις αυλακώσεις μεγαλύτερης κλίμακας, αλλά όχι στις μικρότερες. Καθώς το νερό διαβρέχει αυτές της μεγαλύτερης κλίμακας αυλακώσεις, η δύναμη συγκράτησης μεταξύ του νερού και του στερεού είναι πολύ υψηλή. Αυτό εξηγεί γιατί η σταγόνα νερού δεν κυλάει ακόμα κι αν το φύλλο είναι κεκλιμένο σε γωνία ή γυρισμένο ανάποδα. Η επίδραση του ροδόφυλλου αναιρείται όταν το σταγονίδιο έχει όγκο μεγαλύτερο από 10 μl καθώς διαταράσσεται η ισορροπία μεταξύ βάρους και επιφανειακής τάσης.

Η εξέλιξη των υπερυδρόφοβων επιφανειών και οι συνεχείς μελέτες στο θέμα, οδήγησαν στην κατασκευή επιφανειών που εκτός από νερό απωθούν και άλλα υγρά μικρότερης επιφανειακής τάσης. Οι επιφάνειες αυτές ονομάζονται υπερελαιόφοβες ή υπεραμφίφοβες και τα σχεδιαστικά κριτήρια για την κατασκευή τους είναι πολύ πιο απαιτητικά από αυτά που ισχύουν για τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες.

Οι διάφορες τεχνολογίες παραγωγής υπερυδρόφοβων/υπεραμφίφοβων επιφανειών έχουν αποκτήσει πρόσφατα ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των πιθανών βιομηχανικών εφαρμογών τους. Τέτοιες τεχνολογίες είναι η δημιουργία ύφανσης στην επιφάνεια με χρήση μικρο/νανο-σωματιδίων, τεχνικές επιστρώσεων, τεχνικές ελεγχόμενης κρυστάλλωσης, λιθογραφία, χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), διαχωρισμός Φάσεων (Phase Separation), ηλεκτροϋφανση (Electrospinning) και εγχάραξη ή εναπόθεση με ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος (Plasma Etching/Plasma Deposition). Στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι εγχάραξης και εναπόθεσης με ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος για την κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών.

1.2 Τεχνολογία πλάσματος

Η λέξη πλάσμα προέρχεται από την αρχαία ελληνική γλώσσα, και σημαίνει «χυτεύσιμη ουσία». Εντοπίστηκε για πρώτη φορά σε ένα σωλήνα Crookes και έτσι περιγράφηκε από τον Sir William Crookes το 1879 ως "ακτινοβόλουσα ύλη". Η φύση αυτής της ύλης «καθοδικών ακτίνων» προσδιορίστηκε στη συνέχεια από τον βρετανό φυσικό Sir J.J. Thomson το 1897.

Ο όρος 'πλάσμα' εισήχθη για πρώτη φορά από τον Irving Langmuir το 1928. Οι συνεργάτες του Langmuir, Lewi Tonks και Harold Mott-Smith, οι οποίοι εργάστηκαν μαζί του την δεκαετία του 1920, αναφέρουν ότι χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τη λέξη 'plasma' σε αναλογία με το αίμα καθώς θύμιζε στον Langmuir «τον τρόπο με τον οποίο το πλάσμα του αίματος φέρει κόκκινα και λευκά σωματίδια και μικρόβια» .

Το πλάσμα είναι μία από τις τέσσερις παρατηρήσιμες καταστάσεις της φύσης και σε αντίθεση με τις άλλες τρεις καταστάσεις (στερεό, υγρό και αέριο), δεν βρίσκεται στην επιφάνεια της γης υπό κανονικές συνθήκες, αλλά υπάρχει σε αφθονία στο διάστημα, καθώς είναι το συστατικό υλικό νεφελωμάτων και πολλών αστέρων.

Το πλάσμα προκύπτει όταν ένα ουδέτερο αέριο θερμαίνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε τα άτομα του να απελευθερώσουν τουλάχιστον ένα ηλεκτρόνιο από την εξωτερική τους στιβάδα, οπότε αυτό που προκύπτει είναι θετικά ιόντα σε μια θάλασσα από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Για την δημιουργία πλάσματος δεν χρειάζεται να ιονιστούν όλα τα άτομα του αερίου: Το ψυχρό πλάσμα, που χρησιμοποιείται σε διεργασίες εγχάραξης και εναπόθεσης, είναι ιονισμένο κατά ένα ποσοστό 1-10%, ενώ το υπόλοιπο αέριο παραμένει ως ουδέτερα άτομα και μόρια. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως αυτές που προκύπτουν από την πυρηνική σύντηξη, το πλάσμα είναι πλήρως ιονισμένο, πράγμα που σημαίνει ότι όλα τα άτομα του έχουν απελευθερώσει τουλάχιστον ένα από τα ηλεκτρόνια τους.

Το πλάσμα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε 'ψυχρό' και 'θερμό' αν και αυτός ο διαχωρισμός πρέπει να γίνεται προσεκτικά. Τα συνηθισμένα ρευστά βρίσκονται σε θερμική ισορροπία, πράγμα που σημαίνει ότι τα άτομα ή τα μόρια έχουν μαξγουελιανή (ή γκαουσιανή) κατανομή ταχύτητας, όπως:

$$f(v) = Ae^{-(1/2)mv^2/KT}$$

όπου A είναι ένας συντελεστής κανονικοποίησης, K η σταθερά του Boltzmann και T είναι η θερμοκρασία που καθορίζει το πλάτος της κατανομής. Στο πλάσμα τα διαφορετικά είδη που συνυπάρχουν (ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια) μπορεί να έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυτά τα τρία (ή και περισσότερα) ρευστά μπορούν να κινηθούν το ένα διαμέσου του άλλου, αλλά σπάνια συγκρούονται μεταξύ τους ώστε να γίνει εξισορρόπηση των θερμοκρασιών τους, επειδή οι πυκνότητές τους είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες πυκνότητες σε ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο τα διάφορα αυτά είδη συγκρούονται μεταξύ τους με συχνότητα τέτοια ώστε η κατανομή τους να είναι μαξγουελιανή. Τα πολύ θερμά πλάσματα δεν έχουν μαξγουελιανή κατανομή και μπορούν να υπολογιστούν μέσω της κινητικής θεωρίας.

Στο ψυχρό πλάσμα η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων είναι περίπου 10.000 K. Τα ηλεκτρόνια υψηλής ταχύτητας που βρίσκονται μακριά από το μέσο της κατανομής

έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να ιονίζουν τα άτομα με τα οποία συγκρούονται, με τέτοια συχνότητα που υπερβαίνει τον ανασυνδυασμό ιόντων και ηλεκτρονίων σε ουδέτερα. Καθώς η μέση ενέργεια μιας Maxwellian κατανομής είναι $(3/2) kT$, πλάσμα 1-eV έχει μέση ενέργεια 1,5 eV ανά σωματίδιο.

Η κύρια μάζα τους πλάσματος είναι γενικά ηλεκτρικά ουδέτερη. Λόγω της μεγάλης κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, όλες οι επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με αυτό (τοιχώματα του αντιδραστήρα, δείγμα) φορτίζονται αρνητικά με αποτέλεσμα τα θετικά ιόντα να επιταχύνονται και να προσκρούουν κάθετα σε αυτές. Τα αρνητικά ιόντα (αν υπάρχουν), τα οποία βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία και κινούνται δυσκολότερα, είναι γενικά ανίκανα να διαφύγουν από το πλάσμα και χάνονται μόνο σε συγκρούσεις επανασύνδεσης με θετικά ιόντα και αντιδράσεις απόσπασης. Οι ρίζες που σχηματίζονται μέσα στο πλάσμα αντιδρούν με την επιφάνεια του υποστρώματος με χημικό τρόπο ενώ τα ιόντα επιδρούν με μηχανικό τρόπο και συγκεκριμένα με ιοντοβολή. Το φως που παρατηρείται στο πλάσμα είναι αποτέλεσμα των διεγερμένων ατόμων και μορίων που σχηματίζονται στο πλάσμα καθώς χάνουν την επιπλέον ενέργειά τους.

Οι διεργασίες που γίνονται με τεχνολογία πλάσματος χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

α) Την εγχάραξη, κατά την οποία γίνεται αφαίρεση υλικού από το δείγμα μέσω αντιδράσεων με ενεργά είδη που οδηγούν στη δημιουργία πτητικών προϊόντων, β) την εναπόθεση όπου γίνεται προσθήκη υλικών στην επιφάνεια του δείγματος υπό τη μορφή λεπτών υμενίων, και γ) την τροποποίηση μιας επιφάνειας που εκτίθεται στο πλάσμα με χημική προσθήκη λειτουργικών ομάδων.

Εκτός από αυτές τις τρεις κύριες κατηγορίες διεργασιών, με πλάσμα μπορεί να επιτευχθεί και ο καθαρισμός μιας επιφάνειας από χημικές μολύνσεις καθώς και από επιστρώσεις που μπορεί να υπάρχουν πάνω σε αυτή. Επιπλέον, η τεχνολογία πλάσματος μας δίνει την δυνατότητα ιοντικής εμφύτευσης στην επιφάνεια ενός δείγματος.

Σε κάθε μία από αυτές τις διεργασίες το πλάσμα χρησιμοποιείται ως πηγή ιόντων ή και δραστικών ουδετέρων το οποίο δημιουργείται και διατηρείται σε αντιδραστήρα προκειμένου να ελέγχεται η ροή των στοιχείων του που κατευθύνονται προς την επιφάνεια.

Στη συνέχεια αναλύονται και οι τρεις κύριες κατηγορίες διεργασιών που μπορούν να επιτευχθούν μέσω της τεχνολογίας πλάσματος.

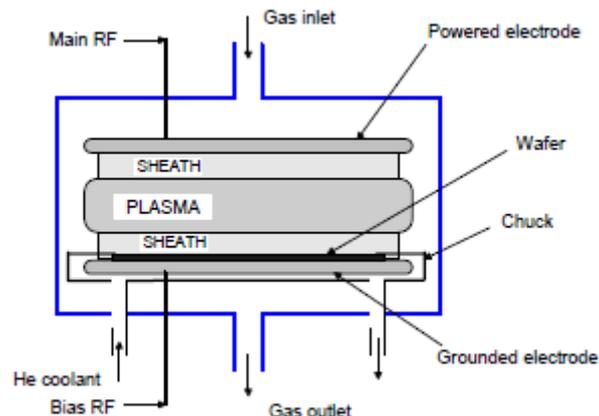
1.3 Εγχάραξη με Πλάσμα

Η εγχάραξη πλάσματος είναι μια από τις κυριότερες κατηγορίες επεξεργασίας πλάσματος και χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και νανοδιατάξεων. Περιλαμβάνει ροή πλάσματος υψηλής ταχύτητας κατάλληλου μείγματος αερίων το οποίο προσκρούει στο δείγμα. Τα στοιχεία που προκαλούν την εγχάραξη μπορεί να είναι είτε φορτισμένα (ιόντα), είτε ουδέτερα (άτομα και ρίζες). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, το πλάσμα δημιουργεί πτητικά προϊόντα σε θερμοκρασία δωματίου από τις χημικές αντιδράσεις που προκαλούνται μεταξύ του υλικού που εγχάρασσεται και των δραστικών ειδών του πλάσματος. Στη συνέχεια τα στοιχεία του πλάσματος ενσωματώνονται ή τροποποιούν τις ιδιότητες του υλικού-στόχου.

Από τα ενεργά συστατικά του πλάσματος, τα ιόντα είναι υπεύθυνα για τη φυσική εγχάραξη ή ιοντοβολή (physical etching, sputtering) ενώ τα ενεργά ουδέτερα συστατικά είναι υπεύθυνα για τη χημική εγχάραξη (chemical etching). Τα συστατικά από κάθε κατηγορία μπορούν και δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο ή και συνεργατικά. Στην περίπτωση που στην διαδικασία συμμετέχουν μόνο τα ιόντα έχουμε την λεγόμενη «φυσική εγχάραξη» ή «ιοντοβολή», ενώ όταν δρουν μόνο τα ουδέτερα συστατικά έχουμε την «χημική εγχάραξη». Στην περίπτωση που ιόντα και ουδέτερα μόρια δρουν συνεργατικά η διεργασία ονομάζεται «υποβοηθούμενη από ιόντα χημική εγχάραξη».

Η εγχάραξη μέσω πλάσματος πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο σε αντιδραστήρες πλάσματος. Οι αντιδραστήρες πλάσματος στους οποίους πραγματοποιείται η εγχάραξη διακρίνονται σε τέσσερις κύριους τύπους ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους, και αυτοί είναι οι: RIE (Reactive Ion Etching), ICP (Inductively Coupled Plasma) και Helicon (με παροχή ισχύος από μια ελικοειδή στεφάνη) οι οποίοι λειτουργούν σε συχνότητες στα 13,56 MHz και οι αντιδραστήρες ECR (Electron-Cyclotron-Resonance) με συχνότητα λειτουργίας στα 2,45 GHz. Με εξαίρεση τον αντιδραστήρα RIE, η ενέργεια βομβαρδισμού μπορεί να ρυθμίζεται ανεξάρτητα από την ισχύ του πλάσματος με μια δεύτερη χωρητικά συζευγμένη RF γεννήτρια (π.χ. στα 13,56 MHz).

Ενδεικτικά απεικονίζεται παρακάτω ένα σχεδιάγραμμα αντιδραστήρα πλάσματος. Ο τρόπος λειτουργίας τους θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 1.3-1 Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα πλάσματος

1.3.1 Ιοντοβολή

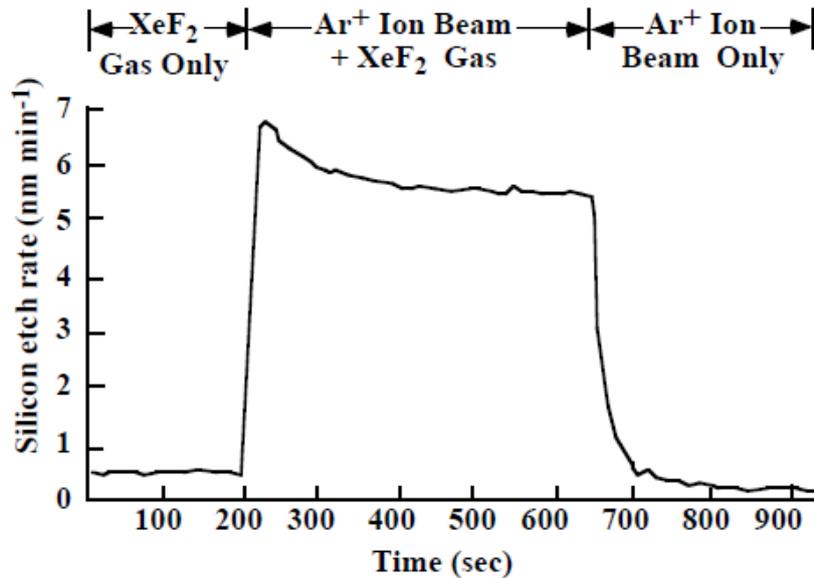
Στην ιοντοβολή ή φυσική εγχάραξη χρησιμοποιούνται χαμηλές πιέσεις, της τάξεως των 10^{-4} Torr (10 mPa), προκειμένου να επιτευχθεί η διεργασία. Κατά την ιοντοβολή, το δείγμα βομβαρδίζεται με ενεργά ιόντα, συνήθως ευγενών αερίων, τα οποία προσκρούουν στα άτομα του δείγματος με αποτέλεσμα τα τελευταία να αποκολλώνται από την επιφάνεια του υποστρώματος εξαιτίας της μεταφοράς ορμής. Η κινητική ενέργεια των ιόντων, προτού αυτά προσπέσουν στο δείγμα, αποκτάται εξαιτίας της δημιουργίας βαθμίδας δυναμικού μεταξύ του κυρίως μέρους του πλάσματος και του ηλεκτροδίου πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένο το προς κατεργασία υλικό. Λόγω της μηχανικής φύσης της διεργασίας η ταχύτητα ιοντοβολής εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης του ιόντος στην επιφάνεια και εμφανίζει μέγιστο όταν η γωνία αυτή είναι περίπου 70° . Εξαιτίας της στενής κατανομής των γωνιών πρόσπτωσης των ιόντων η ιοντοβολή είναι μια ισχυρά ανισοτροπική διεργασία. Ένα μειονέκτημά της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν εμφανίζει καλή επιλεκτικότητα ως προς την εγχάραξη.

1.3.2 Χημική εγχάραξη

Η χημική εγχάραξη των υλικών στα συστήματα πλάσματος πραγματοποιείται κυρίως μέσω των ελεύθερων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες είναι ηλεκτρικά ουδέτερα είδη τα οποία έχουν ελεύθερους δεσμούς λόγω των μονήρων ηλεκτρονίων τους. Εξαιτίας της δομής των ελεύθερων δεσμών, οι ελεύθερες ρίζες είναι εξαιρετικά αντιδραστικά χημικά είδη που αντιδρούν με ταχύ ρυθμό με άλλα προκειμένου τα μονήρη τους ηλεκτρόνια να γίνουν ζεύγη. Κατά αυτό τον τρόπο, τα μόρια της επιφάνειας που αντιδρούν με αυτά τα ουδέτερα είδη, μετατρέπονται σε πτητικές ενώσεις οι οποίες απομακρύνονται από την επιφάνεια. Η εγχάραξη θα είναι τόσο ταχύτερη όσο πιο εύκολα ενώνονται οι ελεύθερες ρίζες με τα μόρια του προς κατεργασία υλικού και όσο πτητικότερα είναι τα προϊόντα αυτής της δράσης. Η χημική εγχάραξη οδηγεί σε ισοτροπική αφαίρεση υλικού.

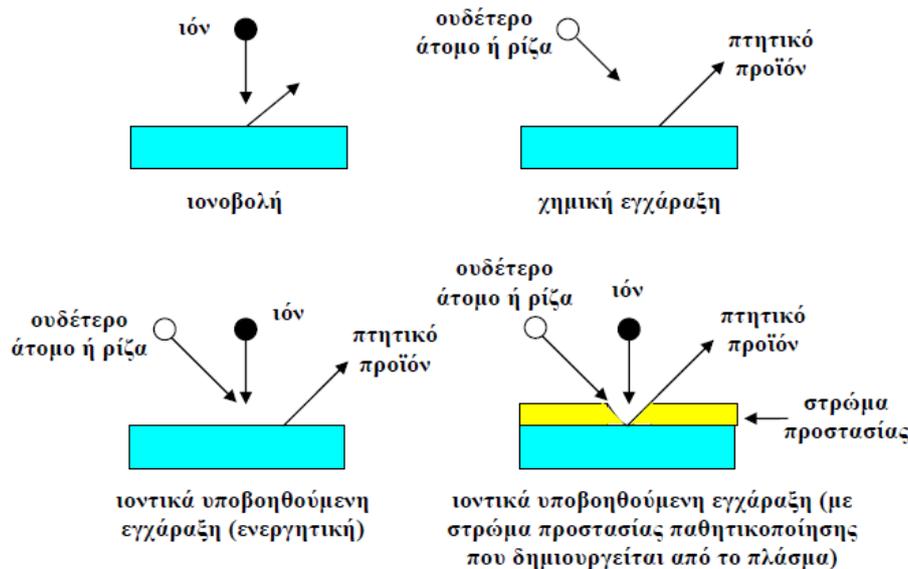
1.3.3 Υποβοηθούμενη από ιόντα χημική εγχάραξη

Έχει βρεθεί ότι κατά την διάρκεια της εγχάραξης τα ιόντα και τα ουδέτερα είδη δεν δρουν πάντα ανεξάρτητα μεταξύ τους. Το συμπέρασμα αυτό εξάχθηκε όταν βρέθηκε πως ο ρυθμός εγχάραξης δεν είναι πάντα απλά το άθροισμα των ρυθμών εγχάραξης των δύο τύπων αυτής της διεργασίας αλλά συχνά είναι πολύ μεγαλύτερος. Το χαρακτηριστικότερο παράδειγμα είναι η εγχάραξη του πυριτίου Si. Όταν το Si βρίσκεται σε περιβάλλον XeF_2 (όχι πλάσμα και συνεπώς απουσία φυσικής συνιστώσας) το Si εγχαράσσεται με πολύ μικρό ρυθμό εγχάραξης. Αν χρησιμοποιηθεί δέσμη ιόντων Ar, τότε ο ρυθμός εγχάραξης είναι επίσης πολύ μικρός. Στη περίπτωση όμως που χρησιμοποιηθούν μαζί δέσμη XeF_2 και Ar ο ρυθμός εγχάραξης αυξάνεται περίπου κατά 10 φορές. Από αυτό το πείραμα προκύπτει ότι ιόντα και ουδέτερα σωματίδια δρουν συνεργατικά, προκαλώντας αυτό που ονομάζεται «υποβοηθούμενη από ιόντα εγχάραξη» με ρυθμό εγχάραξης που δεν είναι αλγεβρικά ίσος με το άθροισμα των επιμέρους ρυθμών εγχάραξης.



Εικόνα 1.3.3-1: Διαγραμματική απεικόνιση του πολλαπλασιασμού του ρυθμού εγχάραξης όταν χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα ιόντα και ουδέτερα είδη

Η συνεργατική δράση των δύο μηχανισμών φαίνεται και στο προφίλ των εγχαρασόμενων επιφανειών. Στην υποβοηθούμενη από ιόντα χημική εγχάραξη ενώ γίνεται δράση και της ιοντοβολής και της χημικής εγχάραξης, το εγχαρασόμενο προφίλ δεν είναι απλά ένας γραμμικός συνδυασμός και των δύο μεθόδων. Αντιθέτως το προφίλ μοιάζει με αυτό που θα προέκυπτε εάν η φυσική εγχάραξη δρούσε μόνη της. Η αύξηση της χημικής συνιστώσας αυξάνει το ρυθμό της κατακόρυφης εγχάραξης και όχι της οριζόντιας όπως θα προέκυπτε εάν η τελευταία δρούσε μόνη της. Ταυτόχρονα παρατηρείται πολλαπλασιασμός του ρυθμού εγχάραξης. Αυτό οφείλεται στην επιτάχυνση από την ενέργεια των ιόντων του βραδύτερου σταδίου της αντίδρασης. Εκτός από την επιτάχυνση, άλλες φορές υπάρχει και η από ιόντα υποβοηθούμενη απομάκρυνση παρεμποδιστών, δηλαδή μιας χημικής ένωσης που παρεμποδίζει την αντίδραση. Για παράδειγμα, προσθήκη φθοράνθρακα (C_xF_y) σε φθόριο δημιουργεί πολυμερή φθοράνθρακα που απομακρύνεται μόνο στην οριζόντια επιφάνεια από τα ιόντα. Επίσης η προσθήκη O_2 δημιουργεί οξείδιο του πυριτίου που επίσης απομακρύνεται με την ιοντοβολή. Αυτοί οι δύο μηχανισμοί μπορούν να δώσουν επιπλέον ανισοτροπία σε διάφορες διεργασίες εγχάραξης (διεργασία παλλόμενων αερίων Bosch και κρυογονική διεργασία).



Εικόνα 1.3.3-2: Σχηματική απεικόνιση της ιοντοβολής

1.4 Εναπόθεση με τη χρήση πλάσματος

Στην υποβοηθούμενη εναπόθεση με χρήση πλάσματος, τα ενεργά είδη χρησιμοποιούνται ώστε να βοηθήσουν στην δημιουργία υμενίου στην επιφάνεια του δείγματος. Τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στον θάλαμο του αντιδραστήρα και στην συνέχεια δημιουργείται πλάσμα υπό την επίδραση συχνότητας 13,56 MHz και χαμηλής πίεσης. Ενώ το πλάσμα διατηρείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, οι αλληλεπιδράσεις του με τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία διαφόρων ειδών όπως ιόντα, ουδέτερα είδη και ελεύθερες ρίζες. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ελεύθερες ρίζες είναι ηλεκτρικά ουδέτερες και έχουν ελεύθερους δεσμούς. Αυτές οι πολύ αντιδραστικές ελεύθερες ρίζες μαζί με άλλα είδη προσκολλώνται στην επιφάνεια του δείγματος, ανασχηματίζονται και εν τέλει δημιουργούν μια επικάλυψη. Επιπλέον ο βομβαρδισμός της επιφάνειας του δείγματος με ιόντα και ηλεκτρόνια έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας σε αυτή γεγονός που συνεπάγεται επιπλέον επιφανειακές αντιδράσεις και ελεύθερους δεσμούς στην επιφάνεια του δείγματος. Ο συνδυασμός της δημιουργίας ελεύθερων ριζών και βομβαρδισμού με ιόντα έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση με υψηλό ρυθμό και σε χαμηλή θερμοκρασία.

Στην περίπτωση που το αέριο το οποίο εισάγεται στον αντιδραστήρα είναι οργανικό, εμφανίζονται πολυμερικά προϊόντα στην επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή, συμβαίνει μια διαδικασία που ονομάζεται πολυμερισμός του πλάσματος. Κατά τον πολυμερισμό του πλάσματος πραγματοποιείται μετατροπή μορίων χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή) σε μόρια μεγάλου μοριακού βάρους (πολυμερή) με τη βοήθεια της ενέργειας του πλάσματος, που περιλαμβάνει ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια, ιόντα, και ρίζες. Το πλάσμα έχει τον ρόλο μιας πηγής ενέργειας για την έναρξη των αντιδράσεων πολυμερισμού. Με τον τρόπο αυτό η εναπόθεση οργανικών ενώσεων σε επιφάνειες γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από ότι με άλλες μεθόδους.

1.5 Κατεργασία επιφανειών με πλάσμα

Η χρήση διεργασιών πλάσματος για την τροποποίηση (modification) επιφανειακών ιδιοτήτων από κάποιο υπόστρωμα έχει αυξηθεί σημαντικά κυρίως τα τελευταία χρόνια. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του πλάσματος και κυρίως η μεγάλη ποικιλία στη χρήση χημικών αέριας φάσης (οξυγόνου, φθορίου κ.λπ.), οι χαμηλές θερμοκρασίες και η δυνατότητα αποφυγής υγρών χημικών και οργανικών διαλυτών έχουν καταστήσει την τεχνολογία πλάσματος ελκυστική σε μια μεγάλη σειρά από ερευνητικές και τεχνολογικές εφαρμογές. Η διεργασία αυτή επιτυγχάνεται μέσω της θραύσης των επιφανειακών δεσμών, αλλά διαφοροποιείται από την εγχάραξη και την εναπόθεση στο γεγονός ότι ο στόχος δεν είναι η μείωση ή η αύξηση της μάζας του υποστρώματος, αλλά μόνο η επιφανειακή φυσική ή και χημική τροποποίηση. Η τεχνολογία πλάσματος δίνει την δυνατότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων διαβροχής μιας επιφάνειας μετατρέποντάς την σε υπερυδρόφιλη ή υπερυδρόφοβη ανάλογα με τις συνθήκες που εφαρμόζονται. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται χρήση αυτής της τεχνολογίας πλάσματος αερίων προκειμένου να τροποποιηθούν και να μελετηθούν οι επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων που χρησιμοποιούμε.

1.5.1 Εκτράχυνση ή αλλιώς μικρο-νάνο ύφανση των επιφανειών με πλάσμα

Κατά την διάρκεια της ανισοτροπικής εγχάραξης που υποβοηθείται από ιόντα εάν στο υλικό που εγχάρασσεται υπάρχουν τοπικά στοιχεία που δεν εγχάρασσονται ή αν πέφτουν στην επιφάνεια τέτοια στοιχεία που δεν εγχάρασσονται (π.χ. μεταλλικά στοιχεία ή οξείδια μετάλλων) τότε τοπικά η εγχάραξη παρεμποδίζεται. Αυτό έχει σαν συνέπεια κάποια σημεία του μετώπου της επιφάνειας που εγχάρασσεται να υποχωρούν εγχαρασόμενα και κάποια να καθυστερούν με αποτέλεσμα η επιφάνεια να εκτραχύνεται καθώς το μέτωπο εγχάραξης παύει να είναι επίπεδο. Η επιφάνεια αποκτά τραχεία υφή στην μικρο και νάνο κλίμακα. Η ερευνητική ομάδα του Δημόκριτου έχει ονομάσει το φαινόμενο αυτό μικρο-νάνο ύφανση της επιφάνειας και αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία.

1.6 Στόχος της παρούσας εργασίας

Η παρούσα εργασία έχει τρεις βασικούς στόχους:

A) Να γίνει μία πρώτη διερεύνηση της κίνησης και των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ σταγόνων, νερού και γλυκερίνης, σε υπερυδρόφοβες πολυμερικές επιφάνειες κατασκευασμένες με εγχάραξη και εναπόθεση μέσω πλάσματος.

B) Να υπολογιστεί η ελάχιστη δύναμη που απαιτείται για να αρχίσει η κίνηση σταγόνων (νερού και γλυκερίνης) ανάλογα με την τοπογραφία της υπό εξέτασης επιφάνειας.

Γ) Να προσδιοριστεί το είδος της κίνησης των σταγόνων ως προς την ολίσθηση ή την κύλιση καθώς και την επίδραση της τοπογραφίας των επιφανειών σε αυτή.

2. Βιβλιογραφική επισκόπηση

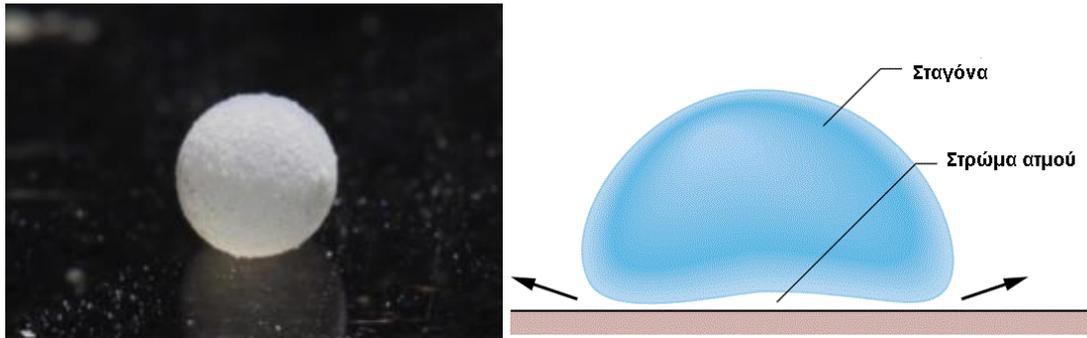
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια επισκόπηση της βιβλιογραφίας που αφορά την τεχνολογική πρόοδο και στάθμη στην ερευνητική περιοχή των μικρο και νανο δομημένων υπερυδροφобων επιφανειών. Αρχικά παρουσιάζονται οι μέθοδοι κατασκευής υπερυδροφобων και υπεραμφίφобων επιφανειών, στη συνέχεια γίνεται ειδική αναφορά σε αυτές που κατασκευάζονται με πλάσμα και τέλος παρουσιάζεται όλη η ερευνητική συνεισφορά στο πεδίο της κίνησης σταγόνων σε επιφάνειες με μικρο και νανο τοπογραφία.

2.1 Υπερυδροφобες – Υπεραμφίφобες επιφάνειες και μέθοδοι κατασκευής τους

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, προκειμένου μια επιφάνεια να χαρακτηριστεί ως υπερυδροφобη πρέπει να ικανοποιούνται τρεις προϋποθέσεις: Μεγάλη γωνία επαφής, (άνω των 150°), μικρή γωνία υστέρησης (κάτω των 5°) και σταθερότητα της κατάστασης διαβροχής Cassie-Baxter. Ως υπεραμφίφобη χαρακτηρίζεται μια επιφάνεια που εμφανίζει τις ίδιες ιδιότητες με τις υπερυδροφобες, όμως όχι μόνο για νερό αλλά και για έλαια ή άλλα υγρά χαμηλής επιφανειακής τάσης όπως υδρογονάνθρακες με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα (π.χ εξάνιο). Συχνά τέτοιες επιφάνειες που εμφανίζουν την ιδιότητα αυτή για έλαια λέγονται και υπερελαιόφобες.

Όπως έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο 1, οι καταστάσεις διαβροχής σε επιφάνειες με τραχύτητα περιγράφονται κυρίως από δύο μοντέλα. Το μοντέλο που πρότεινε ο Wenzel, στο οποίο η σταγόνα διεισδύει στην τραχιά επιφάνεια, και το μοντέλο του Cassie-Baxter, κατά το οποίο το νερό στέκεται στον αέρα, που είναι παγιδευμένος ανάμεσα στα διάκενα της τοπογραφίας. Με βάση αυτά τα μοντέλα, μπορούν να εξαχθούν ορισμένες κατευθυντήριες γραμμές για το σχεδιασμό υπερυδροφобων επιφανειών. Για παράδειγμα, όταν απαιτείται μόνο υπερυδροφобικότητα και όχι υπερελαιόφобικότητα, τότε μπορεί να αρκεί ακόμη και μια μη-ιεραρχική, τοπογραφία μικροκλίμακας σε ένα μη επικαλυμμένο υδροφобο πολυμερές.

Μια πολύ ενδιαφέρουσα δομή που σχετίζεται με τις υπερυδροφобες επιφάνειες περιγράφηκε από τους Madavan και Pomeau [1]. Παρατήρησαν ότι η κύλιση υγρών σταγόνων νερού σε κλίνη με υδροφобη σκόνη (*Lycoperidium*), είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ‘υγρού μαρμάρου’ το οποίο εμφάνιζε υπερυδροφобη συμπεριφορά. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις μια σταγόνα υγρού ολισθαίνει σε θερμαινόμενη επιφάνεια εξαιτίας του στρώματος ατμού που βρίσκεται μεταξύ της σταγόνας και της επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται Leidenfrost και συμβαίνει όταν η θερμοκρασία της επιφάνειας βρίσκεται πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (την θερμοκρασία Leidenfrost). Οι Vakarelski et al. (2012) [2] έχουν δείξει ότι η τοπογραφία των υπερυδροφобων επιφανειών σταθεροποιεί αυτό το στρώμα ατμού καθώς ο ατμός παγιδεύεται μέσα στην τοπογραφία.

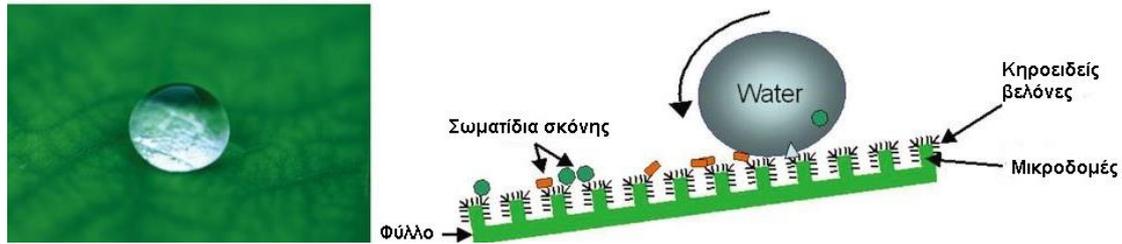


Εικόνα 2.1-1 Αριστερά: Υγρό μάρμαρο (liquid marble), Δεξιά: σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Leidenfrost

Οι υπερυδροφобы επιφάνειες που συναντώνται στην φύση εμφανίζουν ιεραρχική τραχύτητα στην κλίμακα των μικρο- και νανομέτρων. Οι ιεραρχικές δομές έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία υπερυδροφобы επιφανειών εξαιτίας των νανοδομών που βρίσκονται πάνω στις μεγαλύτερες δομές μικροκλίμακας. Οι νανοδομές αυτές σταθεροποιούν την κατάσταση Cassie και έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερων γωνιών επαφής και μικρότερων γωνιών υστέρησης. Πειράματα σχετικά με την δημιουργία τεχνητών υπερυδροφобы επιφανειών έχουν δείξει ότι η μείωση της τραχύτητας οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια. Κατά συνέπεια οποιαδήποτε ατέλεια σε μια υπερυδροφобы επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της υδροφοβικότητας και οδηγεί σε ασταθή κατάσταση Cassie και αύξηση της γωνίας υστέρησης [3],[4]. Οι πειραματικές μελέτες των Bhushan et al. έδειξαν ότι οι ιεραρχικές επιφάνειες των φυτών εμφανίζουν τόσο προσκολλητικές όσο και μη προσκολλητικές ιδιότητες. Οι σταγόνες του νερού μπορούν να εισχωρήσουν στις μικροδομές με αποτέλεσμα την προσκόλληση της σταγόνας στην επιφάνεια, ενώ ταυτόχρονα οι νανοδομές δημιουργούν μεγάλες γωνίες επαφής της σταγόνας με αυτή. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να υπάρξει στην ίδια επιφάνεια ταυτόχρονα μεγάλη γωνία επαφής και μεγάλη γωνία υστέρησης, όπως συναντάται στο πέταλο του τριαντάφυλλου (Rose petal). Το 2007, εξήχθη το συμπέρασμα ότι δύο τύποι μικροδομών έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υπερυδροφοβικότητας στα φύλλα των φυτών. Το πρώτο μοντέλο αναφέρεται στην ιεραρχική μικρο και νανο δομή (λωτός, κολοκασία η εδώδιμος, ρύζι) ενώ το δεύτερο στην ενιαία δομή από ένα διατεταγμένο δίκτυο ινών, με διαμέτρους 1-2 μm (κινέζικο καρπούζι, φύλλα του φυτού ραμί). Έτσι καταρρίφθηκε η μέχρι τότε άποψη ότι η υπερυδροφοβικότητα οφείλεται μόνο στην ύπαρξη ιεραρχικής δομής. Επιπλέον υπάρχουν φυτά τα οποία απωθούν το νερό με την βοήθεια κάθετων (Alchemilla vulgaris) [5] ή οριζόντιων μικροτριχών (Populus sp) [6] που φέρουν στην επιφάνεια των φύλλων τους.

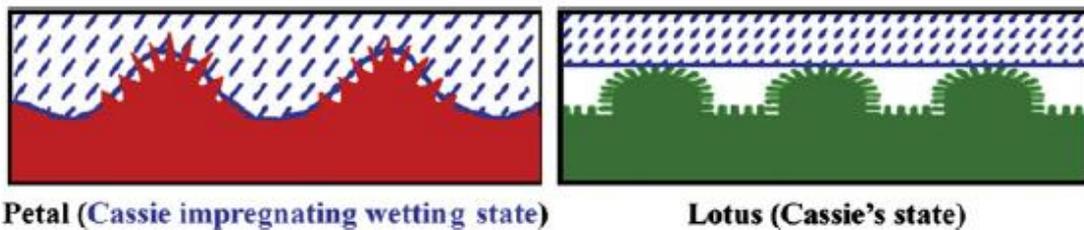
Χαρακτηριστικό παράδειγμα φυτού με ιεραρχική δομή που εμφανίζει υπερυδροφобы συμπεριφορά είναι αυτό του λωτού (*Nelumbo nucifera*). Εκτός της υπερυδροφοβικότητας, στο φύλλο του λωτού παρατηρείται το φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού, κατά το οποίο τα σωματίδια σκόνης που βρίσκονται πάνω στο φύλλο απομακρύνονται μέσω σταγόνων νερού που κυλάνε πάνω σε αυτό. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ιεραρχική τοπογραφία της επιφάνειας των φύλλων του λωτού. Παρατηρώντας το φύλλο αυτό σε μικρομετρική κλίμακα, διακρίνονται προεξοχές, ενώ η παρατήρηση σε νανοκλίμακα αποκαλύπτει την ύπαρξη κηρωδών βελόνων, οι οποίες

είναι αυτές που δημιουργούν την υπερυδροφοβικότητα. Στο παρακάτω σχήμα επεξηγείται το φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού στο φύλλο του λωτού.

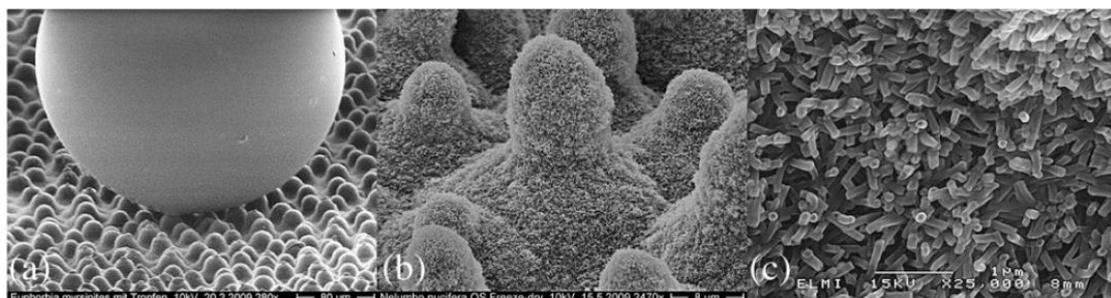


Εικόνα 2.1-2: Αριστερά: Σταγόνα πάνω σε φύλλο λωτού, Δεξιά: Σχηματική αναπαράσταση του αυτοκαθαρισμού

Η έρευνα των Jiang et al. [7] αποκαλύπτει την μικροαρχιτεκτονική που υπάρχει σε ένα πέταλο κόκκινου τριαντάφυλλου. Όπως ήδη αναφέραμε, η υπερυδροφοβικότητα του ροδοπέταλου (γωνία επαφής 152° και μεγάλη γωνία υστέρησης) οφείλεται στις μικροδομές που καλύπτονται από μικρότερες νανοδομές. Η σταγόνα εμποτίζει μερικώς τις μικροδομές με αποτέλεσμα να προσκολλάται στην επιφάνεια ακόμα και εάν αυτή περιστραφεί ανάποδα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται 'rose petal effect' και είναι ανάλογο με το μοντέλο μερικού εμποτισμού του Cassie. Επιπλέον βρέθηκε ότι ο όγκος της σταγόνας είναι αυτός που έχει καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά της επιφάνειας, σε αντίθεση με το φύλλο του λωτού στο οποίο ο όγκος δεν επιδρά σημαντικά στην διαβροχή. Στην περίπτωση του ροδοπέταλου, μικρές σταγόνες μένουν προσκολλημένες στην επιφάνεια, ενώ αντίθετα σταγόνες που ξεπερνούν τα 10 μl σε όγκο αποκολλώνται από την επιφάνεια όταν αυτή είναι γυρισμένη ανάποδα καθώς εξισορροπούνται οι βαρυτικές δυνάμεις με τις επιφανειακές.

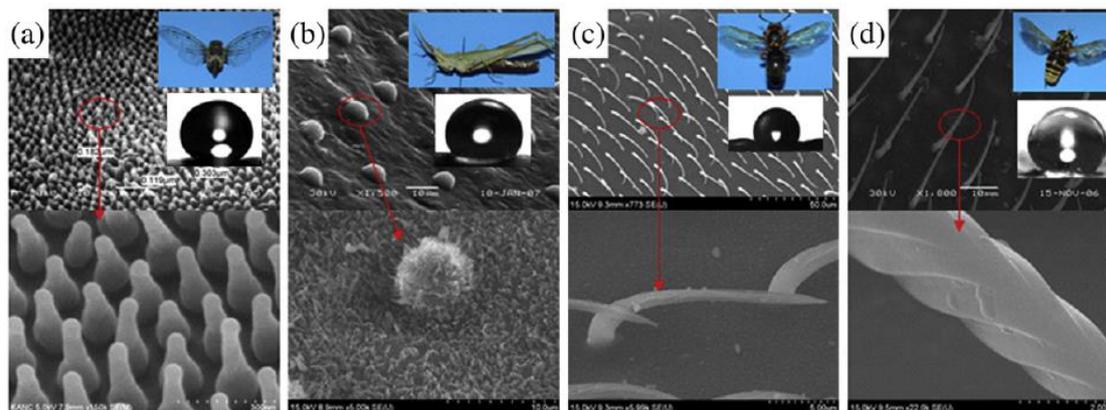


Εικόνα 2.1-3 Σύγκριση της διαβροχής του ροδοπέταλου και του φύλλου του λωτού



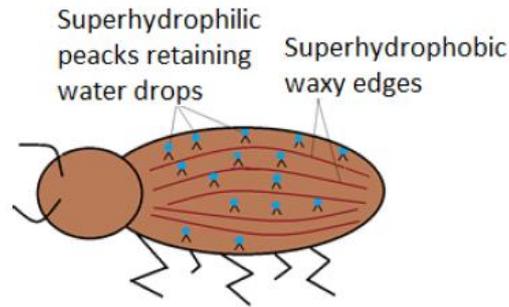
Εικόνα 2.1-4 a) Σταγόνα γλυκερόλης στο *Euphorbia myrsinites*. Κλίμακα μπάρας = 80 μm . b) Δομή φύλλου λωτού, c) Κηροειδείς βελόνες που βρίσκονται στις δομές της εικόνας b)

Εκτός των φυτών, το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει επικεντρωθεί και στα έντομα καθώς αυτά εμφανίζουν ιδιαίτερες ιδιότητες διαβροχής στα φτερά τους. Η υπερυδροφοβικότητα των πτερυγίων των εντόμων οφείλεται σε μικροσκοπικές δομές και τριχίδια που φέρουν στην επιφάνειά τους [8]. Πολυάριθμα ερευνηθέντα είδη εντόμων αποκαλύπτουν φτερά με ιεραρχικά διευθετημένες νανο δομές, οι οποίες επιτρέπουν την πτήση και αποτρέπουν την μόλυνση από σκόνη, όπως παρουσιάζουν οι Choi et al. [9]. Μελέτη τζιτζικιών, υπέδειξε την δυνατότητα συνδυασμού υπερυδροφοβικότητας και διαφάνειας με εναλλαγή των διαστάσεων της νανοδομής, προσδίδοντας ομοιογένεια. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται μερικές περιπτώσεις εντόμων με υπερυδρόφοβες ιδιότητες.



Εικόνα 2.1-5 Εικόνες SEM των μικρο και νανο δομών των φτερών εντόμων και ταυτόχρονη μέτρηση γωνίας επαφής. α) Homoptera *Meimuna orpalifera* : εμφανίζει γωνία επαφής στις 165° β) Orthoptera *Acrida cinerea cinerea* με γωνία επαφής στις 151° γ) Hymenoptera *Vespa dybowskii* (Andre), εμφανίζει γωνία επαφής στις 126° δ) Diptera *Tabanus chrysurus* (Loew), με γωνία επαφής στις 156°.

Ιδιαίτερες ιδιότητες διαβροχής, ανάμεσα στα έντομα, εμφανίζει το σκαθάρι της ερήμου (*Stenocara gracilipes*). Στα φτερά αυτού του σκαθαριού βρίσκεται μια αλληλουχία από υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Η χρησιμότητα αυτής της μεταβολής της διαβροχής, από σημείο σε σημείο, έγκειται στην διασφάλιση του σκαθαριού σε νερό σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Η ανάλυση της επιφάνειας των πτερυγίων του δείχνει ότι το πίσω μέρος του σκαθαριού είναι καλυμμένο από υπερυδρόφιλες μη-κηροειδείς κορυφές οι οποίες αιχμαλωτίζουν το νερό από την υγρασία της ατμόσφαιρας σε μορφή σταγόνων, όπως αναφέρουν στην έρευνά τους οι Ueda και Levkin (2013) [10]. Όταν τα σταγονίδια γίνουν αρκετά μεγάλα κυλούν στις υπερυδρόφοβες περιοχές του σκαθαριού δίνοντας του την δυνατότητα να τις καταναλώσει.

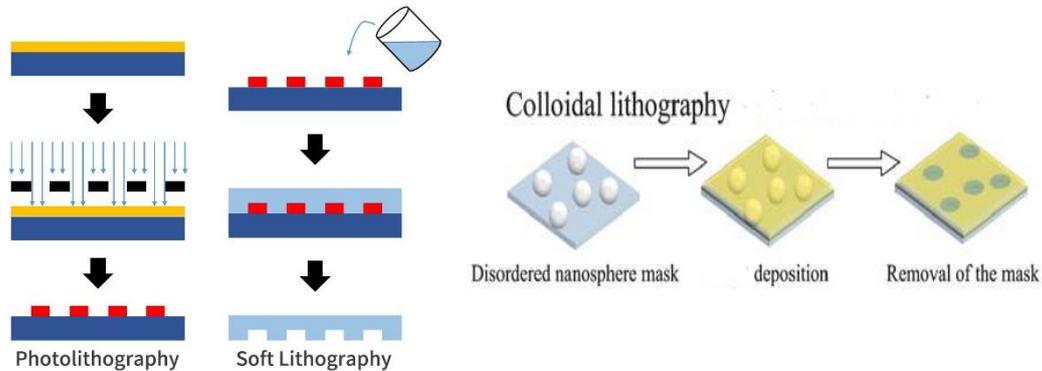


Εικόνα 2.1-6 Σχηματική απεικόνιση του σκαθαριού της ερήμου και των περιοχών διαφορετικής διαβροχής του

Τα τελευταία χρόνια οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες έχουν συγκεντρώσει μεγάλη προσοχή και πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στις μεθόδους κατασκευής τους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας κατηγοριοποιούνται εύκολα σε δύο βασικές προσεγγίσεις. Η μία από αυτές αποτελεί την εκ των άνω ή αλλιώς top-down προσέγγιση, ενώ η άλλη την εκ των κάτω ή αλλιώς bottom-up προσέγγιση. Όσον αφορά την πρώτη, αυτή περιλαμβάνει τις μεθόδους κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών μέσω αφαίρεσης υλικού, ενώ αντίθετα η δεύτερη αφορά την δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών μέσω προσθήκης υλικού. Κατά αυτόν τον τρόπο, στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι τεχνικές λιθογραφίας, οι «template-based» τεχνικές που βασίζονται σε κάποιο καλούπι [11], καθώς και οι τεχνικές ηλεκτρικών εκκενώσεων πλάσματος [12], [13]. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν κυρίως περιπτώσεις αυτοοργανούμενων δομών (Self-Assembly), όπως είναι η Χημική Απόθεση Ατμών, η εναπόθεση Στρώμα-Στρώμα (Layer-by-Layer, LBL) και η Αυτοοργάνωση Κολλοειδών Σωματιδίων (Colloidal Assembly) [14]. Ακόμα, υπάρχουν και μέθοδοι που συνδυάζουν τις δυο παραπάνω τεχνικές, όπως είναι η τεχνική έγχυσης πολυμερικού διαλύματος (casting of polymer solution), η τεχνική του διαχωρισμού φάσης (phase separation), και η τεχνική της ηλεκτρούφανσης (electrospinning).

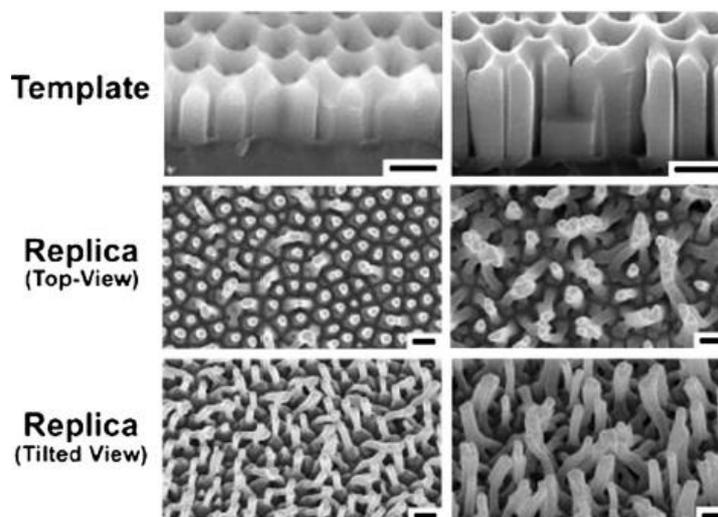
Η λιθογραφία είναι μια καθιερωμένη μέθοδος της οποίας ορισμένες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να παραχθούν υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Στις τεχνικές αυτές περιλαμβάνεται η φωτολιθογραφία, η λιθογραφία ‘μαλακής ύλης’ (soft lithography), η λιθογραφία νανοαποτύπωσης (nanoimprint lithography), η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ακτίνων X καθώς και η κολλοειδής λιθογραφία (colloidal lithography). Σε γενικό επίπεδο, αυτό το είδος της μεθόδου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών μέσω της μεταφοράς της πληροφορίας του αντίστροφου σχήματος από μία βασική δομή σε ένα αντίγραφο. Στην περίπτωση της φωτολιθογραφίας το γεωμετρικό μοτίβο μεταφέρεται μέσω μάσκας σε ένα λεπτό φωτοευαίσθητο φιλμ. Στην λιθογραφία μαλακής ύλης χρησιμοποιούνται ελαστομερείς σφραγίδες, καλούπια ή και μάσκες προκειμένου να δημιουργηθούν δομές σε διαστάσεις μικρο και νάνο μέτρων. Όσον αφορά τη λιθογραφία μέσω δέσμης ηλεκτρονίων, σε αυτή γίνεται χρήση συγκεντρωμένων ηλεκτρονίων αντί για φως προκειμένου να επιτευχθεί η αποτύπωση του σχήματος χωρίς να απαιτείται η χρήση μάσκας. Η λιθογραφία μέσω ακτίνων X είναι παρόμοια με την φωτολιθογραφία με την μόνη διαφορά την μεγαλύτερη επιλεκτικότητα της ακτινοβολίας X από την μάσκα, και

επομένως την καλύτερη αποτύπωση σχημάτων στο φωτοευαίσθητο υλικό. Τέλος, στη κολλοειδή λιθογραφία χρησιμοποιείται μονόστρωμα σφαίρας κολλοειδούς πυριτίου ως μάσκα και μετέπειτα εγχάραξη μέσω πλάσματος για την δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών.



Εικόνα 2.1-7: Απεικόνιση φωτολιθογραφίας, λιθογραφίας μαλακής ύλης και κολλοειδούς λιθογραφίας αντίστοιχα.

Οι τεχνικές με καλούπι (template based) αναφέρονται στην διαδικασία κατά την οποία προετοιμάζεται το πρότυπο που περιλαμβάνει το κύριο σχήμα που θα μεταφερθεί, πραγματοποιείται η μορφοποίηση του αντιγράφου και στη συνέχεια η αφαίρεση του προτύπου. Χαρακτηριστικές έρευνες με την χρήση αυτής της τεχνικής είναι αυτή των Cho και Choi [15] οι οποίοι κατασκεύασαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες μέσω μίμησης της τριχοειδούς δομής του ποδιού της σαύρας Gecko. Οι δομές αυτές των μικρο-κίωνων κατασκευάστηκαν σε σκληρό PDMS μέσω της χρήσης μεμβρανών νανοπορώδους ανοδικού αλουμινίου σαν πρότυπο. Επιπλέον, ο A. Pakkanen με την ομάδα του, κατασκεύασαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες από πολυολεφίνες με ταυτόχρονη μικρο και νανο-δόμηση. Οι μικρο και νανο-δομές αναπτύχθηκαν αρχικά σε φύλλο αλουμινίου και κατόπιν πραγματοποιήθηκε εναπόθεση στρώματος πολυολεφινών με έγχυση, προκειμένου να αντιγραφεί η δομή στο στρώμα πολυολεφίνης. Η παραπάνω διεργασία είχε επίδραση στη γωνία επαφής μεταξύ των πολυολεφινών και του νερού, με αποτέλεσμα η στατική γωνία επαφής να ανέλθει στην τιμή των 165° , ενώ η γωνία ολίσθησης στην τιμή των $3,5^\circ$ [16].

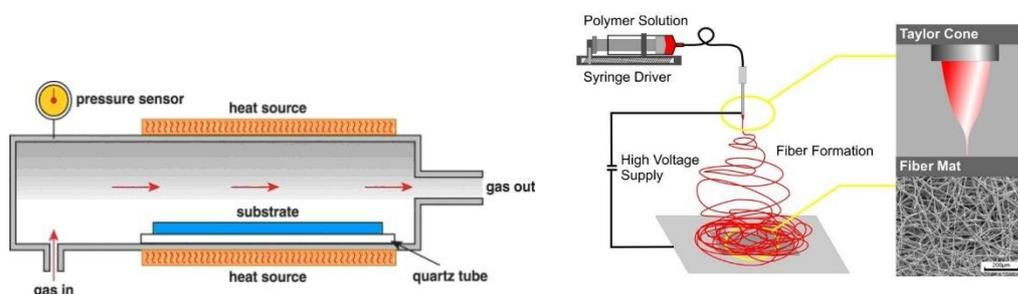


Εικόνα 2.1-8: Παράδειγμα τεχνικής που βασίζεται σε καλούπι

Στις εκ των άνω (top down) μεθόδους που αναφέρθηκαν συγκαταλέγεται και η μέθοδος κατασκευής υπερυδρόφωβων επιφανειών μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων πλάσματος, η οποία όμως θα αναλυθεί διεξοδικά παρακάτω.

Συνεχίζουμε με τις μεθόδους εκ των κάτω (bottom-up) και συγκεκριμένα με την χημική εναπόθεση ατμών. Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) αναφέρεται στην έκθεση του επιλεγμένου υποστρώματος σε ένα αέριο πρόδρομο προκειμένου να γίνει η εναπόθεση του επιθυμητού φιλμ ή σωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνουν χώρα και χημικές αντιδράσεις κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Σημαντική είναι η εργασία των Hye-Mi Bok et al., οι οποίοι δημιούργησαν ύφανση διπλής κλίμακας σε επιφάνεια πολυμερούς με νανοκυλίνδρους, μέσω της εναπόθεσης σωματιδίων χρυσού διάφορων διαστάσεων. Οι επιφάνειες αυτές εμφάνιζαν υπερυδρόφοβες ιδιότητες με μεγάλες γωνίες επαφής [17]. Επιπλέον, οι Chien-Te Hsieh et al. από το Πανεπιστήμιο της Ταϊβάν ανέπτυξαν νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) πάνω σε επιφάνειες για την μετατροπή τους σε υπερυδρόφοβες. Οι νανοσωλήνες καλύφθηκαν με νανο-ίνες άνθρακα και δημιούργησαν μικρο και νανοϋφανση χρησιμοποιώντας καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών και φθορίωση της επιφάνειας. Η γωνία επαφής του νερού με την επιφάνεια αυξήθηκε σημαντικά από $148,3^\circ \pm 3^\circ$ στις $169,7^\circ \pm 3,3^\circ$ μετά την εισαγωγή των νανο-ινών, γεγονός που επιβεβαιώνει τον τρόπο με τον οποίο η ύφανση δύο επιπέδων μετατρέπει τις τραχιές επιφάνειες σε υπερυδρόφοβες [18].

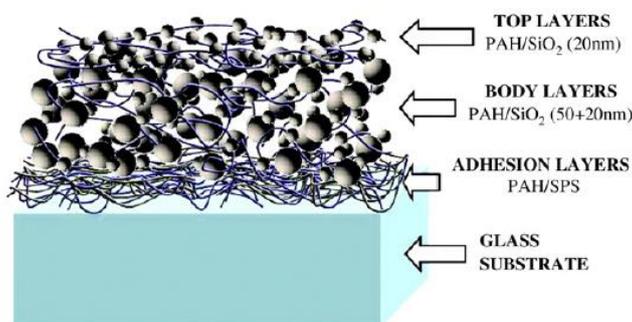
Όσον αφορά το Electrospinning είναι μια απλή και ευέλικτη μέθοδος για την παραγωγή συνεχών ινών πολυμερούς σε μικρο και νανο κλίμακα. Η μέθοδος αυτή αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για την παραγωγή υπερυδρόφωβων επιφανειών δημιουργώντας τραχύτητα. Οι Rutledge et al. από το MIT παρουσίασαν μια μέθοδο για την παραγωγή υπερυδρόφωβων νημάτων με τον συνδυασμό χημικής εναπόθεσης ατμών (initiated chemical vapor deposition, iCVD) και ηλεκτροεναπόθεσης. Σε αυτήν τη μελέτη, πρώτα εναποτέθηκε πολυκαπρολακτόνη (PCL) με περιστροφή και έπειτα με χημική εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος υδροφοβικού PPFEMA δημιουργήθηκε η ζητούμενη υπερυδροφοβικότητα. Η ιεραρχική έμφυτη ύφανση της επιφάνειας της πολυκαπρολακτόνης (PCL), και η εξαιρετικά χαμηλή ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας του στρώματος επίστρωσης παρήγαγε μια σταθερή υπερυδρόφοβη επιφάνεια με γωνία επαφής 175° και γωνία ολίσθησης μικρότερη από $3,5^\circ$ [19].



Εικόνα 2.1-9: Απεικόνιση τεχνικής CVD (αριστερά) και ηλεκτρούφανσης (electrospinning)(δεξιά)

Όσον αφορά την μέθοδο της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για την κατασκευή υπερυδρόφωβων επιφανειών, αυτή έγκειται στην εναπόθεση υμενίων στερεών μετάλλων ή των οξειδίων τους σε ηλεκτρικά αγώγιμα υποστρώματα, ενώ η βασική αρχή της εναπόθεσης με διαδοχικά στρώματα (Layer-By-Layer) στηρίζεται στην

αλλαγή της φόρτισης του υποστρώματος, κάτι το οποίο επιτρέπει την κατασκευή πολυστρωματικών υμενίων. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την συναρμολόγηση των υμενίων μέσω της αυθόρμητης προσρόφησής τους. Στην μέθοδο αυτή, δεν είναι απαραίτητη η προετοιμασία του προτύπου για την αποτύπωση όπως στις περιπτώσεις άλλων μεθόδων, ούτε απαιτείται η ύπαρξη θαλάμου, όπως στην μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ή των διεργασιών πλάσματος. Προκειμένου να επιτευχθεί η τραχύτητα της επιφάνειας για την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας, προστίθενται νανοσωματίδια στην εναπόθεση. Η ομάδα των Cohen και Rubner πραγματοποίησαν μια σειρά ερευνητικών εργασιών χρησιμοποιώντας την μέθοδο αυτή προκειμένου να παράξουν λειτουργικές επιφάνειες [20], [21], [22]. Ουσιαστικά χρησιμοποίησαν την μέθοδο εναπόθεσης με διαδοχικά στρώματα προκειμένου να δημιουργήσουν διαφανή υπερυδροφόβα υμένα που περιείχαν νανοσωματίδια SiO₂ διαφόρων μεγεθών. Η διαδικασία της εναπόθεσης συνίστατο στην επαναλαμβανόμενη βύθιση των υποστρωμάτων σε διαφορετικά υδατικά διαλύματα προκειμένου να σχηματιστούν τα τρία κύρια μέρη του υμενίου, τα οποία είναι: το τμήμα προσρόφησης, το κύριο σώμα και το άνω στρώμα, όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 2.1-10 Απεικόνιση των διαφορετικών τμημάτων του υμενίου της τεχνικής LBL

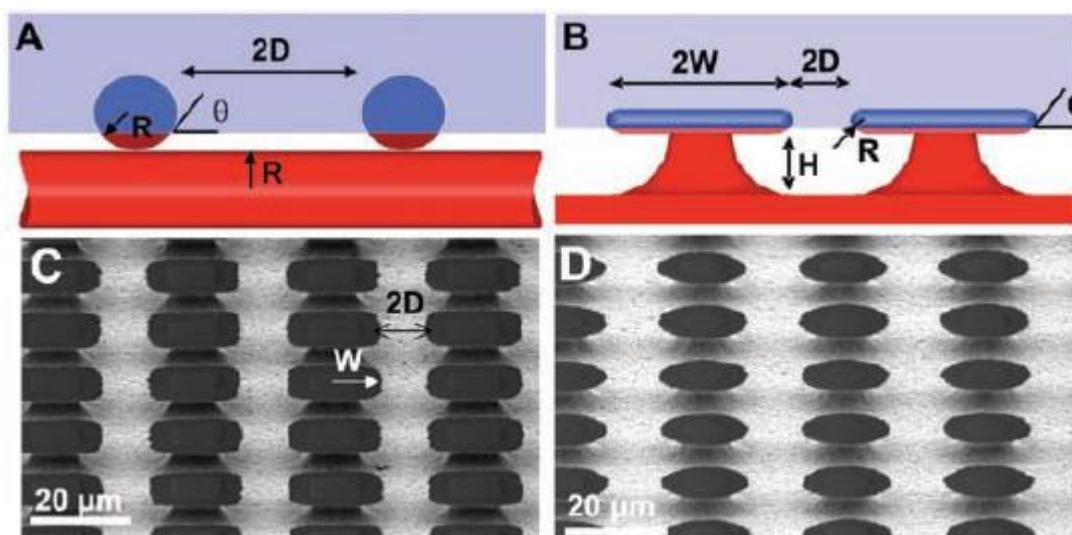
Αρχικά το υπόστρωμα βυθίστηκε σε κατιονικό διάλυμα και έπειτα σε ανιονικό. Για την δημιουργία του κατιονικού διαλύματος χρησιμοποιήθηκε πολύ-υδροχλωρική αλυλαμίνη (PAH) ενώ για την δημιουργία του ανιονικού χρησιμοποιήθηκε πολυ (4-στυρενιοσουλφονικό νάτριο) (SPS) προκειμένου να σχηματιστεί το στρώμα προσρόφησης, το οποίο θα βελτιώσει την σύνδεση του πολυμερούς με το σύστημα των νανοσωματιδίων. Για την δημιουργία του κυρίου στρώματος χρησιμοποιήθηκε PAH για το κατιονικό διάλυμα και δύο διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων πυριτίου διαφορετικού μεγέθους (50 και 20 nm) για την δημιουργία του ανιονικού διαλύματος. Το κατιονικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για το ανώτερο στρώμα ήταν PAH ενώ το ανιονικό διάλυμα αποστάχθηκε.

Ο ηλεκτροψεκασμός αποτελεί μια άλλη μέθοδο δημιουργίας υπερυδροφόβων επιφανειών που εμφανίζει πολλές ομοιότητες με την ηλεκτρούφανση. Η βασική διαφορά των δύο αυτών μεθόδων είναι ότι ο ηλεκτροψεκασμός δεν περιορίζεται μόνο στην δημιουργία ινών. Τα πολυμερικά υμένα που εναποτίθενται με την μέθοδο αυτή κυμαίνονται από σφαίρες μέχρι και ίνες. Οι Manoudis et al. σε μια μελέτη τους διασκόρπισαν υδρόφιλα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) σε διαλύματα PMMA και κατόπιν ψέκασαν τα διαλύματα αυτά σε επιφάνειες γυαλιού. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργήθηκαν υπερυδροφόβες επιφάνειες με γωνίες επαφής από 154° ως 164° [23]. Επίσης ο Donghyun Kim με την ομάδα του ανέπτυξαν νανοημέτια οξειδίου του ψευδαργύρου από πυρήνες (seeds) οξειδίου του ψευδαργύρου και κατόπιν τα διέβρεξαν

ώστε να ενωθούν και να δημιουργηθούν συσσωματώματα προκειμένου να είναι σταθερότερα. Έπειτα τα επικάλυψαν με ένα υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και κατάφεραν να δημιουργήσουν επιφάνειες με γωνία επαφής 170° [24].

Συνεχίζουμε την βιβλιογραφική ανασκόπηση με τις μελέτες που αφορούν τις μεθόδους κατασκευής υπεραμφίφοβων επιφανειών.

Οι μέθοδοι κατασκευής υπεραμφίφοβων επιφανειών είναι πιο απαιτητικοί από αυτές που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπερυδρόφοβων, καθώς απαιτείται η εναπόθεση ενός υδρόφοβου υμενίου με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και τοπογραφία με μεγάλο λόγο ασυμμετρίας ύψους ως προς πλάτος, όπως επίσης και δομές σε προκαθορισμένες αποστάσεις που παρουσιάζουν αρνητικό προφίλ. Στην κατεύθυνση αυτή κινήθηκε ο Tuteja με την ομάδα του [25], οι οποίοι έθεσαν τα σχεδιαστικά κριτήρια κατασκευής μιας υπεραμφίφοβης επιφάνειας. Σχεδίασαν μια γεωμετρία με εσοχές αρνητικής καμπυλότητας/κλίσης (τύπου μανιταριού) χρησιμοποιώντας φθοριωμένο πολυεδρικό ολιγομερές silsesquioxane σαν υλικό επικάλυψης προκειμένου να επιτευχθεί γωνία επαφής γύρω στις 150° με δεκαεξάνιο.



Εικόνα 2.1-11: Απεικόνιση του καθοριστικού ρόλου της καμπυλότητας των δομών για επίτευξη υπεραμφιφοβικότητας.. (A και B) Τα σχήματα δείχνουν τις δύο μορφές της τοπογραφίας (τοπογραφία ινών και μανιταριών). Το μπλε χρώμα δείχνει την επιφάνεια που διαβρέχεται, ενώ το κόκκινο την μη διαβρεχόμενη επιφάνεια. (C και D) Εικόνες SEM από δύο επιφάνειες με δομές μανιταριών των οποίων τα καπάκια έχουν σχήμα τετραγωνικό και ελλειψοειδές αντίστοιχα. Η εικόνα λήφθηκε υπό γωνία 30° .

Συγκεκριμένα έδωσαν τα σχεδιαστικά κριτήρια υπεραμφιφοβικότητας για δύο τύπους επιφανειών, για αυτές που φέρουν ίνες δημιουργημένες από ηλεκτρούφανση, και για αυτές που εμφανίζουν μορφή μανιταριού, όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα. Επισημαίνουν ότι στην περίπτωση της τοπογραφίας ινών οι σημαντικότεροι σχεδιαστικοί παράμετροι είναι το κλάσμα κάλυψης των ινών, που συνδέεται άμεσα με την γωνία επαφής, και η σταθερότητα της μετασταθούς κατάστασης Cassie, ενώ για την περίπτωση της τοπογραφίας μορφής μανιταριών, οι σχεδιαστικοί παράμετροι είναι και σε αυτή την περίπτωση η σταθερότητα της μετασταθούς κατάστασης Cassie και το ύψος και πλάτος των δομών.

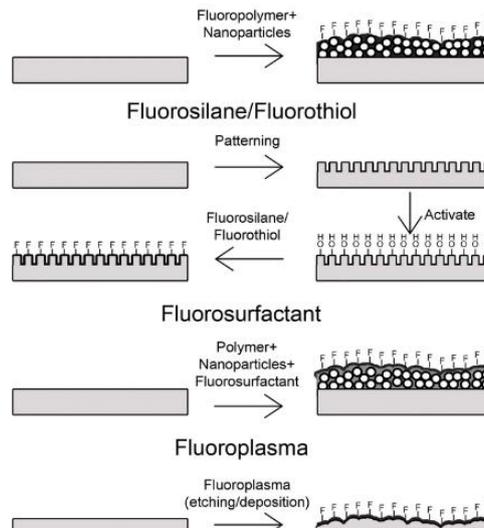
Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένες αξιοσημείωτες αναφορές στο πεδίο των υπεραμφίφοβων επιφανειών που περιλαμβάνουν όλες τις πτυχές της κατασκευής και των εφαρμογών τους.

Συγκεκριμένα, σημαντική είναι η εργασία του Αναστασιάδη [26], ο οποίος εξέτασε τις λειτουργίες και την χρησιμότητα που μπορεί να έχουν τα πολυμερή με ελεγχόμενες ιδιότητες διαβροχής. Συγκεκριμένα παρουσίασε τις εργασίες της ομάδας του που αφορούν την χρήση οργανικών υμενίων οι οποίες μπορούν να μεταβάλλονται από υπερυδρόφιλες σε υπεραμφίφοβες ανάλογα με τους εξωτερικούς παράγοντες (π.χ pH). Ένα χρόνο αργότερα ο Chu και ο Seeger ερεύνησαν τις μεθόδους κατασκευής και χαρακτηρισμού υπεραμφίφοβων επιφανειών, καθώς και νέες αναδυόμενες εφαρμογές, που έχουν να κάνουν με τις αντιβακτηριδιακές τους ιδιότητες [27].

Οι εφαρμογές των υπεραμφίφοβων επιφανειών αποτέλεσαν επίσης το αντικείμενο μιας άλλης επισκόπησης από τους Valiour et al. [28] οι οποίοι επισημαίνουν τους τρόπους κατασκευής τους. Συγκεκριμένα αναφέρουν ότι επιφάνειες με περίπλοκες μικρο και νανο δομές που φέρουν προεξοχές εμφανίζουν υπεραμφίφοβες ιδιότητες. Απαριθμούν τις μεθόδους κατασκευής υπεραμφίφοβων και τις κατηγοριοποιούν σε μεθόδους δημιουργίας επιφανειακής τραχύτητας, όπου περιλαμβάνεται η εναπόθεση σωματιδίων, η μηχανική τριβή, η αμμοβολή καθώς και οι διαδικασίες λιθογραφίας και εγχάραξης. Ακολουθούν οι μέθοδοι χημικής κατεργασίας των επιφανειών και οι μέθοδοι δημιουργίας υμενίων στις οποίες περιλαμβάνονται οι τεχνικές καταβύθισης, εναπόθεσης ατμών, ηλεκτροεναπόθεσης, γαλβανικής εναπόθεσης, επικάλυψης εκ περιστροφής (spin coating), ηλεκτρούφανσης, εναπόθεσης στρώμα-στρώμα (LBL), ατομικής μεταφοράς ριζών πολυμερισμού (ATRP) καθώς και οι μέθοδοι καλουπιών. Η ενσωμάτωση τέτοιων μικρο-νανοτεχνολογικών επιφανειών σε μικρορευστονικές συσκευές εξετάστηκε από τον Gogolides και τους συνεργάτες του [29].

Εκτός από αυτές τις αναφορές, υπάρχουν επίσης πολλά άρθρα για υπεραμφίφοβες επιφάνειες εμπνευσμένες από την φύση. Οι Zhang et al. [30] εξέτασαν βιομιμητικές υπεραμφίφοβες επιφάνειες και την λειτουργικότητά τους ενώ, ο Bae και οι συνεργάτες του [31] επισήμαναν το ρόλο της ιεραρχικής δόμησης σε βιο-εμπνευσμένες δομές.

Ο Brown με την ομάδα του [32] επανεξέτασε το σχεδιασμό των βιοεμπνευσμένων υπερελαιόφοβων επιφανειών, ενώ οι Su et al. [33] στην εργασία τους ανέφεραν μερικά παραδείγματα διεπαφών με ιδιότητες υπερδιαβροχής εμπνευσμένων από την φύση.



Εικόνα 2.1-12 Μέθοδος κατασκευής υπεραμφιφοβων επιφανειών όπως την προτείνουν οι Brown et al.

Τέλος, οι Adam Steele, Ilker Bayer, και ο Eric Loth παρουσίασαν μια μέθοδο ψεκασμού νανοσωματιδίων πολυμερών σε επιφάνειες, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ιεραρχικής νανοδόμησης σε αυτές. Με αυτό τον τρόπο κατόρθωσαν να δημιουργήσουν υπεραμφιφοβες επιφάνειες με γωνία επαφής πάνω από 150° [34].

Οι επιφάνειες SLIPS (Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces) είναι μια εναλλακτική και ταυτόχρονα συμπληρωματική προσέγγιση των επιφανειών με δομή του φύλλου λωτού. Στις επιφάνειες SLIPS, αντί για αέρα, εισάγεται στην τοπογραφία ένα "ολισθηρό" υγρό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Τα πλεονεκτήματα και οι εφαρμογές των SLIP επιφανειών έχουν επισημανθεί εκτενώς από τους Grinthal και Aizenberg [35]. Χρησιμοποιώντας αυτή την προσέγγιση, οι επιφάνειες αποκτούν αξιολογες ιδιότητες και καθίστανται ολισθηρές, διαφανείς, αυτοκαθαριζόμενες και μπορούν να αντέξουν υψηλές πιέσεις αρκετών ατμοσφαιρών. Παρόλα τα πλεονεκτήματά τους, οι SLIPS έχουν επίσης ορισμένα μειονεκτήματα όπως για παράδειγμα, ότι το λάδι που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους μπορεί να μολύνει ένα βιολογικό δείγμα, όταν έλθει σε επαφή με αυτό, γεγονός που τις κάνει ακατάλληλες σε τέτοιου είδους εφαρμογές.

Σημαντική συνεισφορά στην μελέτη των SLIP επιφανειών έγινε από τον David Smith [36] και τους συνεργάτες του οι οποίοι μελέτησαν την κίνηση σταγόνων σε τέτοιου είδους επιφάνειες και των περιπτώσεων που συναντώνται σε αυτές. Στην εργασία τους αναφέρουν ότι στις κοινές επιφάνειες με μικρο και νάνο δόμηση, σχηματίζονται, μεταξύ των δομών, θύλακες αέρα οι οποίοι δεν επιτρέπουν την πλήρη επαφή της σταγόνας με την επιφάνεια με αποτέλεσμα την εμφάνιση ιδιοτήτων μη διαβροχής. Όσο οι θύλακες παραμένουν σταθεροί οι ιδιότητες μη διαβροχής διατηρούνται. Στην περίπτωση όμως, που αυξηθεί η πίεση πάνω σε αυτές, ο αέρας των θυλάκων μπορεί να διαχυθεί στο περιβάλλον ρευστό. Επιπλέον, αναφέρουν ότι μπορεί να δημιουργηθεί συμπύκνωση ή σχηματισμός κάποιου πυρήνα πάγου, τα οποία μπορούν να αλλάξουν δραματικά τις ιδιότητες διαβροχής. Στην περίπτωση όμως των SLIP επιφανειών το λιπαντικό υγρό που υπάρχει αντί του αέρα, σταθεροποιείται από τις τριχοειδείς

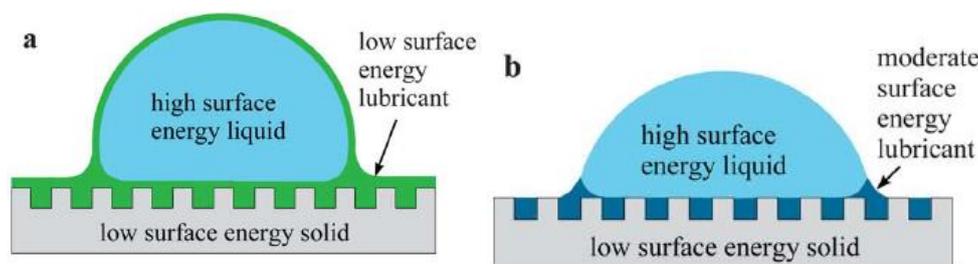
δυνάμεις που του παρέχουν οι μικροσκοπικές δομές της επιφάνειας. Με τον τρόπο αυτό, μια σταγόνα νερού κυλάει με πολύ μεγάλη ευκολία πάνω σε αυτές, καθώς η γωνία υστέρησης είναι πολύ μικρή. Εκτός από την μικρή γωνία υστέρησης, οι επιφάνειες αυτές εμφανίζουν και αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες, αντοχή σε υψηλές πιέσεις, αύξηση του ρυθμού συμπύκνωσης υδρατμών, δυσκολία προσκόλλησης πάγου και τη δυνατότητα απόθησης μιας μεγάλης ποικιλία υγρών.

Οι Smith et al. αναφέρουν ότι πολλές φορές στις SLIP επιφάνειες η λιπαντική ουσία δημιουργεί έναν μανδύα πάνω από την σταγόνα που κυλάει, γεγονός που μπορεί να έχει ως συνέπεια την προοδευτική αφαίρεση της καθώς οι σταγόνες απομακρύνονται από την επιφάνεια. Το κριτήριο για την δημιουργία του μανδύα καθορίζεται από τον συντελεστή διασποράς

$$S_{ow(a)} \equiv \gamma_{wa} - \gamma_{wo} - \gamma_{oa}$$

όπου γ είναι η επιφανειακή τάση μεταξύ των δύο φάσεων νερού (w), λιπαντικής ουσίας (o) και αέρα (a).

Όταν $S_{ow(a)} > 0$ η λιπαντική ουσία θα δημιουργήσει μανδύα πάνω από την σταγόνα του νερού, ενώ όταν $S_{ow(a)} < 0$ ο μανδύας δεν δημιουργείται.

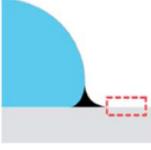
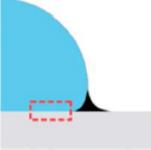


Εικόνα 2.1-13: Απεικόνιση των περιπτώσεων που μπορεί να εμφανιστούν σε SLIPS επιφάνειες

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα υπάρχουν τρεις διακριτές τριφασικές γραμμές επαφής που περιορίζουν την διαβροχή της τοπογραφίας: λάδι-νερό-αέρας, λάδι-στερεό-αέρας, λάδι-στερεό-νερό. Από αυτές τις περιπτώσεις προκύπτουν δώδεκα διακριτές καταστάσεις. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις της διεπιφάνειας εκτός σταγόνας (στον αέρα και το περιβάλλον), και τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις για την διεπιφάνεια κάτω από την σταγόνα (στο νερό και στο περιβάλλον).

Οι πιθανές διαμορφώσεις εκτός της σταγόνας είναι: A1 (μη εμποτισμένες, δηλαδή ξηρές), A2 (εμποτισμένες με αναδύόμενα χαρακτηριστικά) και A3 (εμποτισμένες με βυθισμένα χαρακτηριστικά). Από την άλλη πλευρά, κάτω από την σταγόνα, οι πιθανές διαμορφώσεις είναι: W1 (οι δομές βρίσκονται μέσα στην σταγόνα), W2 (εμποτισμένο με αναδύόμενα χαρακτηριστικά) και W3 (εμποτισμένο με βυθισμένα χαρακτηριστικά). Η διαμόρφωση που θα εμφανίζει την μεγαλύτερη ευστάθεια θα είναι αυτή που έχει τη χαμηλότερη συνολική διεπιφανειακή ενέργεια.

Στο παρακάτω συγκεντρωτικό σχήμα παρουσιάζονται οι διαφορετικές καταστάσεις καθώς και οι ενέργειες διεπιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας. Στο σχήμα αυτό, φ είναι το ποσοστό της προβαλλόμενης περιοχής της επιφάνειας που καταλαμβάνεται από το στερεό και r είναι ο λόγος της συνολικής επιφάνειας προς την προβαλλόμενη περιοχή του στερεού.

Interface	Configuration	Total interface energy per unit area	Equivalent criteria
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	$E_{A3} = \gamma_{oa} + r\gamma_{os}$	$E_{A3} < E_{A2}, E_{A1}$ $S_{os(a)} \geq 0$ $\theta_{os(a)} = 0$
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	$E_{W2} = (r-\phi)\gamma_{os} + \phi\gamma_{sw} + (1-\phi)\gamma_{ow}$	$E_{W2} < E_{W1}, E_{W3}$ $-\gamma_{ow} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) < S_{os(w)} < 0$ $0 < \theta_{os(w)} < \theta_c$
	W3 Encapsulated	$E_{W3} = \gamma_{ow} + r\gamma_{os}$	$E_{W3} < E_{W1}, E_{W2}$ $S_{os(w)} \geq 0$ $\theta_{os(w)} = 0$

Εικόνα 2.1-14: Περιπτώσεις που συναντώνται σε SLIP επιφάνειες

Έχοντας αναλύσει τις μεθόδους κατασκευής υπερυδρόφοβων και υπεραμφίφοβων επιφανειών, καθώς και τα διάφορα χαρακτηριστικά τους, θα επικεντρωθούμε στις υπερυδρόφοβες και υπεραμφίφοβες επιφάνειες που κατασκευάζονται μέσω διεργασιών πλάσματος, καθώς αυτές είναι και οι τεχνολογικές διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Η τεχνολογία πλάσματος σε χαμηλές πιέσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως η εγχάραξη ή η εναπόθεση. Η εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου πολυμερών για τη δημιουργία νανούφανσης παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Morra et al. το 1989 [37]. Έκτοτε πάρα πολλές εργασίες έχουν δημοσιευτεί. Συγκεκριμένα, οι Fresnais et al. αναφέρουν πως χρησιμοποίησαν, επεξεργασμένο με πλάσμα χαμηλής πυκνότητας, πολυαιθυλένιο (LDPE) για να κατασκευάσουν υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Διαδοχική κατεργασία του LDPE με πλάσμα οξυγόνου και πλάσμα CF₄ είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία επιφάνειας με γωνία επαφής 170° και μικρή υστέρηση (<5°). Η τράχυνση της συγκεκριμένης επιφάνειας ήταν μεταξύ 30 και 400 nm [38].

Άλλη μια σημαντική συνεισφορά στην τεχνολογία επεξεργασίας επιφανειών με πλάσμα έγινε από τους Balu et al. από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας της πολιτείας της Georgia στις ΗΠΑ, οι οποίοι κατασκεύασαν υπερυδρόφοβο χαρτί κυτταρίνης. Η κατεργασία των άμορφων τμημάτων της κυτταρίνης έγινε με πλάσμα οξυγόνου και στη συνέχεια ακολούθησε εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος teflon με πλάσμα αερίου πενταφθοροαιθανίου. Με τον τρόπο αυτό παρήγαγαν δύο τύπους υπερυδρόφοβων επιφανειών: μια SLIP με γωνία επαφής 166,7° και υστέρηση 3,4° και μια κολλώδη με γωνία επαφής 144,8° και γωνία υστέρησης 79,1° [12].

Η ομάδα Νανοτεχνολογίας πλάσματος του Δημόκριτου ήδη από το 2007 πρότειναν έναν γρήγορο, απλό και περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο μετατροπής υδρόφιλων επιφανειών PMMA σε υπερυδρόφοβες, μέσω κατεργασίας τους με ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος οξυγόνου και εναπόθεσης υδρόφοβου υμενίου [13]. Η κατεργασία με το πλάσμα οξυγόνου είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία

νανοτραχύτητας στην επιφάνεια του PMMA. Η τράχυνση αυτή μπορεί να δημιουργηθεί και για μικρούς χρόνους κατεργασίας με αποτέλεσμα η επιφάνεια να διατηρεί την διαφάνειά της. Μετά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου ακολουθεί η εναπόθεση υμενίου φρθοράνθρακα, μέσω πλάσματος, η οποία μεταβάλλει την επιφανειακή χημεία του PMMA. Με τον τρόπο αυτό κατασκεύασαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες με γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 152° και γωνίες υστέρησης στις 5° .

Επίσης, η ίδια ομάδα του Δημόκριτου ένα χρόνο πριν, πρότεινε μία γρήγορη μέθοδο, με πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές, για την κατασκευή ανθεκτικών υπερυδρόφοβων επιφανειών από πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) [39]. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την κατεργασία των επιφανειών PDMS με πλάσμα SF_6 προκειμένου να αποκτήσουν τοπογραφία νανοκίωνων, και την μετέπειτα εναπόθεση υδρόφοβου υμενίου με πλάσμα C_4F_8 . Η μέθοδος αυτή δίνει την δυνατότητα ελέγχου του ύψους της τοπογραφίας και επομένως τον βαθμό της υπερυδροφοβικότητας. Η τεχνολογία του Δημόκριτου μπορεί να δημιουργήσει εξαιρετικά υψηλής αντοχής σε πίεση επιφάνειες [40], και με υψηλή μηχανική αντοχή όπως έχει αναφερθεί σε σχετικό άρθρο επισκόπησης της ίδιας ομάδας [41].

Ο Cortese και οι συνεργάτες του, μιμήθηκαν τη χαρακτηριστική μορφολογία των υπερυδρόφοβων φύλλων λωτού αναπτύσσοντας ύφανση διπλής κλίμακας σε επιφάνειες πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS). Με τον συνδυασμό διαφορετικών γεωμετρικών παραμέτρων και κατεργασίας πλάσματος, έλεγξαν τις δομές ιεραρχικά, σε διαφορετικές κλίμακες ανεξάρτητες του μήκους. Έτσι αυτή η διπλής κλίμακας ύφανση έκανε τις επιφάνειες PDMS, με έναν πολύ απλό τρόπο, να παρουσιάζουν γωνίες επαφής μέχρι και 170° . Επιπλέον, μελέτησαν μεταβολές στις ιδιότητες διαβροχής που προκαλούνται με την τροποποίηση της τοπογραφία [42].

Μια άλλη αξιόλογη εργασία είναι των Brown et al. [43], οι οποίοι κατασκεύασαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες σε υποστρώματα πολυ(βουταδιενίου) πετυχαίνοντας πολύ μεγάλη γωνία επαφής (170°). Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι έγχυση πολυ(βουταδιενίου) και στη συνέχεια κατεργασία με πλάσμα CF_4 , κάτι το οποίο δημιουργεί ύφανση και σταυροδεσμούς, οδηγώντας σε μια δομή κυψελίδων. Ταυτόχρονα μελέτησαν την επίδραση τη συγκέντρωσης του διαλύτη στη μορφολογία όπως και την επίδραση της πτώσης σταγόνων στην επιφάνεια καθώς και την κίνηση τους μετά την πρόσκρουση σε αυτή.

Οι Checco et al. [44] κατασκεύασαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες σε μεγάλη κλίμακα, μέσω κατεργασίας με πλάσμα σε συνδυασμό με τη μέθοδο της αυτοοργάνωσης συμπολυμερών κατά συστάδες (block-copolymer self-assembly). Ελέγχοντας τις συνθήκες εγχάραξης μπόρεσαν να διαμορφώσουν κατάλληλα την τελική τοπογραφία.

Άλλη μια σημαντική συνεισφορά στην έρευνα περί των υπερυδρόφοβων επιφανειών, αποτελεί η μελέτη των Minko et al. [45] οι οποίοι κατεργάστηκαν το PTFE με πλάσμα, για την κατασκευή αυτόπροσαρμοζόμενων (self-adaptive) επιφανειών. Η κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου του PTFE, έδωσε γωνία επαφής 160° χωρίς υστέρηση. Οι υπερυδρόφοβες PTFE επιφάνειες υπέστησαν περαιτέρω κατεργασία με πλάσμα αμμωνίας για την ενσωμάτωση αμινομάδων στο υπόστρωμα. Αυτά τα τροποποιημένα, με αμινομάδες υποστρώματα, εμβαπτίστηκαν στη συνέχεια με δύο ασύμβατα πολυμερή: PSF-COOH και PVP-COOH. Η τροποποιημένη αυτή επιφάνεια

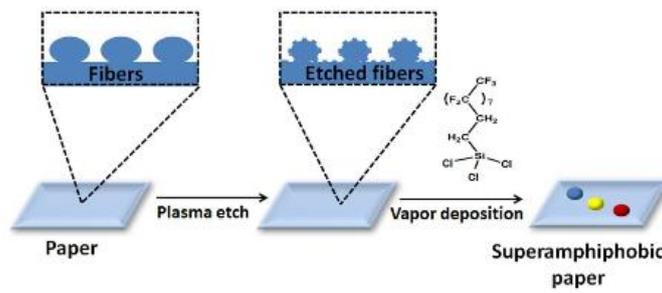
παρουσιάζει μεταβλητές ιδιότητες διαβροχής υπό εμβάπτιση σε διαφορετικούς διαλύτες, γεγονός που αποδίδεται στον εμπλουτισμό της επιφάνειας με το ευνοούμενο συστατικό στο πάνω μέρος του υμενίου και την κατάπτωση του δεύτερου συστατικού στο εσωτερικό του πολυμερικού υμενίου.

Συνεχίζουμε με την βιβλιογραφική επισκόπηση με εργασίες που χρησιμοποιούν κατεργασία μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων πλάσματος για την κατασκευή υπεραμφίφοβων επιφανειών. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η κατασκευή μιας υπεραμφίφοβης επιφάνειας είναι πιο απαιτητική από την κατασκευή μιας υπερυδρόφοβης καθώς τα έλαια παρουσιάζουν μικρότερες επιφανειακές ενέργειες και μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις με τα μόρια της επιφάνειας. Για τον λόγο αυτό, για να επιτευχθεί η υπεραμφίφοβικότητα απαιτείται ένας πολύ καλός γεωμετρικός σχεδιασμός της επιφάνειας, με δομές που εμφανίζουν αρνητική κλίση, προσχεδιασμένη απόσταση και συγκεκριμένο ύψος ώστε οι τριχοειδείς δυνάμεις που ασκούνται να ευνοούν το σχηματισμό σταγόνας και ένα υδρόφοβο υμένιο ή μονόστρωμα με πολύ μικρή επιφανειακή ενέργεια, δηλαδή ένα μονόστρωμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε CF_3 .

Σημαντική συνεισφορά στην έρευνα της υπεραμφίφοβικότητας αποτέλεσαν οι έρευνες της ομάδας του Kock-Yee Law [46] οι οποίοι κατασκεύασαν υπεραμφίφοβες επιφάνειες, μέσω λιθογραφίας και εγχάραξης με τη μέθοδο εναλλασσόμενων αερίων (Bosch process). Οι επιφάνειες αυτές αποτελούνται από μικρομετρικούς στυλοβάτες σε υποστρώματα πυριτίου. Στη συνέχεια επέκτειναν τη δουλειά τους κατασκευάζοντας κατευθυντικές υπεραμφίφοβες επιφάνειες πάλι σε πυρίτιο [47], ενώ σε μια επόμενη ερευνά τους, μελέτησαν την επίδραση των διάφορων γεωμετρικών παραμέτρων της τοπογραφίας τόσο στην υπεραμφίφοβικότητα όσο και στη μηχανική αντοχή των δομών κατασκευάζοντας δομές με διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά [48].

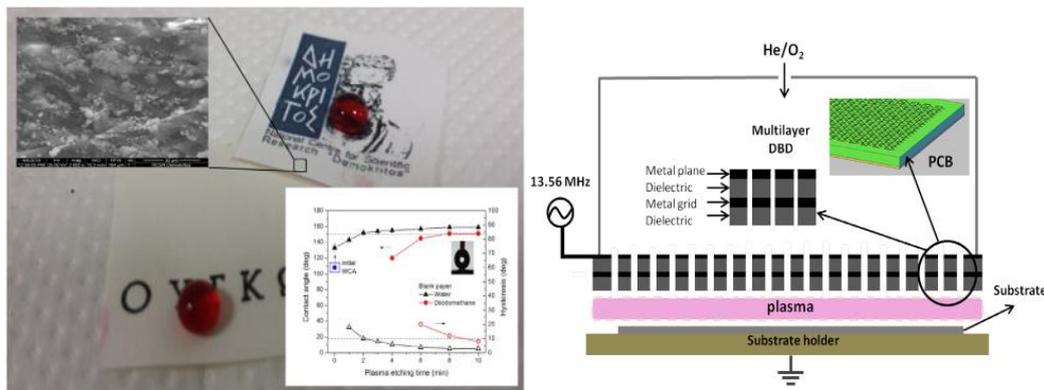
Ήδη από το 2011 οι Ellinas et al. [49] κατασκεύασαν ιεραρχικές επιφάνειες τριπλής κλίμακας από PMMA με υπερυδρόφοβες, ελαιόφοβες, υπερελαιόφοβες και αμφίφιλες ιδιότητες χρησιμοποιώντας κολλοειδή λιθογραφία μικροσωματιδίων πολυστυρενίου επακολουθούμενη από εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου (για τις αμφίφιλες επιφάνειες) και εναπόθεση φθορανθράκων μέσω πλάσματος (για τις αμφίφοβες επιφάνειες).

Ο Dennis Hess με την ομάδα του κατόρθωσαν το 2013 [50] και το 2017 [51] να κατασκευάσουν υπεραμφίφοβο ανθεκτικό χαρτί μέσω εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου και μετέπειτα χημικής εναπόθεσης ατμών ενός υδρόφοβου υμενίου. Το υπεραμφίφοβο χαρτί που κατασκεύασαν έχει την ικανότητα απόθησης νερού, διωδομεθάνιου, εξανίου, δεκανίου και λαδιού μηχανής υπό την επίδραση της βαρύτητας, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει μεγάλες γωνίες επαφής με αυτά. Είδαν επίσης ότι η αύξηση του χρόνου εγχάραξης μέσω πλάσματος αυξάνει τις υπεραμφίφοβες ιδιότητες του χαρτιού.



Εικόνα 2.1-15: Απεικόνιση της διαδικασίας υπεραμφοφοποίησης του χαρτιού των Hess et al.

Πρόσφατα η ομάδα του Δημόκριτου χρησιμοποιώντας ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος σε ατμοσφαιρική πίεση κατάφερε μέσα σε λίγα λεπτά να κάνει εκτράχυνση χαρτιού μετατρέποντάς το σε υπερυδρόφοβο [52].



Εικόνα 2.1-16: Αποτέλεσμα της υπερυδρόφοβοποίησης χαρτιού (αριστερά), απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε (δεξιά) στην μελέτη των Dimitrakopoulos et al.

2.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση - θεωρία και πειράματα για κίνηση σταγόνων σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Στο παρόν υποκεφάλαιο γίνεται μία βιβλιογραφική επισκόπηση των ερευνών που αφορούν την κίνηση σταγόνων πάνω σε επιφάνειες και ειδικότερα σε υπερυδρόφοβες, όπως επίσης και των δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά την έναρξη και την διάρκεια της κίνησης τους πάνω σε αυτές. Ο προσδιορισμός των δυνάμεων αυτών και η φυσική ερμηνεία των φαινομένων κατά την κίνηση σταγόνων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας της πληθώρας των εφαρμογών τους σε διατάξεις.

Αρχικά πραγματοποιείται μια αναφορά στους αδιάστατους αριθμούς και στα μεγέθη που διέπουν διεπιφανειακά φαινόμενα, στο ενεργειακό ισοζύγιο κατά την κίνηση σταγόνων σε κεκλιμένη και επίπεδη ομαλή και τραχεία επιφάνεια καθώς και στην θεωρία της παραμόρφωσης της σταγόνας και της γραμμής επαφής της κατά την κίνησή της.

Προκειμένου να προσδιοριστεί το σχήμα σταγόνων ή φυσαλίδων κινούμενων μέσα σε άλλα ρευστά χρησιμοποιείται ο αδιάστατος αριθμός Bond. Ο αριθμός Bond

υποδηλώνει την επίδραση των βαρυτικών δυνάμεων συγκριτικά με τις επιφανειακές δυνάμεις και ορίζεται ως:

$$Bo = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2}{\gamma}$$

όπου $\Delta\rho$ η διαφορά πυκνότητας των δύο φάσεων, g η επιτάχυνση της βαρύτητας, R το χαρακτηριστικό μήκος (π.χ ακτίνα) και γ η επιφανειακή τάση.

Υψηλές τιμές του αριθμού Bond υποδεικνύουν ότι το σύστημα είναι σχετικά ανεπηρέαστο από τα φαινόμενα επιφανειακής τάσης, ενώ χαμηλές τιμές (συνήθως μικρότερες του ένα) δείχνουν ότι η επιφανειακή τάση κυριαρχεί έναντι των βαρυτικών δυνάμεων. Ενδιάμεσοι αριθμοί δηλώνουν ισορροπία μεταξύ των δύο παραγόντων.

Ένα άλλο μέγεθος που χρησιμοποιείται κατά κόρων στην ανάλυση της κίνησης σταγόνων και γενικότερα στη μελέτη διεπιφανειακών φαινομένων είναι το τριχοειδές μήκος (capillary length). Το τριχοειδές μήκος είναι μια χαρακτηριστική κλίμακα μήκους για την διεπιφάνεια μεταξύ δύο υγρών που υπόκεινται τόσο στην επίδραση της βαρύτητας όσο και στην επιφανειακή δύναμη στη διεπαφή. Σε βαρυτικό πεδίο με επιτάχυνση g , το τριχοειδές μήκος ορίζεται ως:

$$l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{1/2}$$

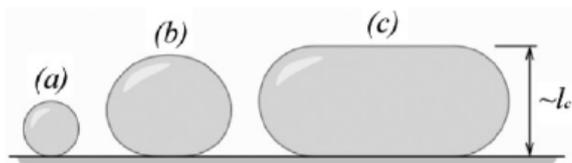
όπου ρ και γ η πυκνότητα και η επιφανειακή τάση του υγρού αντίστοιχα

Ο αριθμός Bond συνδέεται με το τριχοειδές μήκος, μέσω της σχέσης

$$Bo = \left(\frac{R}{l_c}\right)^2$$

Μια σταγόνα της οποίας η μεγαλύτερη διάσταση είναι μικρότερη από το τριχοειδές μήκος θα πάρει σχήμα σφαιρικού καπακιού, που είναι η λύση στην εξίσωση Young-Laplace, με απουσία της βαρύτητας.

Για μια επαρκώς μικρή σταγόνα, δηλαδή για αριθμό Bond, $Bo = \left(\frac{R}{l_c}\right)^2 \ll 1$ οι επιφανειακές δυνάμεις κυριαρχούν έναντι των βαρυτικών, δημιουργώντας μία σχεδόν σφαιρική σταγόνα (Εικόνα 2.3-1α). Για πολύ μεγάλες σταγόνες, $Bo \gg 1$, το σχήμα γίνεται πεπλατυσμένο με πάχος της τάξης του τριχοειδούς μήκους l_c (Εικόνα 2.3-1c).



Εικόνα 2.2-1 Απεικόνιση σταγόνων με διαφορετικό Bond number

Ένας άλλος αδιάστατος αριθμός που χρησιμοποιείται στην μελέτη της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες είναι ο τριχοειδής αριθμός (Capillary Number). Ο τριχοειδής αριθμός αντιπροσωπεύει την σχετική επίδραση των δυνάμεων ιξώδους

έναντι της επιφανειακής τάσης που δρα κατά μήκος της διεπαφής μεταξύ δυο μη αναμίξιμων φάσεων, και ορίζεται ως:

$$Ca = \frac{\mu \dot{s}}{\gamma}$$

όπου μ το δυναμικό ιξώδες του υγρού, \dot{s} η πρώτη παράγωγος της μετατόπισης, δηλαδή η ταχύτητα με την οποία κινείται η σταγόνα και γ η επιφανειακή τάση της διεπιφάνειας.

Η επίδραση των βαρυτικών δυνάμεων για σταγόνες με μεγάλο αριθμό Bond έχουν ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση του σφαιρικού σχήματος της σταγόνας και επομένως την μετατόπιση του κέντρου μάζας και την μεταβολή του δίσκου επαφής της με την επιφάνεια [53]. Η ακτίνα του δίσκου επαφής l σχετίζεται με την ακτίνα της σταγόνας R και την μετατόπιση του κέντρου μάζας της δ λόγω του βάρους.

$$l \approx \sqrt{R\delta}$$

Η αύξηση της επιφάνειας επαφής λόγω του ότι η σταγόνα γίνεται λίγο πεπλατυσμένη στην περιοχή που εφάπτεται με την επιφάνεια, είναι:

$$\Delta s \approx l^4/R^2$$

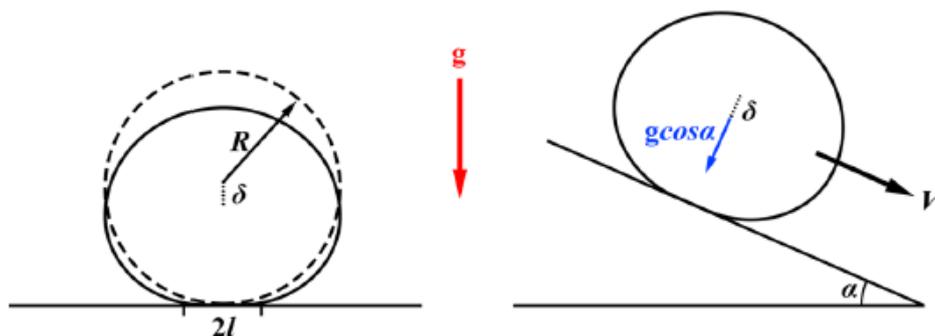
Επομένως, από το ενεργειακό ισοζύγιο μεταξύ της αύξησης της επιφανειακής ενέργειας και της μείωσης του δυναμικού της βαρυτικής, μπορεί να υπολογιστεί η μετατόπιση του κέντρου μάζας:

$$\delta \approx \rho g R^3/\gamma$$

Αντικαθιστώντας το δ στην $l \approx \sqrt{R\delta}$ προκύπτει:

$$l \approx R^2/l_c$$

με l_c να είναι το τριχοειδές μήκος.



Εικόνα 2.2-2 Για την περίπτωση σταγόνας σε μια κεκλιμένη επιφάνεια υπό γωνία επίδραση κλίσης γωνίας α , η μετατόπιση δ είναι συνέπεια της κανονικής συνιστώσας της βαρύτητας στην επιφάνεια. Rolling viscous drops on a non-wettable surface containing both micro- and macroscale roughness Mehran Abolghasemibizaki, Connor J. Robertson, Christian P. ergusson, Robert L. McMasters, and Reza Mohammadi.

Για την περίπτωση σταγόνας με ακτίνα μεγαλύτερη από το τριχοειδές μήκος, η βαρύτητα κυριαρχεί ως προς την επιφανειακή τάση και έτσι η σταγόνα αποκτάει πεπλατυσμένο σχήμα. Το πλάτος w της σταγόνας υπολογίζεται από την:

$$w = \sqrt{2(1 - \cos\theta)} \cdot l_c$$

όπου θ η γωνία επαφής, ενώ για επιφάνειες που εμφανίζουν ιδιότητες μη διαβροχής η σχέση του πλάτους μπορεί να απλουστευτεί στην $w = 2l_c$.

Από την εξίσωση διατήρησης της μάζας προκύπτει ότι:

$$l \approx \sqrt{\frac{2R^3}{3l_c}}$$

Μια άλλη προσέγγιση για την ακτίνα του δίσκου επαφής, η οποία προέκυψε από την προσαρμογή της παραπάνω εξίσωσης σε πειραματικά δεδομένα, είναι η:

$$\begin{cases} l = 0,79R^2 \cdot l_c^{-1} & \text{για } R < l_c \\ l = 0,79R^{3/2}l_c^{-1/2} & \text{για } R > l_c \end{cases}$$

Συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω με την εξισορρόπηση της ενέργειας ιξώδους διασποράς με την βαρυτική εξάγεται η ταχύτητα καθόδου της σταγόνας συναρτήσει της κλίσης α :

$$v \approx \frac{\rho R^5 g \sin \alpha}{\mu l^3}$$

Συνεχίζουμε με την ανάλυση του ενεργειακού ισοζυγίου κατά την κίνηση μιας σταγόνας σε κεκλιμένο επίπεδο, όπου η μόνη δύναμη που προκαλεί την κίνηση είναι η βαρυτική.

Ενεργειακό Ισοζύγιο

Καθώς η σταγόνα κινείται σε επιφάνεια με κλίση β , ο ρυθμός διάχυσης της μηχανικής ενέργειας \dot{Q} , ο ρυθμός μεταβολής της δυναμικής ενέργειας \dot{W} και ο ρυθμός μεταβολής της κινητικής ενέργειας \dot{K} , έρχονται σε ισορροπία, οπότε:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \dot{K} = 0$$

όπου $W = -\rho V g s \sin \beta$ η δυναμική ενέργεια (s η μετατόπιση και β η κλίση της επιφάνειας). Για σταγόνα που δεν είναι απόλυτα σφαιρική, η κίνηση είναι κυρίως μεταφορική οπότε η κινητική ενέργεια είναι:

$$K = \frac{1}{2} \rho V \dot{s}^2$$

ενώ για σφαιρική σταγόνα, η εσωτερική ροή σε αυτή κινείται μαζί με το υπόλοιπο σώμα της σταγόνας οπότε πραγματοποιείται κύλιση με την κινητική ενέργεια είναι:

$$K = \frac{1}{2}\rho V\dot{s}^2 + \frac{1}{2}I\left(\frac{\dot{s}}{R}\right)^2$$

όπου I η ροπή αδράνειας και R η ακτίνα της σταγόνας, με θεώρηση κύλισης χωρίς ολίσθηση. Θεωρώντας ότι η σταγόνα είναι σχεδόν σφαιρική, αντικαθιστώντας την ροπή αδράνειας της σφαίρας, η κινητική ενέργεια θα γίνει:

$$K = (7/10)\rho V\dot{s}^2$$

Για ολίσθηση μεγάλης σταγόνας η $\dot{Q} + \dot{W} + \dot{K} = 0$ γίνεται $\dot{s} = g\sin\beta - \frac{\dot{Q}}{\rho V\dot{s}}$ όπου θεωρούμε την δύναμη τριβής $F = \frac{\dot{Q}}{\dot{s}}$.

Για κύλιση, η εξίσωση μετατρέπεται σε:

$$\dot{s} = \frac{5}{7}\left(g\sin\beta - \frac{\dot{Q}}{\rho V\dot{s}}\right)$$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις μπορούν να συνδυαστούν σε μία καθολική για κύλιση και ολίσθηση:

$$\frac{\dot{s}}{gk} = \sin\beta - \frac{l_c^2 \dot{Q}}{\gamma V\dot{s}}$$

όπου το k παίρνει την τιμή $5/7$ για κύλιση και την τιμή 1 για ολίσθηση.

Στη συνέχεια αναλύεται η κίνηση σταγόνας σε ομαλή επιφάνεια ενώ ακολουθεί και η ανάλυση της κίνησης σε επιφάνεια με τοπογραφία. Οι δύο αυτές περιπτώσεις συγκρίνονται μεταξύ τους και εξάγονται ορισμένα συμπεράσματα.

Κίνηση σταγόνας σε ομαλή επιφάνεια

Όταν η κίνηση της σταγόνας γίνεται σε ομογενή επιφάνεια με τριχοειδή αριθμό, $Ca = \frac{\mu\dot{s}}{\gamma} \ll 1$ το σχήμα της δεν αλλάζει, οπότε η διεπιφανειακή αποθηκευμένη ελαστική ενέργεια θα παραμείνει σταθερή καθόλη τη διάρκεια της κίνησης.

Υποθέτοντας ότι η κίνηση της σταγόνας δεν μεταβάλλει την επιφανειακή ενέργεια της επιφάνειας, η μόνη απόσβεση ενέργειας που μπορεί να συμβεί θα οφείλεται στην εσωτερική ροή της σταγόνας. Η απόσβεση της ενέργειας λόγω ιξώδους διασποράς είναι:

$$\dot{Q}_V = \eta \int_{\Omega} (\nabla\vec{u})^2 dV$$

όπου u το πεδίο ταχυτήτων εσωτερικά της σταγόνας, Ω το εσωτερικό όριο της σταγόνας και η το ιξώδες.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μια σφαιρική σταγόνα θα πραγματοποιήσει πλήρη περιστροφή, οπότε: $\dot{Q}_V = 0$, ενώ για μια πεπλατυσμένη σταγόνα μικρού Bo number η απόσβεση ενέργειας συμβαίνει στην επαφή του δίσκου επαφής με την επιφάνεια, του οποίου η ακτίνα είναι περίπου $r \sim Bo^{1/2}R$. Έτσι η $\dot{Q}_V = \eta \int_{\Omega} (\nabla\vec{u})^2 dV$ μετατρέπεται στην

$$\dot{Q}_V \sim \eta \left(\frac{\dot{s}}{R}\right) r^3 = \eta R\dot{s}Bo^{2/3}.$$

Κίνηση σταγόνας σε τραχεία επιφάνεια

Όταν μια σταγόνα μικρού τριχοειδούς αριθμού κινείται πάνω σε τραχεία επιφάνεια, η γραμμή επαφής της συλλαμβάνεται από ένα ενεργειακό ελάχιστο, όποτε πρέπει να υπερνικηθεί ένα ενεργειακό φράγμα E_A , προκειμένου να συνεχίσει να κινείται.

Το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερνικηθεί μειώνεται σημαντικά όταν η γραμμή επαφής μπορεί να παραμορφωθεί μεταξύ των σημείων στα οποία κολλάνε οι σταγόνες (pinning points). Για σταγόνα μικρής κινητικής ενέργειας $K \ll E_A$, το ενεργειακό φράγμα είναι ικανό να σταματήσει την κίνηση της σταγόνας οπότε το μοντέλο της συνεχούς κίνησης παύει να ισχύει. Στην περίπτωση που η κινητική ενέργεια $K \gg E_A$, τότε η κίνηση του κέντρου μάζας είναι μια ομαλή συνάρτηση του χρόνου με μικρές υπερτιθέμενες διακυμάνσεις λόγω της επηρεασμένης κίνησης της γραμμής επαφής πάνω από τα σημεία προσκόλλησης. Η συνεχής μακροσκοπική κίνηση με ασυνεχή κίνηση της γραμμής επαφής ενεργοποιείται από διακυμάνσεις στο σχήμα της σταγόνας. Τέλος, όταν ο τριχοειδής αριθμός είναι αρκετά μεγάλος, οι διακυμάνσεις του σχήματος καταστέλλονται από τις ιζώδεις δυνάμεις, οπότε τόσο η σταγόνα όσο και η γραμμή επαφής κινούνται ομαλά πάνω στην επιφάνεια.

Με τη θεώρηση ότι ο δίσκος επαφής είναι διεπιφάνεια αέρα-υγρού, η διεπιφανειακή του ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας θα είναι ουσιαστικά γ , οπότε μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια που απελευθερώνεται από κάθε αποκόλληση (depinning). Εάν η απόσταση μεταξύ των σημείων προσκόλλησης είναι λ , τότε η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά κάθε μία αποκόλληση θα είναι ανάλογη με την διαφορά της επιφάνειας της σταγόνας πριν και μετά την προσκόλληση, οπότε:

$$\Delta Q_d = \gamma \Delta A \sim \gamma \lambda \Lambda (1 + \cos \hat{\theta}_r)$$

με λ την απόσταση μεταξύ των σημείων προσκόλλησης, $\Lambda < 2r$ το πλάτος του τμήματος της γραμμής επαφής. Η ενέργεια αυτή είναι το ενεργειακό όριο που πρέπει να υπερνικηθεί. Άρα: $E_A \sim \gamma \lambda \Lambda < \sim \gamma \lambda r \sim \gamma \lambda R B o^{1/2} s$ $K \sim \rho R^3 \dot{s}^2$

Να σημειωθεί ότι η γωνία $\hat{\theta}_r$ δεν πρόκειται για την μακροσκοπική γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, αλλά για την γωνία επαφής της σταγόνας με ένα σημείο προσκόλλησης κατά την διάρκεια της αποκόλλησης. Η γωνία $\hat{\theta}_r$, δηλαδή, δεν πρόκειται για την γωνία που μετράται για τον προσδιορισμό της διαβροχής και είναι διαφορετική από τις τιμές που παρατίθενται στη συνέχεια της εργασίας.

Σε κάθε αποκόλληση (depinning) η ενέργεια ΔQ_d μετατρέπεται σε διεπιφανειακή ενέργεια της σταγόνας νερού, η οποία μεταφέρεται σε κάθε ένα σημείο πρόσδεσης (pinning site), αλλά και σε κινητική ενέργεια, η οποία με τη σειρά της εκδηλώνεται ως επιφανειακά κύματα και ροή στο εσωτερικό της σταγόνας. Καθώς η γωνία $\hat{\theta}_r$ είναι αρκετά μεγάλη, ο παλμός που μεταδίδεται στο εσωτερικό της σταγόνας κατά την διάρκεια μιας αποκόλλησης μεταφέρεται κανονικά σε όλη την επιφάνεια, οπότε η ελαστική ενέργεια διαχέεται αποτελεσματικά. Η συνολική ελάττωση της μηχανικής ενέργειας κατά την διάρκεια μιας σειράς από αποκολλήσεις καθώς η σταγόνα διασχίζει απόσταση s θα είναι:

$$Q_d = \frac{\Delta Q_d R B o^{1/2} s}{\lambda \Lambda} \sim \gamma (1 + \cos \hat{\theta}_r) R B o^{1/2} s$$

Έχοντας παρουσιάσει ορισμένα θεωρητικά στοιχεία για την κίνηση των σταγόνων καθώς και τους αδιάστατους αριθμούς που διέπουν τα φαινόμενα αυτά, συνεχίζουμε με την παράθεση ορισμένων από τις σημαντικότερες εργασίες πάνω σε αυτό το θέμα.

2.2.1 Δύναμη τριβής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας

Μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας. Ο προσδιορισμός της τριβής μπορεί να έχει πολλές εφαρμογές σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η μείωση της αντίστασης κατά την κίνηση ρευστών σε αγωγούς ή κατά την κίνηση σωμάτων σε ρευστά.

Οι διατάξεις που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη και τον προσδιορισμό της δύναμης τριβής κατά την κίνηση σταγόνων συνοψίζονται στις εξής παρακάτω:

Διατάξεις κεκλιμένου επιπέδου: Στην περίπτωση των διατάξεων αυτών η μελετώμενη επιφάνεια βρίσκεται σε ένα κεκλιμένο επίπεδο με ρυθμιζόμενη κλίση. Στην συνέχεια τοποθετείται η σταγόνα πάνω στην επιφάνεια, η κλίση της οποίας αυξάνεται σταδιακά μέχρι να αρχίσει η κίνηση της σταγόνας. Στην περίπτωση των διατάξεων αυτών η σταγόνα κινείται μόνο υπό την επίδραση της βαρύτητας. Η αρχική θέση της σταγόνας στο κεκλιμένο επίπεδο δίνει πληροφορία για την στατική γωνία πρόωσης και υποχώρησης, οπότε προσδιορίζεται απευθείας η γωνία υστέρησης χωρίς να απαιτείται αυξομείωση του όγκου της σταγόνας. Στις διατάξεις αυτού του είδους προσαρμόζεται κάμερα υψηλών ταχυτήτων προκειμένου να γίνει η καταγραφή της κίνησης της σταγόνας. Αυτό που μετράται με την βοήθεια των διατάξεων κεκλιμένου επιπέδου, είναι η οριακή κλίση στην οποία αρχίζει η κίνηση της σταγόνας, οι μέγιστες γωνίες πρόωσης, υποχώρησης και υστέρησης, πριν την έναρξη της κίνησης και κατά την διάρκειά της, η παραμόρφωση της γραμμής επαφής και τέλος η ταχύτητα κίνησης της σταγόνας. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με αυτή την διάταξη, κυρίως λόγω της ευκολίας κατασκευής της και της αξιοπιστίας της. Σημαντικότερες έρευνες, χρησιμοποιώντας αυτή την διάταξη, έχουν γίνει από τους Olin et al., Mahadevan και Pomeau, Aussillous και Qu'er'e, Mehran Abolghasemibizaki, Elsherbini και Jacobi, Brown et al., Milinazzo και Shinbrot, MacDougall και Ockrent όπως και από τους Krasovitski και Marmur.

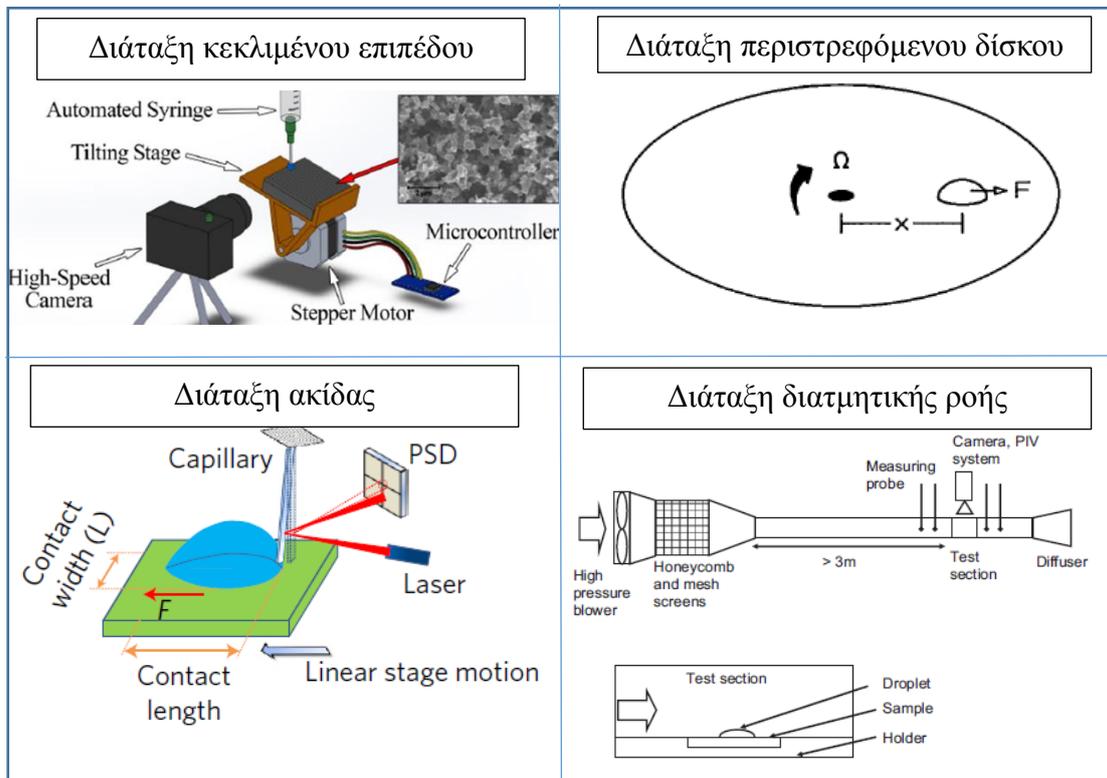
Διατάξεις περιστρεφόμενου δίσκου: Στις διατάξεις περιστρεφόμενου δίσκου η μελετώμενη επιφάνεια βρίσκεται πάνω σε ένα δίσκο που περιστρέφεται με μεγάλη περιστροφική ταχύτητα, ενώ η κίνηση της σταγόνας καταγράφεται με κάμερα υψηλών ταχυτήτων. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ρύθμιση της συχνότητας λήψης με αυτή του περιστρεφόμενου δίσκου ώστε να απεικονίζεται η κίνηση της σταγόνας μόνο στην ακτινική διεύθυνση. Η δύναμη που προκαλεί την κίνηση της σταγόνας είναι η φυγόκεντρος δύναμη λόγω της περιστροφής. Μέσω των διατάξεων περιστρεφόμενου δίσκου η επιτάχυνση της σταγόνας μπορεί να φτάσει μέχρι και τα $100 \cdot g$, σε αντίθεση με τις μεθόδους κεκλιμένης επιφάνειας όπου η επιτάχυνση δίνεται από το $a = g \cdot \sin \alpha$, με α την κλίση της επιφάνειας, οπότε η μέγιστη τιμή που θα μπορούσε να αποκτήσει είναι μέχρι $1 \cdot g$. Στις διατάξεις αυτές γίνεται ο προσδιορισμός της παραμόρφωσης της γραμμής επαφής καθώς και η ταχύτητα και η επιτάχυνση της σταγόνας. Οι σημαντικότερες εργασίες που έχουν γίνει με χρήση αυτής της διάταξης είναι από τους Exrant και Gent [54] και Goodwin et al. [55].

Διατάξεις ακίδας: Στις διατάξεις αυτές η σταγόνα βρίσκεται πάνω σε επίπεδη επιφάνεια η οποία συνήθως έχει την δυνατότητα οριζόντιας μετατόπισης. Στην άκρη της σταγόνας προσκολλάται ακίδα, της οποίας το μέτρο ελαστικότητας είναι γνωστό. Καθώς η επιφάνεια πραγματοποιεί οριζόντια μετατόπιση προς μια διεύθυνση, η ακίδα

παραμορφώνεται. Η παραμόρφωση αυτή δίνει το μέτρο της δύναμης που ασκείται. Τη στιγμή που η σταγόνα αποκολλάται από την επιφάνεια και αρχίζει η σχετική κίνησή της με αυτή, μετράται η μετατόπιση της ακίδας. Η μεθοδολογία αυτή μπορεί να δώσει πολύ ακριβή αποτελέσματα για την οριακή δύναμη που απαιτείται προκειμένου να αποκολληθεί η σταγόνα από την επιφάνεια, καθώς και για την δύναμη που χρειάζεται να ασκηθεί σε αυτή προκειμένου να διατηρηθεί η κίνηση. Με τη διάταξη ακίδας δεν είναι δυνατή η άμεση μέτρηση της ταχύτητας κίνησης της σταγόνας πάνω σε μια επιφάνεια όπως επίσης και ο προσδιορισμός του είδους κίνησης ως προς την κύλιση ή την ολίσθηση, καθώς η σταγόνα εξαναγκάζεται να ολισθήσει πάνω στην επιφάνεια. Σημαντικότερες έρευνες με την χρήση της διάταξης ακίδας έχουν γίνει από τους Butt, της Aizenberg [56],[35] και Liimatainen et al. [57].

Διατάξεις εφαρμογής διατμητικής ροής: Στις διατάξεις εφαρμογής διατμητικής ροής η σταγόνα βρίσκεται συνήθως σε έναν αγωγό μέσα στον οποίο κινείται ρευστό διαφορετικό και μη αναμίξιμο από το αυτό της σταγόνας. Οι διατάξεις αυτές αποτελούνται από μετρητικά όργανα της ροής ή της πίεσης στον αγωγό καθώς και από κάμερες που καταγράφουν την κίνηση της σταγόνας. Το ρευστό του αγωγού, εξαιτίας της ορμής του, ασκεί δύναμη στην επιφάνεια της σταγόνας με αποτέλεσμα την κίνησή της. Οι διατάξεις αυτού του τύπου επιτρέπουν την κίνηση της σταγόνας σε επίπεδη επιφάνεια και ευνοούν την μέτρηση της ταχύτητας, της οριακής δύναμης εκκίνησης της σταγόνας καθώς και τον προσδιορισμό του είδους κίνησης ως προς την ολίσθηση ή την κύλιση. Οι σημαντικότερες εργασίες που έχουν γίνει για την μελέτη της κίνησης σταγόνων χρησιμοποιώντας διατμητική ροή είναι των Mahe' et al, Gupta και Basu και Fu et al. [58], [59], [60]

Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η βασική μορφή κάθε διάταξης που αναλύθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 2.2.1-1 Παρουσίαση των διαφορετικών διατάξεων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες. α) Διάταξη κεκλιμένου επιπέδου, β) διάταξη περιστρεφόμενου δίσκου, γ) διάταξη ακίδα, δ) διάταξη εφαρμογής διατμητικής τάσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται εργασίες στις οποίες έγινε προσδιορισμός της δύναμης τριβής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας. Από ένα μεγάλο ποσοστό εργασιών συμπεραίνεται ότι η μορφή της δύναμης εξαρτάται από την διαφορά των συνημίτονων των γωνιών υποχώρησης και πρόωσης καθώς και από την επιφανειακή ενέργεια του υγρού της σταγόνας και το πλάτος της διεπιφάνειας υγρού – στερεού. Ωστόσο υπάρχουν ορισμένες ασυμφωνίες μεταξύ των εργασιών για την ακριβή μορφή της εξίσωσης τριβής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας. Η επιστημονική κοινότητα κατέληξε σε μια γενική μορφή της εξίσωσης αυτής η οποία εκφράζεται από την:

$$F_s = k \cdot \gamma \cdot R(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$$

όπου θ_R η γωνία υποχώρησης, θ_A η γωνία πρόωσης, γ η επιφανειακή ενέργεια του υγρού και R το μήκος της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Οι διαφορές μεταξύ των ερευνητών για την δύναμη της τριβής, έγκεινται στους παράγοντες μπροστά από τα γινόμενα $\gamma \cdot R(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$ οι οποίοι έχει συνηθιστεί να συμβολίζονται με k . Το k συνεπώς είναι ένας διορθωτικός παράγοντας στις εξισώσεις τριβής, ο οποίος εξαρτάται κυρίως από το σχήμα της σταγόνας, καθώς και από την τριφασική γραμμή επαφής μεταξύ υγρού-στερεού-αέρα.

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται οι μορφές της εξίσωσης τριβής κατά την κίνηση σταγόνας πάνω σε επιφάνεια και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των συμπερασμάτων.

Πίνακας 2.2.1-1 Μορφές της δύναμης ανά εργασία και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν

Εργασία	Μορφή δύναμης τριβής	Χρησιμοποιούμενη διάταξη
Pontus Olin et al.	$C_3(1 + \cos\hat{\theta}_r)mgBo^{-1/2}$	Κεκλιμένο επίπεδο
Elsherbini και Jacobi	$\frac{48}{\pi^3} \cdot \gamma \cdot R(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$	Κεκλιμένο επίπεδο
Adam και Jessop	$\pi \cdot \gamma \cdot R(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$	Κεκλιμένο επίπεδο
Furmidge et al.	$\pi\gamma_l \cdot w(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$	Κεκλιμένο επίπεδο
Brown et al.	$(\pi\gamma_l/2) \cdot R \cdot (\cos\theta_r - \cos\theta_a)$	Κεκλιμένο επίπεδο
Extrant και Gent	$(4\gamma_l/\pi) \cdot R \cdot (\cos\theta_r - \cos\theta_a)$	Περιστρεφόμενος δίσκος
Butt et al.	$\gamma L_s(\cos\theta_s^{Rear} - \cos\theta_s^{Front})$ $\gamma L_{KIN}(\cos\theta_{KIN}^{Rear} - \cos\theta_{KIN}^{Front})$	Ακίδα
Dan et al.	$2a\gamma_{lo}C_a^{2/3}$	Ακίδα
Mahe' et al	$\mu\dot{\gamma}_c D^2$	Διατμητική ροή

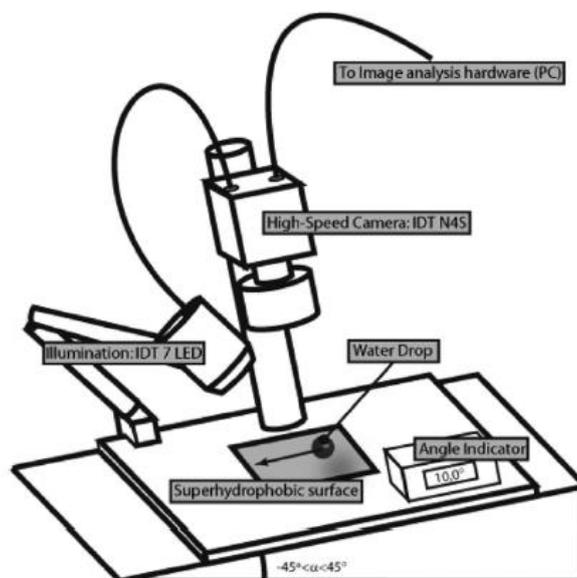
Fu et al.	$\rho C_0 k' (\cos\theta_R - \cos\theta_A) \frac{\pi}{4} d_p$	Διατμητική ροή
-----------	---	----------------

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι εργασίες του πίνακα και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε προκειμένου να εξαχθεί η εξίσωση της τριβής. Επίσης, αναφέρονται και άλλες σημαντικές εργασίες που αφορούν το θέμα προσδιορισμού της τριβής, πολλές από τις οποίες αποτέλεσαν την βάση για αυτές που παρουσιάζονται στον πίνακα.

Ξεκινάμε την βιβλιογραφική επισκόπηση με τις έρευνες που χρησιμοποίησαν την διάταξη του κεκλιμένου επιπέδου για την μελέτη της κίνησης σταγόνων.

Το 2013 ο Pontus Olin [61] με τους συνεργάτες του, πραγματοποίησαν μια εκτενή έρευνα για την τριβή που αναπτύσσεται κατά την κίνηση σταγόνων νερού πάνω σε υπερυδροφικές επιφάνειες αφήνοντας τις σταγόνες να κυλήσουν πάνω στις επιφάνειες αυτές με συγκεκριμένη κλίση. Ως υπερυδροφικές επιφάνειες χρησιμοποιήθηκαν δύο που παρασκευάστηκαν μέσω κρυστάλλωσης ρητίνης διμερούς αλκυλκετενίου (AKD) και ένα φύλλο λωτού (Nelumbo Nucifera). Το AKD εφαρμόστηκε στα υποστρώματα χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους: drop coating από διάλυμα AKD / επτανίου ή ψεκασμό χρησιμοποιώντας τη διαδικασία γρήγορης εκχύλισης υπερκρίσιμου CO₂ (RESS). Η επιτάχυνση των σταγόνων νερού στις υπερυδροφικές επιφάνειες μετρήθηκε ως συνάρτηση του μεγέθους της σταγόνας και της κλίσης της επιφάνειας. Σύμφωνα με τους ερευνητές, μια σταγόνα που κινείται πάνω σε μια υπερυδροφική επιφάνεια συνήθως ολισθαίνει και δεν κυλιέται ενώ άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι η ολίσθηση και η κύλιση είναι συνήθως ταυτόχρονα παρούσες.

Χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες όγκου από 3 έως 30 μL σε κεκλιμένο επίπεδο του οποίου η κλίση αυξανόταν με ρυθμό 0,1°/s και έτσι καταγράφηκε η γωνία στην οποία οι σταγόνες άρχισαν να κυλούν. Η κίνηση των σταγόνων καταγράφηκε με ρυθμό καρέ 3.000 fps και ταχύτητα κλείστρου μεταξύ των 60 και 130 μs. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποίησαν οι ερευνητές.



Εικόνα 2.2.1-2 Σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης καταγραφής της κίνησης σταγόνων

Ο Olin και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας την θεωρητική ανάλυση που αναλύθηκε παραπάνω οδηγούνται στις τροποποιημένες εξισώσεις του Νεύτωνα λαμβάνοντας υπόψη την ροή στο εσωτερικό της σταγόνας και την συνθήκη μη ολίσθησης. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μια σφαιρική σταγόνα θα πραγματοποιήσει πλήρη περιστροφή, οπότε: $\dot{Q}_v = 0$, ενώ για μια πεπλατυσμένη σταγόνα μικρού Bo number η απόσβεση ενέργειας συμβαίνει στην επαφή του δίσκου επαφής με την επιφάνεια, του οποίου η ακτίνα είναι περίπου $r \sim Bo^{1/2}R$. Έτσι η $\dot{Q}_v = \eta \int_{\Omega} (\nabla \vec{u})^2 dV$ μετατρέπεται στην $\dot{Q}_v \sim \eta \left(\frac{\dot{s}}{R}\right) r^3 = \eta R \dot{s} Bo^{2/3}$.

Στην περίπτωση που οι απώλειες ιξώδους στο εσωτερικό της σταγόνας, στην κλίμακα του δίσκου επαφής, είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός διασποράς ενέργειας (δλδ $\dot{Q}_v = Q_v$) και $Bo < 1$, τότε από το ισοζύγιο ενέργειας η εξίσωση κίνησης της σταγόνας γίνεται:

$$\frac{\ddot{s}}{gk} = \sin\beta - C_1 \frac{\eta \dot{s}}{\gamma} Bo^{1/2}$$

με $C_1 \sim 1$, μια αδιάστατη σταθερά.

Για σταγόνα που κινείται ομαλά με $Bo < \sim 1$ και με τριβή που δημιουργείται από την απώλεια της μηχανικής ενέργειας κατά την διάρκεια των pinning-deppening, η εξίσωση κίνησης μετατρέπεται σε:

$$\frac{\ddot{s}}{gk} = \sin\beta - C_3(1 + \cos\hat{\theta}_r)Bo^{-1/2}$$

με $C_3 \sim 1$ ένας αδιάστατος συντελεστής.

Δύο μηχανισμοί για την απώλεια της μηχανικής ενέργειας που οδηγούν σε διαφορετικές εξισώσεις για την επιτάχυνση της σταγόνας κάτω από την επίδραση της κλίσης. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η ροή εσωτερικά της σταγόνας εξαιτίας της οριακής συνθήκης μη ολίσθησης στον δίσκο επαφής οδηγεί στην

$$\frac{\ddot{s}}{gk} = \sin\beta - C_1 \frac{\eta \dot{s}}{\gamma} Bo^{1/2}$$

με $C_1 \sim 1$, μια αδιάστατη σταθερά, ενώ οι μεταβάσεις pinning-deppening οδηγούν σε κίνηση που περιγράφεται από την

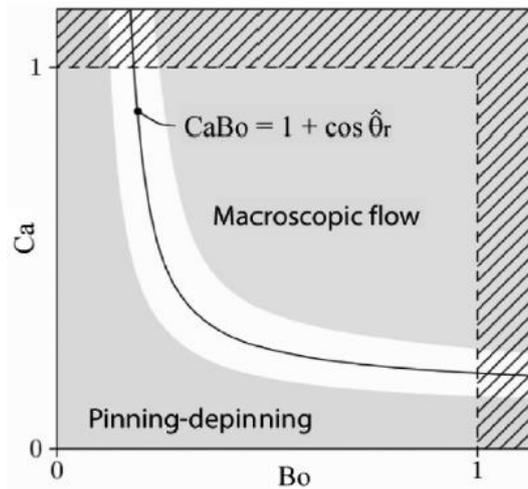
$$\frac{\ddot{s}}{gk} = \sin\beta - C_3(1 + \cos\hat{\theta}_r)Bo^{-1/2}$$

Συγκρίνοντας τους όρους τριβής στις δεξιά πλευρές των δύο αυτών εξισώσεων είναι σαφές ότι η ιξώδης διασπορά λόγω της οριακής συνθήκης μη ολίσθησης γίνεται σημαντική όταν $CaBo \gtrsim 1 + \cos\hat{\theta}_r$, ενώ οι απώλειες που οφείλονται σε μεταβάσεις pinning-deppening κυριαρχούν στην τριβή όταν $CaBo \ll 1 + \cos\hat{\theta}_r$. Επίσης, για να διασφαλίσουμε ότι η κίνηση της σταγόνας είναι ομαλή, πρέπει να έχουμε

$$Ca^2 Bo^{1/2} \gg C_2 \text{ με } C_2 = \frac{\eta^2 g \lambda}{\gamma^2}$$

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι εξισώσεις κίνησης για τις δύο περιπτώσεις καθώς και πότε κυριαρχούν οι απώλειες λόγω εσωτερικής ροής και πότε λόγω

pinning-depping. Όταν μια σταγόνα ξεκινά από ηρεμία με $Ca = 0$, η τριβή της αρχικά θα εξαρτάται αποκλειστικά από τα pinning-depinning points. Καθώς αρχίζει να αναπτύσσει ταχύτητα, το Ca αυξάνεται και η τριβή κυριαρχείται από τις απώλειες λόγω της εσωτερικής ροής της σταγόνας.



Εικόνα 2.2.1-3 Διαγραμματική απεικόνιση των παραγόντων από τα οποία εξαρτώνται οι απώλειες μέσω τριβής

Ο $Olin$ και οι συνεργάτες του θέτουν ως παράμετρο έναν συντελεστή

$$b_{sh} = C_3(1 + \cos \hat{\theta}_r)$$

Ο υπολογισμός του b_{sh} υποδηλώνει το πόσο υπερυδροφοβή είναι μια επιφάνεια. Όσο μικρότερη η τιμή του, τόσο πιο υπευδροφοβή είναι. Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να δώσει πιο αξιόπιστα συμπεράσματα σε σχέση με την μέτρηση της γωνίας υστέρησης, όπου μπορεί να υπάρχουν σφάλματα μέτρησης. Έτσι η εξίσωση κίνησης μετατρέπεται και θέτοντας $\ddot{s} = 0$ μπορούμε να βρούμε την γωνία ισορροπίας εάν λύσουμε ως προς β . Οπότε:

$$\ddot{s} = g(\sin \beta_{eq} - b_{sh}Bo^{-1/2}) = 0 \rightarrow \beta_{eq} = \arcsin(b_{sh}Bo^{-1/2})$$

Τέλος, με την εισαγωγή του τρίτου νόμου του Νεύτωνα προκύπτει η ισορροπία δυνάμεων:

$$ma = mg \sin \beta - b_{sh}mgBo^{-1/2}$$

με τον τελευταίο όρο να είναι η δύναμη τριβής που αντιστέκεται στην κίνηση:

$$F = b_{sh}mgBo^{-1/2}$$

Συνεχίζουμε την βιβλιογραφική ανασκόπηση με την έρευνα των Mahadevan και Pomeau [53], οι οποίοι αναφέρουν ότι στην περίπτωση σταγόνων μεγάλου ιξώδους και επιφανειών μη διαβροχής, οι σταγόνες κυλούν με μια ταχύτητα καθόδου η οποία προκύπτει από το ενεργειακό ισοζύγιο μεταξύ της ιξώδους διασπορά και της μείωσης του δυναμικού της βαρυντικής ενέργειας. Οι Richard και Qu'ér'e [53] εξέτασαν πειραματικά το μοντέλο των Mahadevan και Pomeau και έδειξαν ότι για σταγόνες με

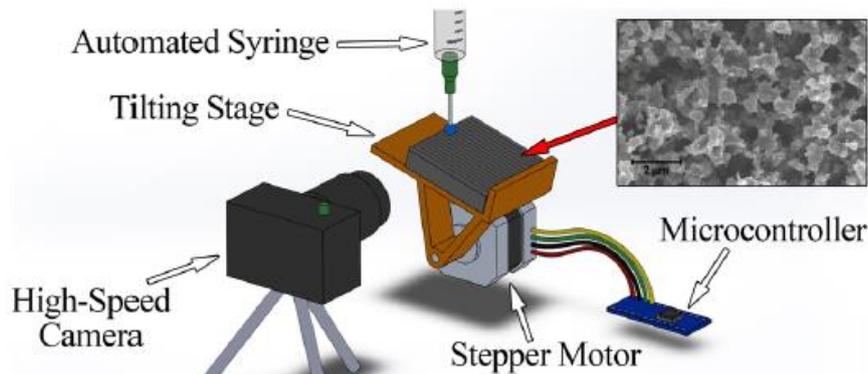
ακτίνα μικρότερη από το τριχοειδές μήκος (capillary length), όσο μικρότερη είναι η σταγόνα τόσο γρηγορότερα κυλάει. Ωστόσο οι εξισώσεις που έδωσαν δεν μπορούν να εξηγήσουν ακριβώς αυτό το εύρημα. Οι ίδιοι έδειξαν επίσης ότι για σταγόνες με ακτίνα μεγαλύτερη του τριχοειδούς μήκους, η ταχύτητα καθόδου κατά την κίνηση σε μια κεκλιμένη επιφάνεια είναι ανεξάρτητη της ακτίνας

Οι Aussillous και Qu'ere [62], [63] κατασκεύασαν υγρό 'μάρμαρο' μέσω κύλισης υγρής σταγόνας (μείγματος νερού και γλυκερόλης με $\mu > 200 \text{ mPa s}$) σε υδρόφοβη σκόνη και στη συνέχεια μελέτησαν την κίνηση του σε κεκλιμένη επιφάνεια. Δεδομένου ότι η γωνία επαφής του ιξώδους υγρού μαρμάρου ήταν κοντά στις 180° , εξέφρασαν την ίδια εξήγηση για την κίνηση που έκαναν και οι Mahadevan και Pomeau. Ωστόσο, έδειξαν ότι οι εξισώσεις τους ήταν έγκυρες μόνο για κλίσεις μικρότερες των 10° .

Ο Mehran Abolghasemibizaki και οι συνεργάτες του [64] μελέτησαν την κίνηση σταγόνων μεγάλου ιξώδους σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες με μικρο και νανο-τραχύτητα. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν μια σταγόνα υψηλού ιξώδους κινείται σε μια κεκλιμένη επιφάνεια με ιδιότητες μη διαβροχής, κυλάει με μια σταθερή ταχύτητα που καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ ιξώδους διασποράς και του μειούμενου ρυθμού του δυναμικού της βαρυτικής ενέργειας. Το μοντέλο των Mehran Abolghasemibizaki et al. προβλέπει την ταχύτητα καθόδου με καλή ακρίβεια μέχρι και για 45° κλίση.

Πιο συγκεκριμένα: Έδειξαν ότι η κίνηση μιας σταγόνας σε κεκλιμένη επιφάνεια, που δημιουργείται από το ίδιο της το βάρος, είναι συνδυασμός κύλισης και ολίσθησης και εξαρτάται τόσο από το ιξώδες της σταγόνας όσο και από τις ιδιότητες διαβροχής της επιφάνειας. Σταγόνες υγρών μεγάλου ιξώδους πραγματοποιούν μόνο κύλιση χωρίς μήκος ολίσθησης και επίσης, εάν το υγρό διαβρέχει μερικώς την επιφάνεια, οι μεγαλύτερες σταγόνες κινούνται γρηγορότερα. (πράγμα που έρχεται σε αντίθεση για επιφάνειες που δεν διαβρέχονται (non-wettable)). Επίσης μελετήθηκε η κίνηση σταγόνων γλυκερόλης διαφορετικών διαμέτρων που κυλάνε σε μία μακροσκοπική ομαλή μη διαβρεχόμενη επιφάνεια από ενεργοποιημένη αιθάλη, σε έξι διαφορετικές γωνίες. Έδειξαν επίσης, ότι στην επιφάνεια με τις κυλινδρικές μικροραβδώσεις μερικών εκατοντάδων μικρομέτρων σε διάμετρο, η σταγόνα κυλάει με 27% μεγαλύτερη ταχύτητα από τι η μακροσκοπικά ομαλή επιφάνεια. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο παγιδευμένο στρώμα αέρα κάτω από την σταγόνα, πράγμα που σημαίνει ότι αυτός ο συνδυασμός μικρο και νανο τραχύτητας μπορεί να είναι χρήσιμος σε εφαρμογές για μείωση της αντίστασης.

Για την μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής και της επιφανειακής ενέργειας χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά υγρά: νερό, διωδομεθάνιο, γλυκερόλη και ελαιόλαδο ενώ για την κίνηση της σταγόνας χρησιμοποιήθηκε μόνο γλυκερόλη. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει την σύριγγα έγχυσης των σταγόνων, έναν microcontroller για τον έλεγχο της κλίσης της επιφάνειας και μια μηχανή υψηλής ταχύτητας με την οποία κινηματογραφήθηκε η κίνηση των σταγόνων γλυκερόλης, αρχικά, στα 1200 fps και έπειτα στα 120-600 fps καθώς τα 1200 αποδείχθηκαν υπερβολικά. Η ανάλυση των βίντεο έγινε μέσω του λογισμικού ανοιχτού κώδικα Tracker. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 2.2.1-4 Πειραματική διάταξη των Abolghasemibizaki et al.

Θεωρώντας σταγόνα με ακτίνα μικρότερη του τριχοειδούς μήκους πάνω σε μια οριζόντια επιφάνεια με ιδιότητες μη διαβροχής, οι τριχοειδείς (capillary) δυνάμεις προσπαθούν να διατηρήσουν το σφαιρικό σχήμα της σταγόνας, ενώ οι βαρυτικές δυνάμεις προσπαθούν να αυξήσουν την επιφάνεια επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια.

Συνεχίζουμε την βιβλιογραφική επισκόπηση διατηρώντας την κατηγοριοποίηση των ερευνών ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούν για τον προσδιορισμό της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες.

Σύμφωνα με τους Krasovitski και Marmur [65] το θ_{max} και το θ_{min} σε μια κεκλιμένη πλάκα δεν ταυτίζονται πάντα με τα θ_A και θ_R αντίστοιχα της διεπιφάνειας υγρού-επιφάνειας

Για υδρόφοβες επιφάνειες το θ_{max} μπορεί να είναι μικρότερο από το θ_A , ενώ το θ_{min} μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το θ_R για υδρόφιλες επιφάνειες.

Οι Brown et al. και οι Milinazzo και Shinbrot [66] υπολόγισαν τις κρίσιμες γωνίες επαφής με βάση την τρισδιάστατη γεωμετρία των σταγόνων και έτσι είχαν την δυνατότητα να πάρουν οποιεσδήποτε τιμές μεταξύ 0° και 180° , χωρίς να ληφθούν υπόψη οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τον τύπο του συνδυασμού υγρού και επιφάνειας. Και οι δύο μελέτες έδειξαν ότι το θ_{max} και το θ_{min} μιας σταγόνας σε αρχική κίνηση εξαρτάται από το μέγεθος της σταγόνας και τη γωνία κλίσης της επιφάνειας. Από την άλλη πλευρά, τα πειράματα των MacDougall και Ockrent [67] έδειξαν ότι οι κρίσιμες γωνίες επαφής είναι σχεδόν σταθερές για ένα δεδομένο συνδυασμό υγρού-επιφάνειας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι μετρήσεις του θ_{max} σε κεκλιμένες πλάκες υπερέβαιναν ελαφρώς το θ_a της οριζόντιας επιφάνειας. Οι Krasovitski και Marmur παρουσίασαν μια θεωρητική ανάλυση για να δείξουν ότι οι θ_{max} και θ_{min} μιας σταγόνας σε μια κεκλιμένη πλάκα δεν είναι πάντα ίσες με τα θ_a και θ_r , αντίστοιχα, μεταξύ επιφάνειας και υγρού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το θ_{max} μπορεί να είναι χαμηλότερο από το θ_a για τις υδρόφοβες επιφάνειες, ενώ το θ_{min} μπορεί να είναι υψηλότερο από το θ_r για υδρόφιλες. Ωστόσο, δεν είναι σαφές ότι η ανάλυση που παρουσίασαν οι Krasovitski και Marmur μπορεί να εφαρμοστεί σε κρίσιμες συνθήκες.

Στη συνέχεια της βιβλιογραφικής ανασκόπησης των μελετών που χρησιμοποίησαν κεκλιμένο επίπεδο, αξίζει να αναφέρουμε την εργασία των Elsherbini και Jacobi (2006) [68], οι οποίοι βρήκαν ότι η δύναμη συγκράτησης μιας σταγόνας επηρεάζεται ελάχιστα από τον λόγο των διαστάσεων του περιγράμματος. Επίσης αναφέρουν ότι το μέγιστο μέγεθος της σταγόνας προσεγγίζεται με καλή ακρίβεια από την μέθοδο προσέγγισης των δύο κύκλων και ότι ο Bond number για μια σταγόνα, η οποία βρίσκεται στην οριακή κατάσταση κίνησης, φαίνεται να είναι σταθερός για δεδομένα υγρά και επιφάνειες. Στην εργασία αυτή προτείνεται μια σχέση μεταξύ των χαρακτηριστικών γωνιών πρόωσης και υποχώρησης. Τέλος επισημαίνουν ότι η γεωμετρία μιας προσκολλημένης σταγόνας επηρεάζει άλλες φυσικές ποσότητες όπως ο όγκος, οι δυνάμεις που ασκούνται σε αυτήν και η θερμότητα που μεταφέρεται διαμέσου της.

Οι Elsherbini και Jacobi υπολογίζουν την δύναμη συγκράτησης μέσω της σχέσης

$$\frac{F_s}{\gamma R} = k(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$$

όπου k σταθερά, γ η επιφανειακή ενέργεια του υγρού και R το μήκος επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, μία σχέση που έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς άλλους ερευνητές. Διευκρινίζεται ότι το k εξαρτάται από το σχήμα της σταγόνας. Διαφωνίες μεταξύ των ερευνητών για την τιμή του k (ακόμη και κατά 300%) οφείλονται στα διαφορετικά σχήματα και περιγράμματα των σταγόνων.

Για την σταγόνα του παρακάτω σχήματος, οι συνολικές βαρυτικές δυνάμεις και δυνάμεις συγκράτησης δρουν στο επίπεδο X-Z.

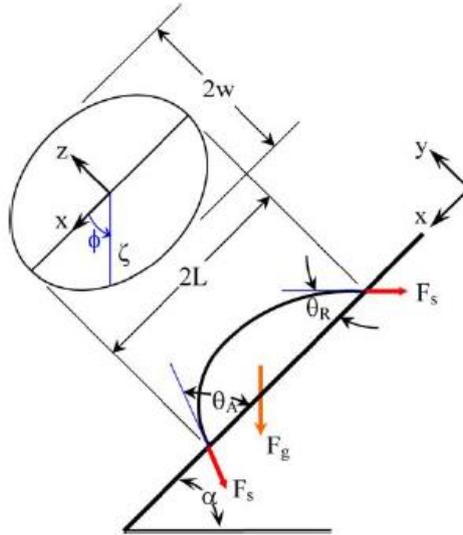
Οι δυνάμεις επιφανειακής τάσης που δρουν στην σταγόνα σε αυτό το επίπεδο, βρίσκονται ολοκληρώνοντας τις επιμέρους διαφορικές δυνάμεις στο περίγραμμα της σταγόνας. Παρόλο που το περίγραμμα της σταγόνας δίνεται προσεγγιστικά από δύο ημι-ελλείψεις, και μία έλλειψη μπορεί να δώσει πολύ καλή προσέγγιση. Η ακτίνα της έλλειψης ζ δίνεται σε κάθε σημείο από την εξίσωση:

$$\zeta(\varphi) = \frac{L}{\sqrt{\cos^2\varphi + \beta^2\sin^2\varphi}}$$

β είναι ο λόγος αναλογιών της έλλειψης. Η τιμή του β δίνεται από την εμπειρική σχέση:

$$\beta = 1 + 0.096Bo$$

Τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση φαίνονται στο παραπάνω σχήμα.



Εικόνα 2.2.1-5 Απεικόνιση των γωνιών πρόωσης και υποχώρησης σε κεκλιμένο επίπεδο

Εξαιτίας συμμετρίας οι συνιστώσες της δύναμης συγκράτησης αλληλοαναιρούνται, οπότε η δύναμη συγκράτησης εφαρμόζεται μόνο κατά μήκος του χ-άξονα:

$$F_{sx} = -2\gamma \int_0^\pi \zeta \cos\theta \cdot \cos\varphi d\varphi$$

με $\cos\theta(\varphi) = b_1\varphi^3 + b_2\varphi^2 + b_3$, όπου $b_1 = 2 \frac{\cos\theta_{max} - \cos\theta_{min}}{\pi^3}$

και

$$b_2 = -3 \frac{\cos\theta_{max} - \cos\theta_{min}}{\pi^2}$$

Αντικαθιστώντας τα παραπάνω, η δύναμη συγκράτησης γίνεται:

$$F_{sx} = -\gamma D \int_0^\pi ([b_1\varphi^3 + b_2\varphi^2 + b_3] \cos\varphi) d\varphi$$

που καταλήγει στην:

$$F_{sx} = \frac{24}{\pi^3} \gamma D (\cos\theta_{min} - \cos\theta_A)$$

που είναι ακριβής για την περίπτωση του $\beta = 1$ όταν δηλαδή η ισοδύναμη διάμετρος αντιπροσωπεύει το πραγματικό περίγραμμα. Για $\beta > 1$ η παραπάνω εξίσωση έχει κάποια απόκλιση για την δύναμη της επιφανειακής τάσης.

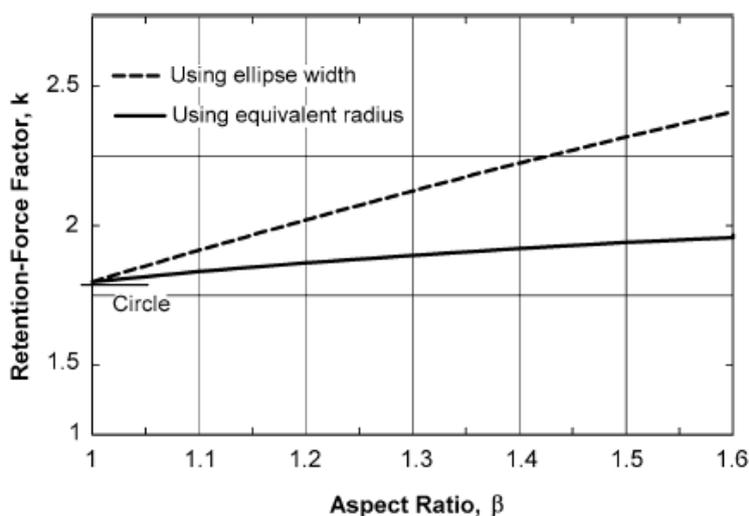
Ο συσχετισμός της παραπάνω με την κλασική εξίσωση $\frac{F_s}{\gamma R} = k(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$, δίνει την τιμή του k :

$$k = \frac{48}{\pi^3} \approx 1,548$$

Η τιμή του k εξαρτάται από το σχήμα του περιγράμματος της σταγόνας, $\zeta(\varphi)$ και την συνάρτηση των γωνιών επαφής $\theta(\varphi)$. Προηγούμενες προσπάθειες για τον υπολογισμό του k έδωσαν τιμές μεταξύ του 1 και του 3,14 λόγω των διαφορετικών προβλέψεων και θεωρήσεων για το σχήμα της σταγόνας.

Άλλοι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει το πλάτος w του περιγράμματος ή την ισοδύναμη ακτίνα R , ως κλίμακα μήκους. Ωστόσο αυξάνοντας την αναλογία του περιγράμματος για μια σταθερή περιοχή αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του w , ενώ το R παραμένει ανεπηρέαστο. Για τον λόγο αυτό, η ισοδύναμη ακτίνα R είναι καταλληλότερη κλίμακα μήκους για τον υπολογισμό του k .

Η μεταβολή του k σε σχέση με το β φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα για τις δύο διαφορετικές κλίμακες μήκους R και w .



Εικόνα 2.2.1-6: Μεταβολή του συντελεστή τριβής k σε σχέση με το β , συντελεστή περιγράμματος

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι πρέπει να χρησιμοποιείται η ισοδύναμη διάμετρος έναντι του πλάτους για τον προσδιορισμό της δύναμης συγκράτησης για σταγόνες με μη κυκλικά περιγράμματα. Η τιμή του k μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τέτοια περιγράμματα ($\beta > 1$) (δηλαδή μη κυκλικά) με σφάλμα μικρότερο του 10%

Συνεχίζουμε με την εργασία των Wolfram και Faust εξέτασαν τρία διαφορετικά μεγέθη σταγόνων νερού, 30, 40 και 50 μl , σε επιφάνειες παραφίνης με διαφορετικές τραχύτητες. Διαπίστωσαν ότι η κρίσιμη δύναμη F και η γωνία επαφής θ_a αυξήθηκαν με την αύξηση της τραχύτητας, ενώ η γωνία θ_r μειώθηκε.

Οι Adam και Jessop [69] οι οποίοι τροποποίησαν την εξίσωση του Young εισάγοντας την επίδραση της εξωτερικής δύναμης στην σταγόνα.

Όταν δεν ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις, οι επιφανειακές δυνάμεις που δρουν στο όριο δίνονται από την εξίσωση του Young:

$$\gamma_s - \gamma_l \cos\theta - \gamma_{sl} = 0$$

όπου γ_s , γ_l και γ_{sl} η επιφανειακή τάση του στερεού, υγρού και της διεπιφάνειας αντίστοιχα και θ η γωνία επαφής του υγρού με την επιφάνεια.

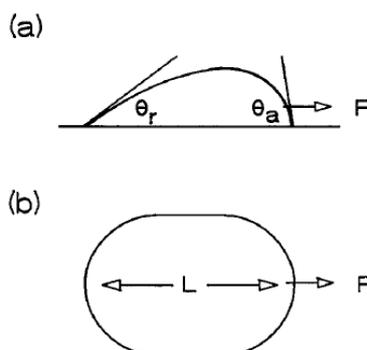
Στην περίπτωση που στην σταγόνα ασκείται εξωτερική δύναμη, η κλασική εξίσωση του Young πρέπει να τροποποιηθεί. Στην πλευρά της σταγόνας όπου γίνεται αύξηση της γωνίας επαφής (advancing edge), η εξίσωση γίνεται:

$$\gamma_s - \gamma_l \cos \theta_a - \gamma_{sl} - f = 0$$

ενώ αντίστοιχα στην πλευρά όπου γίνεται η μείωση της γωνίας επαφής (receding edge) η εξίσωση μετατρέπεται σε:

$$\gamma_s - \gamma_l \cos \theta_r - \gamma_{sl} + f = 0$$

όπου θ_a και θ_r οι γωνίες στις πλευρές πρόωσης και υποχώρησης και f η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που αντιστέκεται στην κίνηση.



Εικόνα 2.2.1-7: α) θ_r και θ_a οι γωνίες στις πλευρές υποχώρησης και πρόωσης β) αύξηση του μήκους της σταγόνας λόγω εφαρμογής δύναμης

Οι Adam και Jessop χρησιμοποιώντας μία υπόθεση παρόμοια των Wolfram και Faust κατέληξαν στην ακόλουθη σχέση για σταγόνα με κυκλική ζώνη επαφής:

$$F/R = \pi \gamma_l (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$$

όπου R η ακτίνα της ζώνης επαφής.

Ο Furmidge [70] θεώρησε ότι η κινούμενη σταγόνα είναι παράλληλη με μία σχεδόν τετράγωνη ζώνη επαφής, πάχους w κατά την διάρκεια της κίνησης. Κατά αυτόν τον τρόπο η συνολική δύναμη που ασκείται στη σταγόνα δίνεται από το:

$$F/w = \pi \gamma_l (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$$

Οι Dussan και Chow [71] μοντελοποίησαν την κρίσιμη διαμόρφωση μιας επιμήκους σταγόνας ως δύο ημικυκλικά τόξα που συνδέονται με παράλληλες γραμμές στην κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης δύναμης. Το ημικυκλικό τόξο στο εμπρόσθιο μέρος της σταγόνας θεωρείται ότι έχει σταθερή (προωθητική) γωνία επαφής όπως και το οπίσθιο, ενώ οι παράλληλες πλευρές δεν συμβάλλουν στη δύναμη συγκράτησης. Χρησιμοποιώντας αυτές τις υποθέσεις, οι Dussan και Chow έφθασαν στο ίδιο αποτέλεσμα με το Furmidge. Ωστόσο, η υπόθεση που έγινε σχετικά με τις γωνίες επαφής πιθανότατα δεν ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι Brown et al. [72] και Rotenberg et al. [73] πραγματοποίησαν υπολογισμούς που έδειξαν ότι η γωνία επαφής ποικίλει γύρω από την περίμετρο τόσο των κυκλικών όσο και των επιμηκών σταγόνων.

Οι Brown et al. [72] υπολόγισαν το σχήμα σταγόνας και την γωνία επαφής γύρω από την περίμετρο για μια σταγόνα νερού σε υποθετικές επιφάνειες που έχουν διαφορετική ικανότητα συγκράτησης, δηλ. διαφορετικές τιμές F/R , χρησιμοποιώντας μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων. Υπέθεσαν ότι η γραμμή επαφής παρέμεινε προσκολλημένη στην επιφάνεια και ότι η ζώνη επαφής διατηρούσε το κυκλικό της σχήμα κατά την παραμόρφωση της σταγόνας. Οι Brown et al. χρησιμοποίησαν την σχέση

$$F/R = (\pi\gamma_l/2)(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$$

για την εξαγωγή της δύναμης συγκράτησης.

Συνεχίζοντας την βιβλιογραφική έρευνα, βρίσκουμε ότι ήδη από το 1990 οι Extrand και Gent [54] είχαν χρησιμοποιήσει μια περιστρεφόμενη επιφάνεια προκειμένου να μελετηθεί η δύναμη συγκράτησης σταγόνων μη πτητικών υγρών σε διάφορες στερεές επιφάνειες. Τα υγρά που χρησιμοποιήθηκαν είναι αιθυλαινογλυκόλη, γλυκερόλη και νερό. Σύμφωνα με τους ερευνητές, όταν ασκείται δύναμη σε μια σταγόνα, αρχικά αυτή παραμορφώνεται προς την διεύθυνση της δύναμης αυξάνοντας το μήκος της. Όταν αυτή η δύναμη ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή τότε η σταγόνα αρχίζει να κινείται.

Οι Extrand και Gent χρησιμοποιούν μια περιστρεφόμενη πλάκα για την μελέτη της κίνησης της σταγόνας, οπότε η επιτάχυνση της θα δίνεται από τον τύπο $a = \Omega^2 \chi$, όπου Ω η περιστροφική ταχύτητα της πλάκας και χ η απόσταση της σταγόνας από το κέντρο περιστροφής. Με αυτόν τον τρόπο η επιτάχυνση της σταγόνας μπορεί να φτάσει μέχρι και τα $100 \cdot g$, σε αντίθεση με τις μεθόδους κεκλιμένης επιφάνειας όπου η επιτάχυνση δίνεται από το $a = g \cdot \sin\alpha$, με α την κλίση της επιφάνειας οπότε η μέγιστη τιμή που θα μπορούσε να αποκτήσει είναι μέχρι $1 \cdot g$

Οι Extrand και Gent χρησιμοποίησαν μια παρόμοια σχέση με τους Brown et al. για τον υπολογισμό της δύναμης.

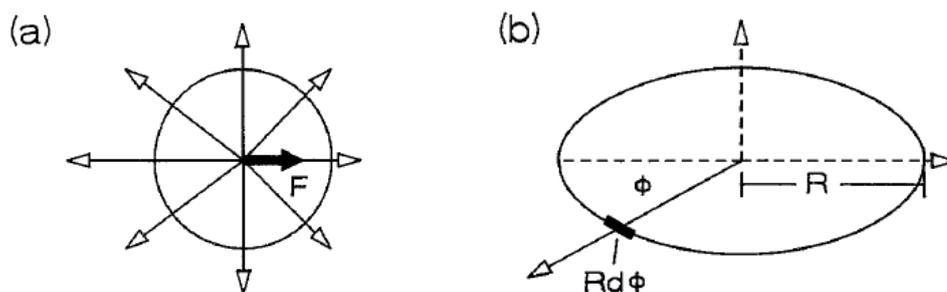
$$F/R = (4\gamma_l/\pi)(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$$

Η σχέση αυτή προκύπτει ως εξής: Η δύναμη ανά μονάδα μήκους f της περιμέτρου επαφής που αντιστέκεται στην κίνηση της σταγόνας διαφέρει σε διαφορετικά σημεία της περιμέτρου, οπότε θα είναι:

$$f = \gamma_l \cos\theta \cdot \cos\varphi$$

Με την υπόθεση ότι το $\cos\theta$ μεταβάλλεται γραμμικά

$$\cos\theta = \frac{\varphi}{\pi/2} \cos\theta_a + \left(1 - \frac{\varphi}{\pi/2}\right) \cos\theta_r$$



Εικόνα 2.2.1-8: Επιφανειακές δυνάμεις που επενεργούν γύρω από την περίμετρο μιας σταγόνας υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμη F . (α) Κάτοψη. (β) Στοιχείο στη θέση ϕ .

Η δύναμη που δρα στο πίσω μέρος της σταγόνας προκύπτει από ολοκλήρωση:

$$F_r = 2 \int_0^{\pi/2} f R d\phi = 2 \int_0^{\pi/2} R \gamma_l \cos\theta \cdot \cos\phi d\phi = \frac{4}{\pi} R \gamma_l \left[\cos\theta_r + \left(\frac{\pi}{2} - 1\right) \cos\theta_a \right]$$

Η δύναμη F_a που δρα στο μπροστινό μέρος της σταγόνας δίνεται από την $2R\gamma_l \cos\theta$ καθώς η γωνία επαφής στο μισό μπροστινό μέρος θεωρείται ότι είναι ίδια με την γωνία πρόωσης (advancing). Η συνολική δύναμη θα είναι:

$$F = F_r - F_a = (4R\gamma_l/\pi)(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$$

Φαίνεται λοιπόν ότι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκράτηση των σταγόνων είναι η επιφανειακή τάση του υγρού και η διαφορά στις γωνίες επαφής πρόωσης και υποχώρησης (advancing και receding), με κάποια μικρή διαφωνία στον αριθμητικό παράγοντα που τις συνδέει.

Οι Goodwin et al. [55] ακολουθούν παρόμοια μεθοδολογία με τους Extrant και Gent χρησιμοποιώντας έναν περιστρεφόμενο δίσκο προκειμένου να προσδιοριστεί πειραματικά η απαιτούμενη κρίσιμη δύναμη που απαιτείται για την απομάκρυνση σταγόνων νερού, γλυκερίνης και ορυκτελαίου από κερί, πυρίτιο, ακρυλική και πολυανθρακική ρητίνη. Βρέθηκε καλή συμφωνία μεταξύ των τιμών της δύναμης συγκράτησης που καθορίστηκαν από τον περιστρεφόμενο δίσκο και εκείνων από το κατακόρυφο επίπεδο.

Ο Bikerman [74] εξέτασε την επίδραση της τραχύτητας της επιφάνειας χρησιμοποιώντας σταγόνες νερού σε πλάκες από ανοξείδωτο χάλυβα με διαφορετικές επιφάνειες φινιρίσματος. Η τιμή του F/w αυξήθηκε με την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας.

Στη συνέχεια της βιβλιογραφικής ανασκόπησης και της θεωρίας που διέπει την κίνηση σταγόνων σε επιφάνειες, παρατίθεται η εργασία των Butt et al. [56] στην οποία μελετήθηκε πως κινούνται οι σταγόνες πάνω σε στερεές επιφάνειες. Ο Butt προσέγγισε διαφορετικά το συγκεκριμένο θέμα, χρησιμοποιώντας μία επίπεδη επιφάνεια, και όχι υπό κλίση, προκειμένου να μετρήσει την δύναμη κατωφλίου που πρέπει να υπερνικηθεί προκειμένου να κινηθεί μια σταγόνα πάνω σε διαφορετικές επιφάνειες. Οι ερευνητές υποστηρίζουν πως, όπως όταν δύο στερεά σώματα βρίσκονται σε επαφή, μία δύναμη κατωφλίου πρέπει να υπερβληθεί προκειμένου να κινηθούν, έτσι και κατά την κίνηση

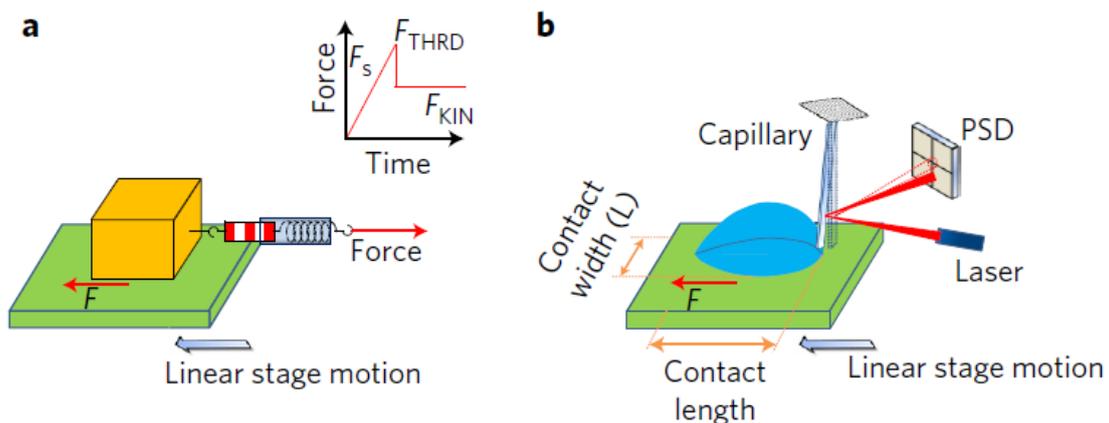
μιας σταγόνας πάνω σε μια στερεή επιφάνεια, πρέπει πρώτα να υπερνικηθεί μία δύναμη κατωφλίου. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των στερεών, μια δύναμη F_s ασκείται στο ακίνητο σύμπλεγμα, η οποία και αυξάνεται προκειμένου να ξεπεράσει την δύναμη κατωφλίου F_{THRD} , μέχρι το σώμα να αρχίσει να κινείται. Μετά από αυτό, μια μικρότερη κινητική δύναμη F_{KIN} απαιτείται προκειμένου να διατηρηθεί η κίνηση.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και κατά την κίνηση μιας σταγόνας πάνω σε μια επιφάνεια. Εξαιτίας των μεγαλύτερων βαρυντικών δυνάμεων, οι μεγαλύτερες σταγόνες κινούνται σε μικρότερες γωνίες κλίσης. Στην ολίσθηση μιας σταγόνας αντιτίθενται οι τριχοειδείς δυνάμεις οι οποίες σχετίζονται με την διαφορά των γωνιών στο μπροστινό και το πίσω μέρος της σταγόνας. Έτσι η δύναμη που αντιστέκεται στην κίνηση θα εξαρτάται από την διαφορά αυτών των γωνιών, την επιφανειακή ενέργεια της σταγόνας και το μήκος επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια. Κατά αυτόν τον τρόπο η δύναμη συγκράτησης εκφράζεται από τον τύπο:

$$F_{LA} = kL\gamma(\cos\theta_{Rear} - \cos\theta_{Front})$$

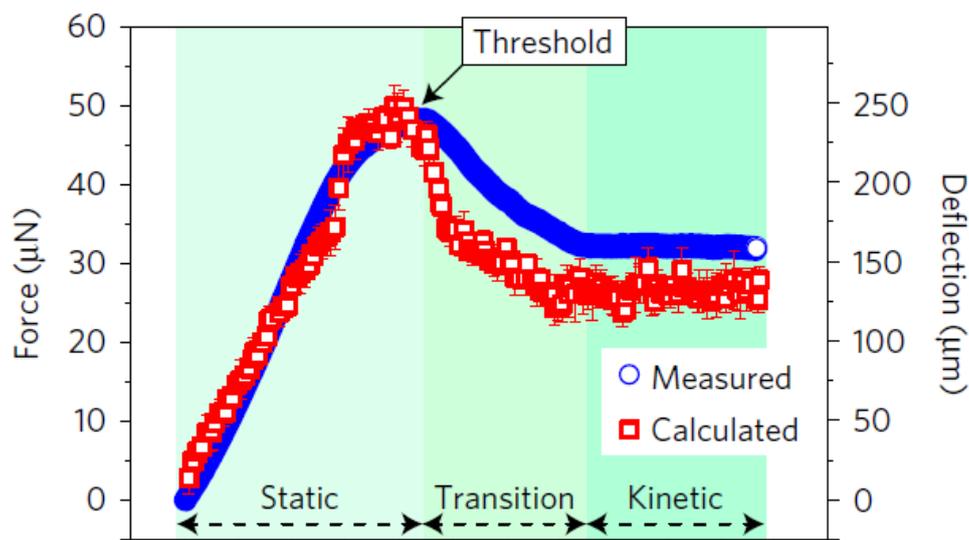
με L το μήκος επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια και γ την επιφανειακή ενέργεια του υγρού. Ο παράγοντας k εξαρτάται από το ακριβές σχήμα της γραμμής επαφής τριών φάσεων στερεού-υγρού-αέρα και σύμφωνα με τον Butt και την ομάδα του, μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ $1/2$ και $\pi/2$.

Προκειμένου να μετρηθεί η δύναμη που συγκρατεί την σταγόνα, κατασκευάστηκε η διάταξη που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Αρχικά τοποθετείται μια σταγόνα σε ένα κινητό υπόστρωμα και μία ακίδα στο κέντρο της σταγόνας. Η πλάκα μαζί με την σταγόνα κινούνται πλαγίως με σταθερή ταχύτητα αντίθετα της ακίδας. Όταν η ακίδα φτάσει στην άκρη της σταγόνας, τότε κολλάει σε αυτή. Έπειτα, η κίνηση του υποστρώματος συνοδεύεται από την παραμόρφωση της σταγόνας και την μετατόπιση της ακίδας. Η μετατόπιση της ακίδα μετριέται με την βοήθεια ενός λέιζερ και ενός αισθητήρα.



Εικόνα 2.2.1-9: Διάταξη των Butt et al. a) Δύναμη που απαιτείται να υπερνικηθεί για την κίνηση στερεού σώματος σχετικά με μια άλλη στερεή επιφάνεια. - Αναλογία με την περίπτωση κίνησης σταγόνας πάνω σε επιφάνεια. b) Σκίτσο της πειραματικής διάταξης των Gao et al. για τον προσδιορισμό της δύναμης συγκράτησης της σταγόνας κατά την έναρξη και κατά την διάρκεια της κίνησης

Την στιγμή που η σταγόνα αρχίζει να κινείται σε σχέση με το υπόστρωμα, η δύναμη που ασκεί η ακίδα στην σταγόνα είναι και η οριακή δύναμη που απαιτείται για την αποκόλλησή της από το υπόστρωμα. Η δύναμη αυτή υπολογίζεται από την $F_{LA} = kD$, (όπου k η σταθερά ελατηρίου της ακίδας). Από το πείραμα αυτό προκύπτουν τρεις διαφορετικές περιοχές δύναμης, η στατική, η μεταβατική και η κινητική, οι οποίες και απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 2.2.1-10 Στο σχήμα αυτό φαίνονται οι τρεις περιοχές που αναπτύσσονται κατά την εκκίνηση και την διάρκεια της κίνησης όπως και το δυναμικό φράγμα που πρέπει να υπερνικηθεί προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα.

Προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα πρέπει να υπερνικηθεί το F_{THR} δηλαδή πρέπει να ασκηθεί μία δύναμη μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται προκειμένου να διατηρηθεί η κίνηση. Για την έναρξη της κίνησης, δηλαδή, απαιτείται να υπερβληθεί αρχικά η στατική τριβή F_s , η οποία είναι μεγαλύτερη από την τριβή ολίσθησης F_{KIN} που πρέπει να υπερνικηθεί για την διατήρηση της.

Αρχικά η γραμμή επαφής είναι κολλημένη και το μήκος και πλάτος της είναι σταθερά. Στη συνέχεια η γραμμή επαφής αρχίζει και παραμορφώνεται ενώ επίσης μεταβάλλονται και οι γωνίες επαφής. Στο σημείο που οι γωνίες επαφής εμφανίζουν την μέγιστη διαφορά τους, η στατική πρόσφυση φτάνει στην μέγιστη τιμή της, η οποία και σχηματίζει το όριο για την μετάβαση στην μεταβατική περιοχή. Στην μεταβατική περιοχή το μήκος επαφής μειώνεται. Μετά από αυτό πραγματοποιείται η μετάβαση στην κινητική περιοχή όπου όλα τα μεγέθη παραμένουν σταθερά

Στην έρευνα αυτή οι Butt et al. απλοποιούν τον όρο k καθώς το θέτουν ίσο με 1 ($k=1$), αγνοώντας έτσι τις αλλαγές σχήματος του περιγράμματος της σταγόνας και τις παραλλαγές της γωνίας επαφής κατά μήκος του περιγράμματος. Οι γωνίες επαφής στην στατική και στην κινητική περιοχή διαφέρουν σημαντικά, οπότε οι δυνάμεις συγκράτησης γίνονται:

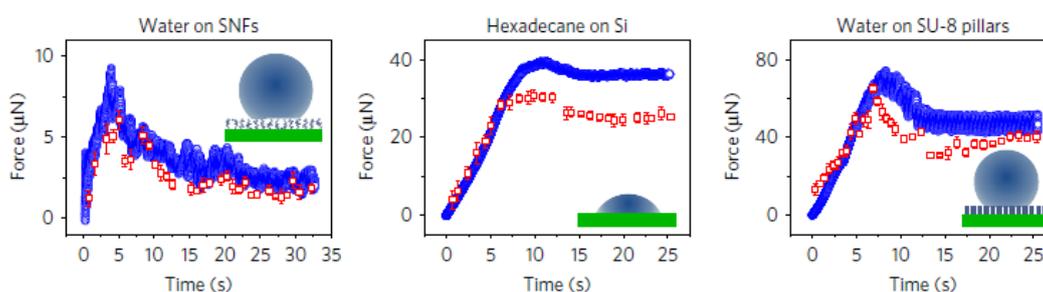
$$F_s = \gamma L_s (\cos \theta_s^{Rear} - \cos \theta_s^{Front})$$

$$F_{KIN} = \gamma L_{KIN} (\cos \theta_{KIN}^{Rear} - \cos \theta_{KIN}^{Front})$$

Οι πειραματικές μετρήσεις έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τους αναλυτικούς υπολογισμούς.

Οι Butt et al. αποδίδουν τις μικρές αποκλίσεις μεταξύ υπολογισμένων και μετρήσιμων πλευρικών δυνάμεων πρόσφυσης σε μικροσκοπικές στρεβλώσεις των τριφασικών γραμμών επαφής. Το τελευταίο μπορεί να υπολογιστεί μέσω του παράγοντα k . Πράγματι, ο συντελεστής k των μετρήσεων κυμαίνεται μεταξύ 0,25 και 4. Αξίζει να τονιστεί ότι ο παράγοντας k αλλάζει συνεχώς καθώς η σταγόνα περνάει από τη στατική στη κινητική περιοχή.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (μπλε χρώμα) καθώς και τα υπολογισμένα δεδομένα (κόκκινο χρώμα) για τα διάφορα είδη επιφανειών



Εικόνα 2.2.1 -11 Πειραματικά (μπλε χρώμα) και αναλυτικά αποτελέσματα (κόκκινο χρώμα) δυνάμεων κατά την κίνηση σταγόνας σε διαφορετικές επιφάνειες.

Παρατηρούμε πως οι μικρότερες δυνάμεις αναπτύσσονται στην περίπτωση της υπερυδρόφοβης SNFs επιφάνειας. Επίσης από την έρευνα αυτή διαπιστώνεται ότι η δύναμη συγκράτησης στην κινητική περιοχή δεν ξεπερνάει ποτέ την αντίστοιχη στην στατική περιοχή. Δηλαδή πάντα:

$$F_{THRD} \geq F_{KIN}$$

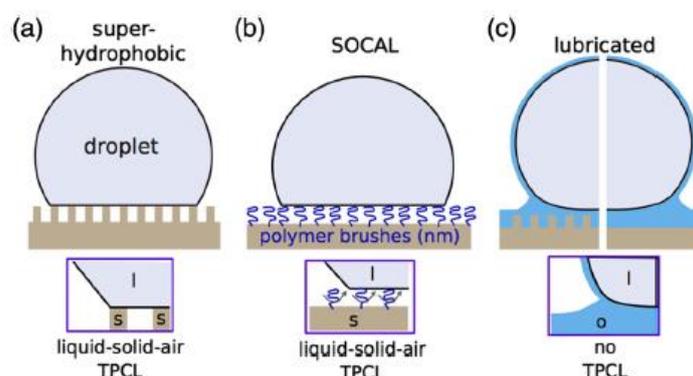
Η ισότητα όμως είναι δυνατή. Αυτό παρατηρείται στην περίπτωση επιφανειών με PDMS. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή η υστέρηση στην περίπτωση της στατικής περιοχής είναι σχεδόν ίδια με αυτή της κινητικής.

Βρήκαν επίσης ότι τα F_{KIN} και F_{THRD} είναι σχετικά σταθερά για Ca μέχρι 10^{-5} . Από κει και πέρα αυξάνονται με την αύξηση της ταχύτητας.

Η τριβή της σταγόνας κυριαρχείται από τη τριβή της γραμμής επαφής κυρίως, ενώ η διεπιφανειακή τριβή παίζει πολύ μικρό ρόλο, καθώς το είδος της κίνησης μπορεί να χαρακτηριστεί ως κύλιση.

Τον Ιούνιο του 2018 οι Dan Daniel et al. [75] δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία προσδιορίζονται οι δυνάμεις μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας σε τρεις τύπους υδρόφοβων επιφανειών. Οι τύποι επιφανειών που μελέτησαν είναι μικρο και νανο-δομημένες υπερυδρόφοβες επιφάνειες, επίπεδες επιφάνειες με προσαρμοσμένες αλυσίδες πολυμερών πάνω σε αυτές, και επιφάνειες εμποτισμένες με λιπαντικό. Οι ερευνητές μέτρησαν τις δυνάμεις που δρουν κατά την κίνηση σταγόνας σε διαφορετικές ταχύτητες που κυμαίνονταν μεταξύ των 0,01-1mm/s. Βρήκαν ότι οι δυνάμεις συγκράτησης είναι ανεξάρτητες της ταχύτητας στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες, αλλά εξαρτώνται μη γραμμικά με την ταχύτητα στις επίπεδες και στις

εμποτισμένες με λιπαντικό επιφάνειες. Συγκεκριμένα κάνουν αναφορά στα τρία διαφορετικά είδη υδρόφοβων επιφανειών και επισημαίνουν ότι στις υδρόφοβες επιφάνειες με μικρο και νανο δόμηση, διατηρείται ένα λεπτό στρώμα αέρα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της επιφάνειας επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, επισημαίνοντας επίσης ότι οι επιφάνειες στις οποίες είναι προσαρμοσμένες πολυμερικές αλυσίδες (SOCAL-slippery omniphobic covalently attached liquid) έχουν την ικανότητα να απωθούν εκτός του νερού και άλλα υγρά χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, ενώ, τέλος, αναφέρουν ότι οι επιφάνειες με λιπαντικό, είναι ικανές να απωθούν οποιοδήποτε υγρό, με την προϋπόθεση ότι το λιπαντικό είναι σταθερά συνδεδεμένο με την επιφάνεια.

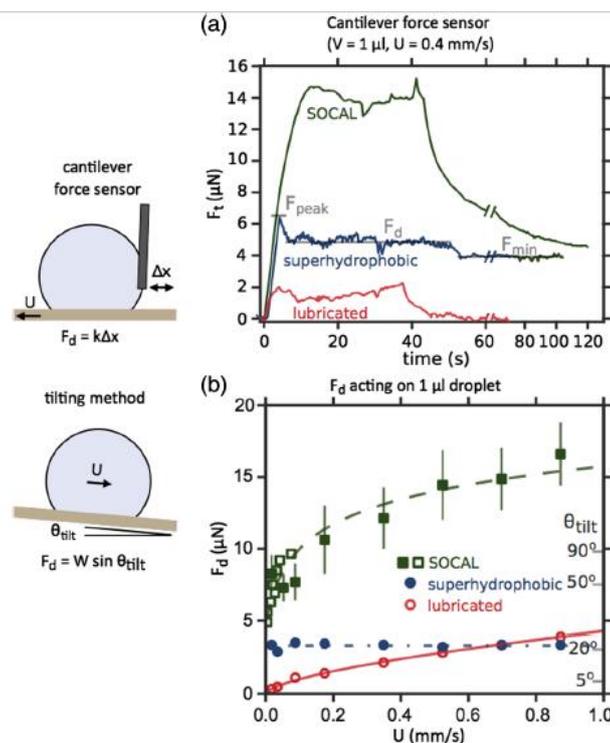


Εικόνα 2.2.1-13: Σχηματική απεικόνιση υδρόφοβων επιφανειών. a) Υπερυδρόφοβη επιφάνεια με μικρο και νανο-δόμηση, b) Επίπεδη επιφάνεια με προσαρμοσμένα πολυμερή-γνώστη και ως SOCAL, c) Δομημένη (αριστερά) και επίπεδη (δεξιά) επιφάνεια με λιπαντικό. Το λιπαντικό σχηματίζει κλοιό πάνω στην σταγόνα, γεγονός σύνηθες για χαμηλής επιφανειακής ενέργειας λιπαντικά και υψηλής επιφανειακής τάσης σταγόνες.

Προκειμένου να αποφευχθεί η ασάφεια στην ερμηνεία των μετρήσεων της γωνίας επαφής, οι Dan et al. μέτρησαν τη δύναμη συγκράτησης της σταγόνας, για σταγόνα που κινείται με ελεγχόμενη ταχύτητα U , απευθείας χρησιμοποιώντας ένα αισθητήρα μετατόπισης ακίδας. Η σταγόνα συνδέθηκε με μία τριχοειδή ακίδα και η δύναμη που επενεργούσε σε αυτή υπολογίστηκε από την εκτροπή της.

Τυπικά, απαιτούνται μεγαλύτερες δυνάμεις για να αρχίσει η κίνηση σε σχέση με αυτές που χρειάζονται για την διατήρησή της. Για τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες τύπου λωτού, η μέγιστη δύναμη που απαιτείται, για να γίνει η έναρξη της κίνησης, είναι 6,6 μN και η κορυφή της εμφανίζεται αρκετά διακριτά από τη δύναμη που διατηρεί την κίνηση, η οποία και είναι 5,0 μN . Αντίθετα, στις επιφάνειες με λιπαντικό και τις SOCAL, η μέγιστη δύναμη που απαιτείται για την έναρξη της κίνησης τείνει να εμφανίζεται ευρύτερη και λιγότερη καθορισμένη. Για μια επιφάνεια με λιπαντικό δεν εμφανίζονται pinning points κατά την κίνηση της γραμμής επαφής. Αντίθετα, για τις επιφάνειες SOCAL και Lotus effect, εμφανίστηκαν pinning points. Οι ερευνητές βρήκαν επίσης ότι για τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες με μικρο και νανο δομές, όπως επίσης και για τις SOCAL, απαιτείται μία ελάχιστη δύναμη των 4 και 5 μN αντίστοιχα για να διατηρηθεί η κίνηση, ενώ για αυτές που έχουν λιπαντικό, η δύναμη αυτή είναι μηδέν. Επιπλέον η δύναμη συγκράτησης είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα για τις υπερυδρόφοβες, ενώ εμφανίζει μια μη γραμμική συσχέτιση για τις SOCAL και για

αυτές με λιπαντικό. Για την επιβεβαίωση των ευρημάτων τους επανέλαβαν τις μετρήσεις τους σε κεκλιμένο επίπεδο.



Εικόνα 2.2.1-14: α) Χαρακτηριστικές καμπύλες δύναμης για μια σταγόνα νερού που κινείται στις τρεις επιφάνειες μετρούμενη με χρήση αισθητήρα δύναμης προβόλου. (β) Δύναμη F_d για σταγόνα νερού $1 \mu\text{l}$ κινούμενη με ταχύτητες $U = 0,01-1 \text{ mm/s}$ σε υπερυδροφοβή, SOCAL, και επιφάνειες με λιπαντικό. Ταχύτητα U των σταγόνων σε επιφάνεια με κλίση σε διαφορετικές γωνίες από $25^\circ -90^\circ$ στην ίδια SOCAL επιφάνεια οι οποίες υποβάλλονται σε διαφορετικές τιμές δύναμης $F_d = W \sin \theta_{\text{tilt}}$.

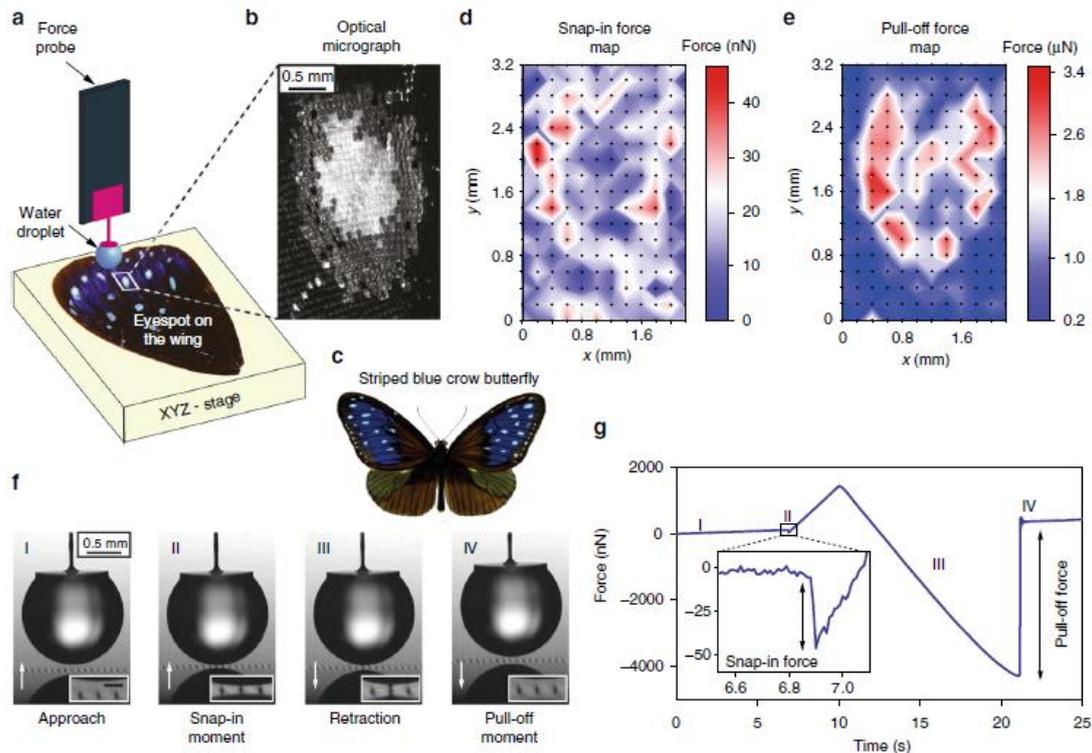
Οι Dan et al. χρησιμοποιώντας μικροσκοπία RCM παρατήρησαν την παραμόρφωση της γραμμής υποχώρησης και τον σχηματισμό τριχοειδών γεφυρών κατά την κίνηση της σταγόνας. Επίσης παρατήρησαν τον σχηματισμό μικροσταγόνων μετά την κατάρρευση των τριχοειδών γεφυρών, οι οποίες στη συνέχεια εξατμίστηκαν. Σε αντίθεση με την πίσω πλευρά υποχώρησης, η πλευρά πρόωσης της σταγόνας δεν παραμορφώνεται σημαντικά κατά την κίνησή της, και επομένως τα pinning effects εμφανίζονται κυρίως στην πλευρά υποχώρησης. Αναφέρουν επίσης ότι στις SOCAL επιφάνειες παρατηρείται μια επιμήκυνση της γραμμής επαφής κατά την κατεύθυνση της κίνησης, όπως και στις δομημένες υπερυδροφοβές, αλλά δεν εμφανίζεται παραμόρφωση της γραμμής υποχώρησης και pinning events.

Ο συνδυασμός των μικρο και νάνο δομημένων επιφανειών με τις SOCAL δίνει κάποια ενδιαφέροντα αποτελέσματα, καθώς αυτές οι συνδυασμένες επιφάνειες συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο από τις επίπεδες SOCAL. Συγκεκριμένα η δύναμη που απαιτείται για την κίνησή τους δεν εξαρτάται πλέον από την ταχύτητα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα φαινόμενα pinning-depinning σε μικροδομημένες επιφάνειες είναι εντελώς διαφορετικά από αυτά στις χημικά ανάλογες τους επίπεδες επιφάνειες.

Στην περίπτωση των επιφανειών που φέρουν λιπαντικό δεν εμφανίζονται pinning events και επομένως το σχήμα της σταγόνας παραμένει κυκλικό και δεν επιμηκώνεται. Η ύπαρξη του λιπαντικού παράγει μια υδροδυναμική ανυψωτική δύναμη και η σταγόνα ανυψώνεται πάνω από την επιφάνεια με ένα πάχος φιλμ που δίνεται από το νόμο Landau-Levich-Derjaguin, δηλαδή $h = RC_a^{2/3}$, όπου $C_a = \eta_o U / \gamma_{lo}$ ο τριχοειδής αριθμός, η_o είναι το ιξώδες του λιπαντικού ελαίου και γ_{lo} είναι η διεπιφανειακή τάση υγρού σταγονόνας-λιπαντικού. Το F_d κυριαρχείται από την ιξώδη διασπορά στο χείλος της βάσης της σταγόνας μεγέθους $l \sim RC_a^{1/3}$ και επομένως δίνεται από τη σχέση:

$$F_d \approx 2a\gamma_{lo}C_a^{2/3}$$

Οι Liimatainen et al. [57] προέβησαν στην χαρτογράφηση επιφανειών ως προς τις ιδιότητες διαβροχής τους, μέσω των δυνάμεων συγκράτησης της σταγόνας με τις επιφάνειες, μέγεθος που σχετίζεται με την διαβροχή. Συγκεκριμένα οι ερευνητές αναφέρουν ότι η μέτρηση της γωνίας επαφής που στηρίζεται στην παρατήρηση της γραμμής επαφής, είναι ανακριβής μέθοδος, ειδικά για την μέτρηση γωνιών άνω των 150° εξαιτίας των περιορισμών της ανάλυσης των οπτικών συστημάτων και των δυσκολιών μέτρησης σε καμπύλες επιφάνειες. Οι ιδιότητες διαβροχής χαρακτηρίζονται επίσης και από τις δυνάμεις τριβής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας, όπως για παράδειγμα, αντίσταση στην κίνηση και αντίσταση στην αποκόλληση της σταγόνας από την επιφάνεια. Ωστόσο τα σύγχρονα δυναμόμετρα δεν είναι ικανά να εντοπίσουν μεταβολές στην δύναμη συγκράτησης της σταγόνας κάτω του $1\mu\text{N}$. Για τον λόγο αυτό οι Liimatainen et al. χρησιμοποίησαν μια νέα μέθοδο που ονομάζεται μικροσκοπία σάρωσης πρόσδεσης σταγόνας (scanning droplet adhesion microscopy), τεχνική η οποία επιτρέπει την χαρτογράφηση της διαβροχής των επιφανειών στηριζόμενη σε υψηλής ακρίβειας δυνάμεις πίεσης. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την μελέτη των δυνάμεων διαβροχής ακόμη και σε καμπύλες βιολογικές επιφάνειες. Πιο συγκεκριμένα, μελέτησαν το φτερό της πεταλούδας *Euploea mulciber*, στο οποίο εμφανίζονται μπλε κηλίδες, οι οποίες ήταν και οι περιοχές ενδιαφέροντος. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2.2.1-15: Εικόνα από το paper των Liimatainen et al. όπου απεικονίζονται οι περιοχές διαφορετικής διαβροχής των φτερών της πεταλούδας.

Οι Mahe' et al. [58] τοποθέτησαν σταγόνες αλκανίων οι οποίες επέπλεαν σε νερό ώστε να έρχονται σε επαφή με μία επιφάνεια γυαλιού η οποία βρισκόταν από πάνω. Κατόπιν προκάλεσαν την κίνηση τους μέσω ροής διατμήσεως. Οι σταγόνες δεκανίου, οι οποίες δεν προσκολλούνταν στο γυαλί, απομακρύνθηκαν με τη μικρότερη ροή διάτμησης. Η κρίσιμη δύναμη F ορίστηκε ως

$$F = \mu \dot{\gamma}_c D^2$$

όπου μ είναι το ιξώδες του υγρού πεδίου ροής, $\dot{\gamma}_c$ είναι ο κρίσιμος ρυθμός διάτμησης, και D είναι η διάμετρος της σταγόνας. Η κρίσιμη δύναμη βρέθηκε ότι είναι ανάλογη με την ακτίνα R της περιοχής επαφής των σταγόνων.

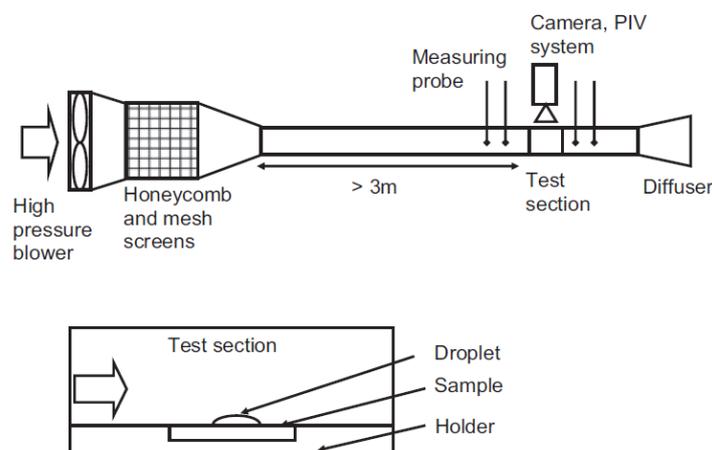
Συνεχίζουμε με την έρευνα των S. C. Fu et al. [60] στην οποία παρουσιάζεται η παραμόρφωση και αποκόλληση υγρών σταγόνων σε τρεις διαφορετικές στερεές επιφάνειες, σε μια πλήρως ανεπτυγμένη τυρβώδη ροή μέσα σε κανάλι. Δείχνουν ότι οι σταγόνες είτε συμπιέζονται, είτε επιμηκύνονται υπό την τυρβώδη ροή και έπειτα υπολογίζουν την δύναμη συγκράτησης της σταγόνας με την επιφάνεια.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι Mahe et al. (1988a) [58] παρατηρήσαν πειραματικά την απόσπαση διαφόρων σταγονιδίων αλκανίων υπό ροή Poiseuille. Διαπίστωσαν ότι η απόσπαση μπορεί να ερμηνευτεί με την έννοια σταθερής κλίσης τριχοειδούς αριθμού. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η δύναμη συγκράτησης στη περίπτωση μιας απλής διατμητικής ροής είναι ανάλογη προς $(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, οι Basu et al. (1997) πρότειναν ένα μοντέλο για την αποσύνδεση σταγονιδίων χωρίς διαβροχή και σταγόνων μερικής διαβροχής. Ο Gurta και ο Basu (2008) [59] έδωσαν μια καλύτερη απεικόνιση της παραμόρφωσης και

απόσπασης σταγονιδίων ελαίου σε μια απλή διατμητική ροή με τη βοήθεια της υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

Οι Fu et al. κατασκεύασαν αεροσήραγγα προκειμένου να αναπτυχθεί πλήρως τυρβώδης ροή και μελέτησαν την συμπεριφορά σταγόνας μη πτητικού υγρού σε τρεις διαφορετικές επιφάνειες. Επίσης εξετάστηκε η σχέση μεταξύ ταχύτητας, τριβής και αποκόλλησης της σταγόνας. Οι επιφάνειες που εξετάστηκαν είναι PMMA, γυαλί και ανοξείδωτος χάλυβας. Η σταγόνα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από 74% γλυκερόλη και 26% νερό. Σε αυτή την αναλογία το μίγμα έχει $1173,7 \text{ kg/m}^3$ πυκνότητα και $64,11 \text{ mN/m}$ επιφανειακή τάση.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποίησαν οι ερευνητές έγινε σε καθαρό χώρο και απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 2.2.1-16: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης των Fu, Leung και Chao.

Οι διαστάσεις της αεροσήραγγας είναι αυτές που προτείνονται από τον Dean (1978) προκειμένου να αναπτυχθεί δισδιάστατη τυρβώδης ροή. Η ταχύτητα της ροής μετρήθηκε μέσω συστήματος PIV (Particle Image Velocimetry). Η ταχύτητα στη μέση ροική γραμμή U_o υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\frac{U_o}{u_f} = \frac{1}{\kappa} \ln \left(\frac{hu_f}{2v} \right) + B + B_1$$

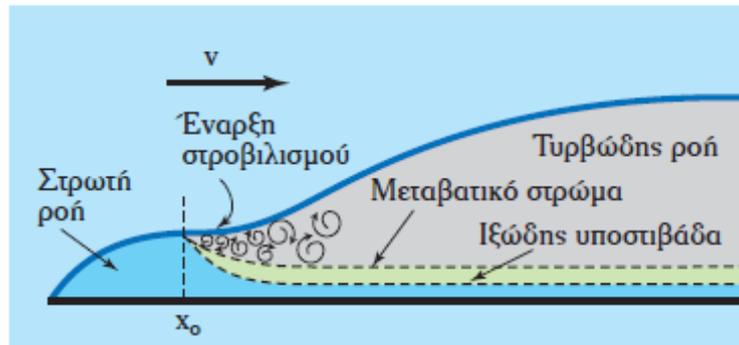
v το ιξώδες του αέρα, $B = 0,52$, $\kappa = 0,41$ σταθερές, ενώ $B_1 = 0,7$.

Ο Bond number δείχνει την σημασία των επιφανειακών δυνάμεων σε σχέση με τις δυνάμεις μάζας. Για μεγάλες σταγόνες, οι δύο τύποι δυνάμεων αλληλεπιδρούν με την ίδια βαρύτητα στο σώμα και η σταγόνα δεν μπορεί να θεωρηθεί σφαιρική.

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

όπου $\Delta \rho$ η διαφορά πυκνοτήτων μεταξύ της σταγόνας και του αέρα και d_p η διάμετρος της σταγόνας. Όπως αναφέρουν οι ερευνητές στη συγκεκριμένη εργασία, οι περισσότερες σταγόνες αποκολλώνται σε ταχύτητες 1m/s. Σε αυτές τις ταχύτητες

ακόμα και για μικρότερες σταγόνες, η ροή βρίσκεται έξω από την ιξώδη υποστιβάδα και η κατάσταση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως απλή shear flow.



Εικόνα 2.2.1-17: Απεικόνιση οριακού στρώματος

Στη συγκεκριμένη έρευνα οι Fu et al. κατέληξαν σε μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ του κρίσιμου μήκους l_c της σταγόνας πριν την αποκόλληση με την αρχική διάμετρο επαφής d_p .

$$l_c = C_1 d_p$$

ενώ τοποθετώντας στο ίδιο διάγραμμα τις ταχύτητες της ροής στις οποίες γίνεται η αποκόλληση της σταγόνας και την αρχική διάμετρο αυτής για κάθε περίπτωση, καταλήγουν σε μια μη γραμμική σχέση μεταξύ ελάχιστης ταχύτητας αέρα, που απαιτείται για την αποκόλληση, και αρχικής διαμέτρου της σταγόνας.

$$u_f = C_2 d_p^{-k_0}$$

Ο εκθέτης k_0 έχει τιμή κοντά στο 0,5 για όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, σύμφωνα με τα ευρήματα των ερευνητών.

Η αεροδυναμική δύναμη που δέχεται η σταγόνα θεωρείται από τους Fu et al. ότι είναι:

$$F_D = C_0 \tau_w A = C_0 \rho u_f A$$

όπου τ_w η διατμητική τάση της ροής και C_0 ο συντελεστής αεροδυναμικής αντίστασης που εξαρτάται από το σχήμα της επιφάνειας της σταγόνας που είναι κάθετο στην ροή.

Από το ισοζύγιο δυνάμεων και αντικαθιστώντας σε αυτό τις εμπειρικές σχέσεις $l_c = C_1 d_p$ και $u_f = C_2 d_p^{-k_0}$ καταλήγουν στο ότι η δύναμη συγκράτησης της σταγόνας είναι:

$$F_R = \rho C_0 C_1 C_2^2 \frac{\pi}{4} d_p^{2-k_0}$$

Σημειώνεται ότι τα C_1 και C_2 είναι ανεξάρτητα από το d_p , αλλά εξαρτώνται μόνο από την επιφάνεια. Επίσης καθώς το k_0 είναι περίπου 0.5, η προσκόλληση είναι ανάλογη του d_p (Hinds 1999) [76], οπότε είναι πιθανό το C_0 να είναι και αυτό ανεξάρτητο από το d_p . Προκειμένου να γίνει η σύγκριση μεταξύ του $C_1 C_2^2$ και του $(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$ δημιουργείται μια αναλογία

$$k' = \frac{C_1 C_2^2}{(\cos\theta_R - \cos\theta_A)}$$

Παρατηρούμε λοιπόν ότι το k' δεν είναι επηρεάζεται σημαντικά από το είδος της επιφάνειας των υλικών. Τελικά η δύναμη συγκράτησης γράφεται ως:

$$F_R = \rho C_0 k' (\cos\theta_R - \cos\theta_A) \frac{\pi}{4} d_p$$

Συγκρίνοντας την εξίσωση αυτή με την κλασική

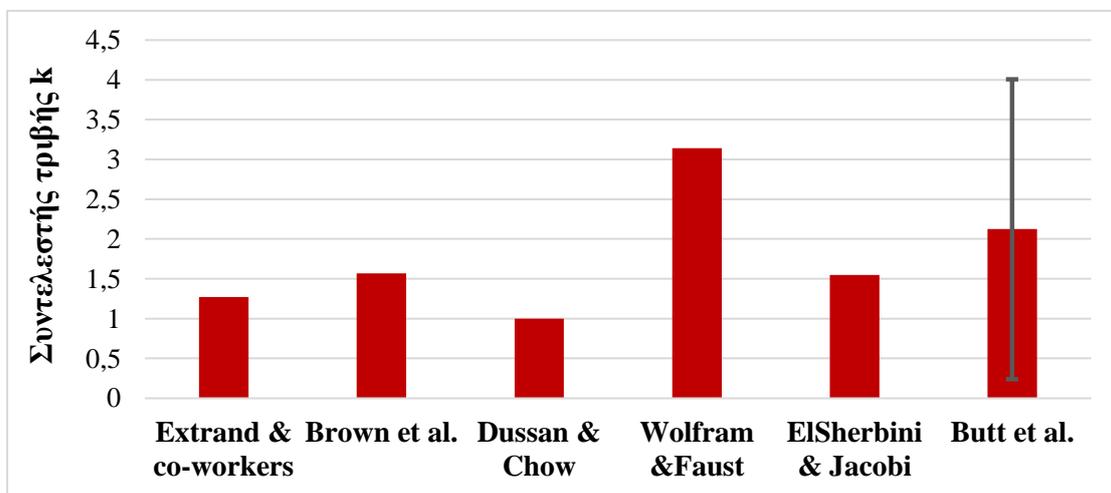
$$\frac{F_R}{\gamma L} = k(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$$

συμπεραίνουμε ότι η τελευταία απλοποιημένη μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο εάν το C_0 δεν επηρεάζεται από την επιφάνεια του υλικού. Ο συντελεστής αντίστασης κανονικά εξαρτάται μόνο από την ροή και το σχήμα της σταγόνας, ενώ το σχήμα δεν εξαρτάται μόνο από την ροή αλλά και από την διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ της επιφάνειας και σταγόνας. Ωστόσο σε πολλές περιπτώσεις η μεταβολή του συντελεστή αντίστασης με τον αριθμό Re , σε ένα συγκεκριμένο εύρος ενδιαφέροντος, μπορεί να είναι πολύ μικρή, οπότε ο συντελεστής αντίστασης θεωρείται πρακτικά σταθερός.

Το πρόβλημα της δύναμης που ασκείται σε ένα σταγονίδιο από μια διατμητική ροή είναι πολύ περίπλοκο και περιλαμβάνει το υδροδυναμικό πρόβλημα αλληλεπίδρασης ρευστού-ρευστού. Ο Dussan V (1987) [71] ερεύννησε το φαινόμενο ενός σταγονιδίου που απομακρύνεται από μια στερεή επιφάνεια λόγω διατμητικής ροής με χρήση της ασυμπτωτικής ανάλυσης. Ωστόσο, το αποτέλεσμα ήταν έγκυρο μόνο για πολύ μικρές γωνίες επαφής και πολύ μικρότερη γωνία υστέρησης. Οι Feng και Basaran (1994) [77] μελέτησαν την παραμόρφωση μιας φυσαλίδας με αυθαίρετους αριθμούς Reynolds. Οι εξισώσεις που διέπουν το φαινόμενο ήταν δύο διαστάσεων και επιλύθηκαν αριθμητικά με τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων Galerkin. Οι Li και Rozrikidis (1996) [78] μελέτησαν την παραμόρφωση τρισδιάστατης σταγόνας υπό απλή διατμητική ροή με ενιαία αναλογία ιξώδους και με σταθερές κυκλικές ή ελλειπτικές γραμμές επαφής. Αργότερα, οι Yon και Rozrikidis (1999) [79] επέκτειναν τη μελέτη σε διάφορες αναλογίες ιξώδους. Ο Δημητρακόπουλος (2007) [80] υπολόγισε αριθμητικά το μοτίβο παραμόρφωσης μιας τρισδιάστατης σταγόνας και ταυτοποίησε, για πρώτη φορά, τα τμήματα της γραμμής επαφής, όπου ξεκινά η γωνιακή υστέρηση, κάτι το οποίο θεωρούταν πως είναι τμήμα της γραμμής επαφής που αρχίζει την ολίσθηση. Όλες οι μελέτες που αναφέρθηκαν προηγουμένως θεωρούσαν μια προκαθορισμένη, σταθερή, κυκλική ή ελλειπτική γραμμή επαφής, και για τον λόγο αυτό μπορούσε να διερευνηθεί πως η παραμόρφωση επηρεάζει την επαφή. Επιπλέον, οι περισσότερες από τις μελέτες για το θέμα αυτό περιορίζονται είτε σε ένα θεωρητικό, είτε σε υπολογιστικό μοντέλο ενώ οι πειραματικές έρευνες είναι ελάχιστες στην βιβλιογραφία. Όπως ήδη αναφέρθηκε σημαντική συνεισφορά σε πειραματικά αποτελέσματα έδωσαν οι μελέτες των Mahe' et al. και Fu et al. Ο Mahe' με την ομάδα του μελέτησαν σταγόνες αλκανίων υπό διατμητική ροή νερού οι οποίες βρίσκονταν πάνω σε γυαλί, ενώ οι Fu et al. μελέτησαν κίνηση σταγόνων μίγματος νερού-γλυκερόλης πάνω σε επιφάνειες PMMA, γυαλιού και ανοξείδωτου χάλυβα υπό τυρβώδη ροή αέρα. Σημαντική έλλειψη στην βιβλιογραφία αποτελεί η μελέτη της επίδρασης της διαφορετικής τοπογραφίας επιφανειών του ίδιου υλικού στην δύναμη της τριβής υπό διατμητική ροή. Επίσης δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά η κίνηση σταγόνων διαφορετικού ιξώδους σε υπερυδροφικές επιφάνειες, όπως επίσης και η επίδραση της τοπογραφίας σε συνδυασμό με την αύξηση

του ιξώδους. Το κενό αυτό έρχεται να καλύψει η παρούσα διπλωματική εργασία με την μελέτη κίνησης σταγόνων διαφορετικού ιξώδους πάνω σε υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες υπό την επίδραση διατμητικής ροής. Προσδιορίζεται επίσης, η ελάχιστη δύναμη που απαιτείται προκειμένου να αρχίσει η κίνηση σταγόνων διαφορετικού ιξώδους πάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες που έχουν κατασκευαστεί μέσω κατεργασίας πλάσματος για διαφορετικούς χρόνους, οπότε εμφανίζουν και διαφορετική τοπογραφία. Η μελέτη, αυτή, κίνησης σταγόνων διαφορετικού ιξώδους σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία, μέσω εφαρμογής διατμητικής ροής δεν έχει ερευνηθεί μέχρι στιγμής. Επιπλέον γίνεται προσδιορισμός του συντελεστή k με έμμεσο τρόπο καθώς και η διερεύνηση του είδους της κίνησης ως προς την ολίσθηση ή την κύλιση. Η διάταξη που χρησιμοποιείται δίνει ρεαλιστικά αποτελέσματα για την κίνηση της σταγόνας καθώς αυτή είναι ελεύθερη να κινηθεί υπό την επίδραση επιφανειακής δύναμης. Οι διατάξεις κεκλιμένου επιπέδου που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως, μελετούν την κίνηση σταγόνας υπό την επίδραση δύναμης που ασκείται στο κέντρο μάζας της οπότε και δεν συμβάλει στην δημιουργία ροπής. Επίσης τέτοιου είδους διατάξεις έχουν σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση της σταγόνας κατά την έναρξη της κίνησης. Αντίθετα, οι επιφανειακές δυνάμεις που ασκούνται στην διάταξη διατμητικής ροής, που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, ασκούν ομοιόμορφη δύναμη στην σταγόνα η οποία κατά την έναρξη της κίνησής της διατηρεί τις στατικές γωνίες επαφής της.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι τιμές του συντελεστή k της δύναμης τριβής διαφέρουν πολύ από έρευνα σε έρευνα. Στο παρακάτω ραβδοδιάγραμμα παρουσιάζονται οι διαφορετικές τιμές του k που έχουν βρει διαφορετικοί ερευνητές για κυκλικό περίγραμμα, δηλαδή $\beta = 1$



Διάγραμμα 2.2.1-1 Τιμές του συντελεστή k ανά έρευνα

2.3.2 Κύλιση ή Ολίσθηση;

Μεγάλη συζήτηση στην μελέτη της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες αποτελεί το ερώτημα εάν αυτές ολισθαίνουν ή πραγματοποιούν συνδυασμό μεταφορικής και περιστροφικής κίνησης.

Σύμφωνα με τους Mahadevan και Pomeau στην περίπτωση σταγόνων μεγάλου ιξώδους και επιφανειών μη διαβροχής, οι σταγόνες κυλίνονται με μια ταχύτητα καθόδου η οποία προκύπτει από το ενεργειακό ισοζύγιο μεταξύ της ιξώδους διασπορά και της μείωσης του δυναμικού της βαρυτικής ενέργειας. Οι Richard και Qu'ér'e εξέτασαν πειραματικά το μοντέλο των Mahadevan και Pomeau και έδειξαν ότι για σταγόνες με ακτίνα μικρότερη από το τριχοειδές μήκος (capillary length), όσο μικρότερη είναι η σταγόνα τόσο γρηγορότερα κυλάει. Ωστόσο οι εξισώσεις που έδωσαν δεν μπορούν να εξηγήσουν ακριβώς αυτό το εύρημα. Οι ίδιοι έδειξαν επίσης ότι για σταγόνες με ακτίνα μεγαλύτερη του τριχοειδούς μήκους, η ταχύτητα καθόδου κατά την κίνηση σε μια κεκλιμένη επιφάνεια είναι ανεξάρτητη της ακτίνας

Επιπλέον, ο Mehran Abolghasemibizaki και οι συνεργάτες του [64] μελέτησαν την κίνηση σταγόνων μεγάλου ιξώδους σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες με μικρο και νάνο-τραχύτητα. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν μια σταγόνα υψηλού ιξώδους κινείται σε μια κεκλιμένη επιφάνεια με ιδιότητες μη διαβροχής, κυλάει με μια σταθερή ταχύτητα που καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ ιξώδους διασποράς και του μειούμενου ρυθμού του δυναμικού της βαρυτικής ενέργειας. Το μοντέλο των Mehran Abolghasemibizaki et al. προβλέπει την ταχύτητα καθόδου με καλή ακρίβεια μέχρι και για 45° κλίση. Συγκεκριμένα έδειξαν ότι η κίνηση μιας σταγόνας σε κεκλιμένη επιφάνεια, που δημιουργείται από το ίδιο της το βάρος, είναι συνδυασμός κύλισης και ολίσθησης και εξαρτάται τόσο από το ιξώδες της σταγόνας όσο και από τις ιδιότητες διαβροχής της επιφάνειας. Σταγόνες υγρών μεγάλου ιξώδους πραγματοποιούν μόνο κύλιση χωρίς ολίσθηση. Επίσης, εάν το υγρό διαβρέχει μερικώς την επιφάνεια, οι μεγαλύτερες σταγόνες κινούνται γρηγορότερα. (πράγμα που έρχεται σε αντίθεση για επιφάνειες που εμφανίζουν ιδιότητες μη διαβροχής).

Σύμφωνα με τον Olin και τους συνεργάτες του, μια σταγόνα που κινείται πάνω σε μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια συνήθως ολισθαίνει και δεν κυλιέται, άποψη η οποία έρχεται σε αντίθεση με τις παραπάνω μελέτες που υποστηρίζουν ότι η ολίσθηση και η κύλιση είναι συνήθως ταυτόχρονα παρούσες.

Οι Olin et al. χρησιμοποίησαν το ενεργειακό ισοζύγιο για μια σταγόνα ή οποία κινείται σε κεκλιμένη επιφάνεια.

Όπως είδαμε και παραπάνω, καθώς η σταγόνα κινείται σε επιφάνεια με κλίση β , ο ρυθμός διάχυσης της μηχανικής ενέργειας \dot{Q} , ο ρυθμός μεταβολής της δυναμικής ενέργειας \dot{W} και ο ρυθμός μεταβολής της κινητικής ενέργειας \dot{K} , έρχονται σε ισορροπία, οπότε:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \dot{K} = 0$$

όπου $W = -\rho V g s \sin \beta$ η δυναμική ενέργεια (s η μετατόπιση και β η κλίση της επιφάνειας). Για σταγόνα που δεν είναι απόλυτα σφαιρική, η κίνηση είναι κυρίως μεταφορική οπότε η κινητική ενέργεια είναι:

$$K = \frac{1}{2} \rho V \dot{s}^2$$

ενώ για σφαιρική σταγόνα, η εσωτερική ροή σε αυτή κινείται μαζί με το υπόλοιπο σώμα της σταγόνας οπότε πραγματοποιείται κύλιση με την κινητική ενέργεια είναι:

$$K = \frac{1}{2} \rho V \dot{s}^2 + \frac{1}{2} I \left(\frac{\dot{s}}{R} \right)^2$$

όπου I η ροπή αδράνειας και R η ακτίνα της σταγόνας, με θεώρηση κύλισης χωρίς ολίσθηση. Με την θεώρηση σφαιρικής σταγόνας, η αντικατάσταση της ροπής αδράνειας της σφαίρας, θα δώσει:

$$K = (7/10) \rho V \dot{s}^2$$

Για ολίσθηση μεγάλης σταγόνας από την $\dot{Q} + \dot{W} + \dot{K} = 0$ προκύπτει ότι

$$\ddot{s} = g \sin \beta - \frac{\dot{Q}}{\rho V \dot{s}}$$

όπου θεωρούμε την δύναμη τριβής $F = \frac{\dot{Q}}{\dot{s}}$.

Για κύλιση, η εξίσωση μετατρέπεται σε:

$$\ddot{s} = \frac{5}{7} \left(g \sin \beta - \frac{\dot{Q}}{\rho V \dot{s}} \right)$$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις μπορούν να συνδυαστούν σε μία καθολική για κύλιση και ολίσθηση:

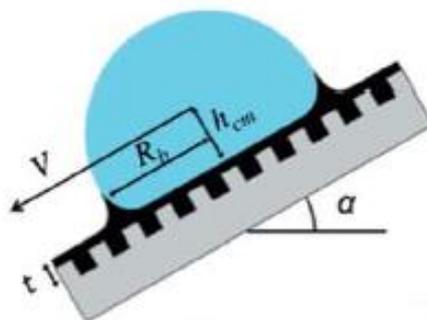
$$\frac{\ddot{s}}{gk} = \sin \beta - \frac{l_c^2 \dot{Q}}{\gamma V \dot{s}}$$

όπου το k παίρνει την τιμή $5/7$ για κύλιση και την τιμή 1 για ολίσθηση.

Σημαντική είναι επίσης η συνεισφορά του David Smith [36] και των συνεργατών του οι οποίοι, όπως είδαμε, μελέτησαν SLIP επιφάνειες και τις περιπτώσεις διαβροχής τους.

Εκτός της μελέτης των περιπτώσεων της διεπιφανειακής γραμμής, οι Smith et al. μελέτησαν το είδος της κίνησης μιας σταγόνας πάνω σε SLIP επιφάνειες ως προς το κριτήριο κύλισης-ολίσθησης. Συγκεκριμένα εξηγούν ότι, καθώς οι βαρυτικές δυνάμεις, που ασκούνται πάνω σε μια σταγόνα, ξεπερνούν τις δυνάμεις πρόσδεσης αυτής με την επιφάνεια, τότε η ταχύτητα που αποκτά η σταγόνα καθορίζει και το πόσο γρήγορα αυτή θα απομακρυνθεί από την επιφάνεια, κάτι που με τη σειρά του αντανακλά τις ιδιότητες διαβροχής της. Για μια σταγόνα δεδομένου όγκου Ω , η ταχύτητα θα εξαρτάται και από την πρόσδεση της γραμμής επαφής με την επιφάνεια καθώς και από το ιξώδες του λιπαντικού πάνω στο οποίο κυλάει. Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι η ταχύτητα αυξάνεται με την αύξηση της κλίσης της επιφάνειας πάνω στην οποία βρίσκονται οι σταγόνες, όπως και με την αύξηση του όγκου της σταγόνας, καθώς και τα δύο αυτά μεγέθη αυξάνουν την επίδραση των βαρυτικών δυνάμεων πάνω σε αυτή. Ωστόσο βρέθηκε επίσης, ότι η ταχύτητα μειώνεται με την αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού, όπως και το ποσοστό της προβαλλόμενης περιοχής της επιφάνειας που καταλαμβάνεται

από το στερεό (φ), καθώς η αύξηση αυτών των μεγεθών αυξάνει την αντίσταση στην κίνηση της σταγόνας.



Εικόνα 2.3.2-1 Σχηματική αναπαράσταση σταγόνας πάνω σε SLIP επιφάνεια και των χαρακτηριστικών μεγεθών που χρησιμοποιήθηκαν στις εξισώσεις των Smith et al.

Διερεύνησαν την περίπτωση κίνησης σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια εμποτισμένη με λιπαντικό στρώμα λαδιού. Εξετάζοντας τη διεπαφή λαδιού-νερού κάτω από τη σταγόνα, η διατμητική τάση, στην πλευρά του νερού, παίρνει την τιμή

$$\tau_w \sim \mu_w (V - V_i) / h_{cm}$$

ενώ από την πλευρά του λαδιού, παίρνει την τιμή $\tau_o \sim \mu_o V_i / h_{cm}$ όπου V_i είναι η ταχύτητα της διεπαφής λαδιού-νερού, h_{cm} είναι το ύψος του κέντρου της μάζας της σταγόνας πάνω από τη στερεά επιφάνεια και t είναι το πάχος του φιλμ που δημιουργεί το λάδι. Δεδομένου ότι το τ_w πρέπει να είναι ίσο με το τ_o στη διεπαφή λαδιού-νερού, θα ισχύει:

$$\frac{\mu_w (V - V_i)}{h_{cm}} = \frac{\mu_o V_i}{t}$$

Η αναδιάταξη αυτού δίνει:

$$\frac{V_i}{V} \sim \left(1 + \frac{\mu_o h_{cm}}{\mu_w t} \right)^{-1}$$

όπου t το πάχος του λιπαντικού στρώματος.

Όταν $\frac{\mu_o h_{cm}}{\mu_w t} \gg 1$, τότε $\frac{V_i}{V} \ll 1$, πράγμα που σημαίνει ότι η διεπιφάνεια λαδιού νερού κινείται με πολύ μικρή ταχύτητα σε σχέση με το κέντρο μάζας της σταγόνας. Αυτό συνεπάγεται ότι η σταγόνα κυλιέται πάνω στην επιφάνεια. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε από τους ερευνητές με την προσθήκη κόκκων καφέ στη σταγόνα και την παρακολούθησή της με κάμερα.

Το κριτήριο αυτό των Smith et al. μπορεί να επεκταθεί, με κατάλληλες τροποποιήσεις και για επιφάνειες χωρίς την προσθήκη λιπαντικής ουσίας.

B. Μέρος: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

3. Κατασκευή και χαρακτηρισμός δειγμάτων υπερυδρόφοβων επιφανειών

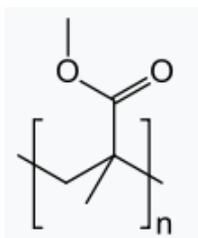
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις μεθόδους και τις διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να κατασκευαστούν οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες, αλλά και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου να εξαχθούν τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης έρευνας.

3.1 Υλικά

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πλακίδια PMMA, διαστάσεων 30 mm x 50 mm και πάχους 2 mm

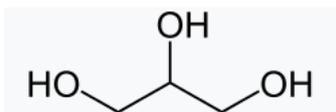
Το PMMA (πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)) είναι ένα έντονα διαφανές θερμοπλαστικό πολυμερές που παρασκευάζεται μέσω πολυμερισμού του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου. Λόγω της διαφάνειας, και της αντοχής του σε γρατζουνιές, το PMMA μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο ελαφριά εναλλακτική μορφή του γυαλιού. Κάποιες φορές ονομάζεται και ακρυλικό γυαλί. Ο πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) έχει σημείο υαλώδους μετάπτωσης $T_g \sim 119$ °C και πυκνότητα $1,18$ g/cm³.

Ο χημικός τύπος του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) είναι $(C_5O_2H_8)_n$ ενώ η δομή του φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 3.1-1 Συντακτικός τύπος του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)

Τα υγρά που χρησιμοποιήθηκαν, για την διεξαγωγή του πειράματος ήταν γλυκερίνη και απιονισμένο νερό. Η γλυκερίνη είναι μια απλή ένωση πολυόλης. Είναι ένα άχρωμο, άοσμο, και μη τοξικό παχύρευστο υγ ρίζα υδροξυλίου, ενώ το μεσαίο με ένα άτομο υδρογόνου και ένα υδροξύλιο, όπως περιγράφεται στο συντακτικό τύπο: HOCH₂-CHOH-CH₂OH. Η χημική δομή της γλυκερίνης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Έχει σημείο τήξης τους 17,8 °C, πυκνότητα $1,261$ g/cm³ και ιξώδες $1,412$ Pa · s. Οι ιδιότητες αυτές πρέπει να συγκριθούν με αυτές του νερού που έχει σημείο τήξης 0°C, πυκνότητα 1 g/cm³ και ιξώδες $0,001$ Pa · s. Παρατηρούμε ότι το ιξώδες του νερού είναι πολύ μικρότερο και αυτή η διαφορά δικαιολογεί. Η χημική της ονομασία είναι

προπανοτριόλη και αποτελείται από τρία άτομα άνθρακα όπου το πρώτο και το τελευταίο συνδέονται με δύο άτομα υδρογόνου και μια

ογεί την επιλογή των δύο υγρών.

Για τον χρωματισμό των σταγόνων νερού και γλυκερίνης χρησιμοποιήθηκε χρώμα ζαχαροπλαστικής σε ποσότητα που δεν επηρεάζει τις ιδιότητες του αρχικού υγρού.

3.2 Αντιδραστήρες πλάσματος και μορφολογικός χαρακτηρισμός των επιφανειών που επεξεργάστηκαν με πλάσμα

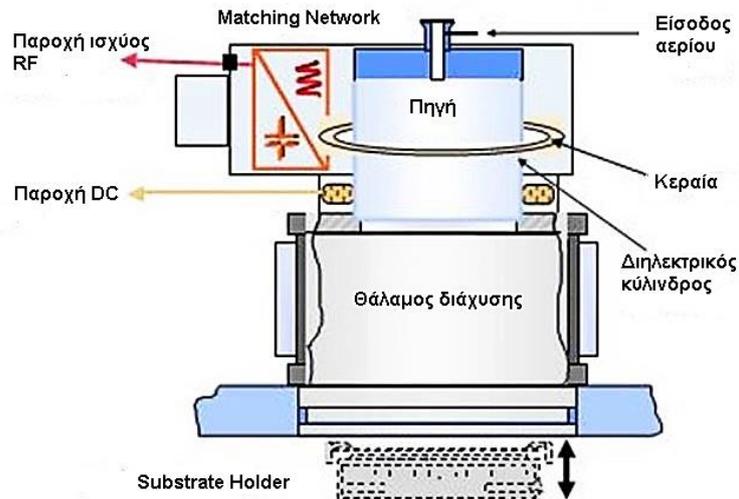
Στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP) που βρίσκονται στο Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ευρενητικού Κέντρου Φυσικών Επιστημών ‘Δημόκριτος’. Οι αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκαν για την διαδικασία της εγχάραξης, με πλάσμα O₂ προκειμένου να δημιουργηθεί νανο και μικρο τραχύτητα στις επιφάνειες, και για την διαδικασία της εναπόθεσης υμενίου φθοράνθρακα μέσω πλάσματος C₄F₈.

Ο αντιδραστήρας πλάσματος επαγωγικής σύζευξης διαθέτει ως αρχή λειτουργίας τη δημιουργία από επαγωγή ηλεκτρικού πεδίου, που κατευθύνει τα ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχυνόμενα παράγουν πλάσμα. Το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλείται από χρονικώς μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία, τα οποία με τη σειρά τους έχουν δημιουργηθεί από μεταβαλλόμενα ρεύματα ραδιοσυχνότητας (RF currents). Βασικές εφαρμογές βρίσκει σε διαδικασίες εγχάραξης και εναπόθεσης διαφόρων υλικών.

Πρόκειται για αντιδραστήρα σχετικά υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων, τάξης μεγέθους των 10¹⁰ - 10¹³ cm⁻³, μέσης ενέργεια 1-6 eV, που αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες πλάσματος ηλεκτρονίων περίπου μεταξύ 10.000 – 60.000 K. Η μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και συνεπώς ιόντων εξασφαλίζει ανισοτροπική εγχάραξη, καθώς η υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων αυξάνει την αναλογία ιόντων προς ουδέτερα άτομων που συμμετέχουν στη διαδικασία, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την κατευθυντικότητα στην εγχάραξη και τον έλεγχο της κρίσιμης διάστασης (Critical Dimension – CD). Επιπλέον, οι αντιδραστήρες τέτοιου είδους μπορούν να λειτουργήσουν σε χαμηλές πιέσεις, καθώς η σχετικά υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων επιτρέπει τη διατήρηση της ανισοτροπίας καθώς και των υψηλών ρυθμών εγχάραξης.

Πίνακας 3.2-1 Τιμές λειτουργίας του αντιδραστήρα πλάσματος

Μέγεθος	Όριο λειτουργίας
Ισχύς πλάσματος	≤2000
Τάση δυναμικού πόλωσης (V) – Ισχύς δυναμικού πόλωσης (W)	-20 έως -250 <100 με O ₂
Πίεση αερίου (mTorr)	0.2 – 100
Θερμοκρασία Ηλεκτροδίου (°C)	-100 μέχρι +50
Ροή O ₂ (sccm)	0-200
Ρυθμός εγχάραξης πολυμερών (μm/min)	0.2-2.5



Εικόνα 3.2-1 Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα πλάσματος

Ο αντιδραστήρας πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε είναι ο MET (Micromachining Etch Tool) της Alcatel ο οποίος βρίσκεται στο εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιείται κυρίως για τις διεργασίες εγχάραξης ή εναπόθεσης διαφόρων υλικών. Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, το σύστημα αποτελείται από έναν προθάλαμο, τον κύριο θάλαμο και διάφορες επιμέρους μονάδες που καθορίζουν τις συνθήκες λειτουργίας του. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει τη κεντρική μονάδα από την οποία ρυθμίζονται οι βασικές λειτουργίες του συστήματος (φόρτωση – εκφόρτωση δισκίου, δημιουργία κενού στον προθάλαμο, διοχέτευση νερού προς ψύξη της κεραίας), το σύστημα ρύθμισης δυναμικού (bias), ελέγχου πίεσης και ισχύος, όπως επίσης σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας και ροής αερίων, ένδειξης της πίεσης του προθαλάμου και του κυρίως θαλάμου καθώς και την μονάδα ενημέρωσης της κατάστασης των αντλιών του συστήματος.

Αναλυτικότερα, η ισχύς της γεννήτριας μπορεί να λάβει τιμές στην περιοχή 0-2.000 W, δημιουργούμενη από ρεύματα ραδιοσυχνότητας (RF currents). Μια επιχαλκωμένη κεραία τύπου Helicon μονής σπείρας, επιτρέπει τη διασύνδεση της γεννήτριας με την πηγή του πλάσματος. Η κεραία αυτή ψύχεται με νερό και καταλήγει σε αυτόματο δίκτυο ρυθμιζόμενης εμπέδησης που επιτρέπει την παραγωγή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, συχνότητας 13,56 MHz.

Το δυναμικό του υποστρώματος (substrate bias) ορίζεται επίσης από μια πηγή ραδιοσυχνότητας (RF 13,56 MHz) και λαμβάνει τιμές εντός της περιοχής -250 – 0 V. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια, κινούνται με μεγαλύτερες ταχύτητες σε σχέση με τα ιόντα και έτσι φορτίζουν αρνητικά την επιφάνεια του δείγματος, δημιουργώντας αρνητικό δυναμικό, το δυναμικό του υποστρώματος δεν λαμβάνει ποτέ τιμές μεγαλύτερες των -10V(δηλαδή δεν γίνεται ποτέ θετικό). Η συνεχόμενη παραγωγή ηλεκτρονίων μειώνει το δυναμικό, ενώ παράλληλα δημιουργεί σταδιακά στην επιφάνεια ηλεκτρικό πεδίο που απωθεί την έλευση περισσότερων ηλεκτρονίων, έλκοντας ταυτόχρονα τα θετικά φορτισμένα ιόντα. Η εξισορρόπηση της ροής των ηλεκτρονίων από τη ροή των ιόντων, σταματάει την αύξηση της τιμής του δυναμικού,

το οποίο λαμβάνει μια αρνητική τάση πόλωσης (DC bias), με αποτέλεσμα το δυναμικό πλάσματος να είναι περίπου ίση με -20 V.

Η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να λάβει τιμές από -150°C έως +50°C και ρυθμίζεται με τη βοήθεια υγρού άζωτου, το οποίο αναλαμβάνει την ψύξη του, ή μέσω θερμαντικών αντιστάσεων που το θερμαίνουν. Η πίεση καθορίζεται από τον έλεγχο μιας βαλβίδας, εντός του θαλάμου σε ένα εύρος 5-100 mTorr.

Κατά την εκκίνηση μιας τυπικής διεργασίας εγχάραξης ή εναπόθεσης στον αντιδραστήρα ICP, τα δείγματα τοποθετούνται αρχικά εντός του προθαλάμου. Συγκεκριμένα, εναποτίθενται πάνω σε ειδικό βραχίονα, κατάλληλα σχεδιασμένο ώστε να δέχεται δισκία διαμέτρου 4'', ο οποίος θα αναλάβει στη συνέχεια τη μεταφορά τους προς τον κυρίως θάλαμο. Πριν τη μεταφορά των δειγμάτων στον κυρίως θάλαμο, είναι απαραίτητη η δημιουργία κενού εντός του προθαλάμου, το οποίο επιτυγχάνεται με τη λειτουργία δύο αντλιών, μιας μηχανικής η οποία ξεκινάει την άντληση πρώτη, και μιας τυρβομοριακής, η οποία λειτουργεί στη συνέχεια, ενισχυτικά μαζί τη μηχανική, έως ότου η πίεση να κατέβει σε τιμές μικρότερες είτε ίσες των 10^{-4} mbar.

Το δισκίο καταλήγει στον κυρίως θάλαμο, όπου και θα πραγματοποιηθεί η κατεργασία με πλάσμα. Ο βραχίονας το εναποθέτει σε κατάλληλο υποδοχέα υποστρώματος (substrate holder) στο κάτω μέρος του θαλάμου, και μετά την αποχώρησή του προς τον προθάλαμο, το υπόστρωμα σταθεροποιείται μηχανικά. Το υπόστρωμα θερμαίνεται μέσω αντιστάσεων και ψύχεται με υγρό άζωτο, ενώ προς περαιτέρω εξασφάλιση της επιθυμητής θερμοκρασίας, εισάγεται ήλιο υπό πίεση, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ του υποστρώματος και της ψυχρής υποδοχής του. Να σημειωθεί πως για τη λειτουργία των ηλεκτρικών εξαρτημάτων του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται αέριο άζωτο και πεπιεσμένος αέρας. Έτσι λοιπόν, μετά την ασφάλιση του δισκίου και την επιβεβαίωση ότι έχουν ρυθμιστεί σωστά όλες οι απαιτούμενες συνθήκες (ισχύς κεραίας και δυναμικού, πίεση και θερμοκρασία), το υπόστρωμα μετακινείται σε υψηλότερη θέση, έτσι ώστε το δισκίο να βρίσκεται πιο κοντά στην πηγή πλάσματος.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η κατεργασία με πλάσμα εντός του θαλάμου, είναι απαραίτητη η εξασφάλιση ορισμένων συνθηκών. Οι συνθήκες κενού αντιστοιχούν σε τιμές πίεσης μικρότερες ή ίσες των 10^{-6} mbar για την πραγματοποίηση διεργασιών χωρίς προσμίξεις, χωρίς τροφοδοσία αερίου. Για το λόγο αυτό, λειτουργούν ταυτόχρονα δύο αντλίες, μία μηχανική και μια τυρβομοριακή. Στο θάλαμο μπορούν να εισαχθούν από ένα έως και τέσσερα αέρια, με την επιθυμητή σειρά και διάρκεια, και με ροή ρυθμιζόμενη από την κεντρική μονάδα του αντιδραστήρα. Η πηγή πλάσματος βρίσκεται στο άνω μέρος του θαλάμου και τα αέρια διαχέονται εντός αυτού, ενώ η ανοδίσωση του εσωτερικού του, εξασφαλίζει την προστασία του από τυχόν διαβρωτικά αέρια, αλλά και την προστασία της καθαρότητας των διεργασιών. Οι εκτιμώμενες πυκνότητες ρεύματος ιόντων/ηλεκτρονίων στο δείγμα είναι της τάξεως των 0,5-2 mA/cm². Στη διατήρηση αυτών των υψηλών τιμών πυκνοτήτων, συμβάλλουν δύο πολυπολικά συστήματα ραβδόμορφων μαγνητών σε διάταξη NS-SN, τοποθετημένα εκατέρωθεν του θαλάμου, τα οποία αποτρέπουν την απώλεια ηλεκτρονίων στα τοιχώματά του, εξαναγκάζοντάς τα να κατευθυνθούν προς τον κύριο όγκο του πλάσματος, όπου και ανατροφοδοτούν το παραγόμενο πλάσμα.

Οι αντιδραστήρες υψηλής πυκνότητας επιτρέπουν στο υπόστρωμα του δισκίου να τροφοδοτείται με διαφορετική ισχύ από αυτή της πηγής γεγονός που προκαλεί σημαντική αποσύζευξη μεταξύ της ιοντικής ενέργειας και της συγκέντρωσης των ιόντων (που προκαλείται κυρίως από την ισχύ της επαγωγικής πηγής). Έτσι καθώς η ισχύς της πηγής μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, ο αριθμός των σωματιδίων που προκαλούν την εγχάραξη μπορεί να αυξηθεί χωρίς να χρειάζεται να αυξήσουμε την τάση του υποστρώματος. Το αποτέλεσμα είναι ότι ένας αντιδραστήρας υψηλής πυκνότητας μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες πυκνότητες και σε χαμηλότερες πιέσεις από τα συμβατικά εργαλεία πλάσματος.



Εικόνα 3.2-2 Φωτογραφίες του αντιδραστήρα πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή υπερυδροφобων επιφανειών

3.3 Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής

Για την μέτρηση των γωνιών επαφής των επιφανειών με γλυκερίνη και νερό, χρησιμοποιήθηκε το GBX Digidrop Contact Angle Measurement System του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Ο τρόπος λειτουργίας του συστήματος αυτού είναι ο ακόλουθος: Το σύστημα εναποθέτει σταγόνες στις επιφάνειες μέσω μιας μικρομετρικής σύριγγας η οποία ελέγχεται από έναν σερβοκινητήρα, ρυθμιζόμενο μέσω κατάλληλου λογισμικού. Μία CCD κάμερα καταγράφει την επιφάνεια του δείγματος και την άκρη της σύριγγας και έτσι φαίνεται η διεπαφή υγρού στερεού. Η εικόνα στέλνεται σε υπολογιστή και έτσι μέσω κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος, μετράται η γωνία επαφής και από τις δύο πλευρές της σταγόνας και καθορίζεται η περίμετρος και το σχήμα της. Επίσης το σύστημα έχει την δυνατότητα και δυναμικής μετρήσεως, δηλαδή της μέτρησης της γωνίας υστέρησης. Για την μέτρηση αυτή, αρχικά εναποτίθεται σταγόνα συγκεκριμένου όγκου η οποία αυξάνεται μέσω περαιτέρω έγχυσης υγρού. Το σύστημα μετράει τη γωνία επαφής οπότε εξάγεται η γωνία πρόωσης (advancing). Στη συνέχεια γίνεται εισρόφηση της σταγόνας, μέσω της σύριγγας, μειώνοντας έτσι τον όγκο της. Το σύστημα συνεχίζει και καταγράφει την γωνία επαφής, οπότε και εξάγεται η γωνία υποχώρησης (receding). Η αφαίρεση των δύο αυτών γωνιών οδηγεί στην εξαγωγή της γωνίας υστέρησης. Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τα χαρακτηριστικά στοιχεία του οργάνου μέτρησης.



Εικόνα 3.3-1: Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής

Πίνακας 3.3-1: Τιμές λειτουργίας του οργάνου μέτρησης της γωνίας επαφής

Εύρος Μετρήσεων	0-180°
Ακρίβεια	±0,5°
Διακριτικότητα	0,1°
Όγκος σταγόνας	≥ 0,5° μL
Χωρητικότητα σύριγγας	1 mL

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής έγιναν με όγκο σταγόνων, νερού και γλυκερίνης, 5μL, 10μL και 20μL. Εκτός από την στατική γωνία επαφής και την γωνία υστέρησης, μετρήθηκε και η γωνία ολίσθησης (sliding angle) της σταγόνας σε βάση που η κλίση της ρυθμίζεται από γωνιόμετρο (Thorlabs).

3.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Για τον έλεγχο της μορφολογίας και της τοπογραφίας των επιφανειών που κατεργάστηκαν με πλάσμα, έγινε η παρατήρησή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που παράγει εικόνες του υπό μελέτη δείγματος, πραγματοποιώντας σάρωση της επιφάνειας του μέσω εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα στο δείγμα, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται διάφορων ειδών ηλεκτρόνια τα οποία με τη σειρά τους αποτελούν το σήμα που περιέχει πληροφορίες για την μορφολογία και τη σύνθεση της επιφάνειας του δείγματος. Τα δείγματα μπορούν να παρατηρηθούν σε υψηλό κενό ή σε συνθήκες χαμηλού κενού, μεταβαλλόμενης πίεσης και σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ενώ η διακριτική του ικανότητα μπορεί να ξεπερνάει το 1nm.

Τα σήματα που χρησιμοποιούνται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την παραγωγή μιας εικόνας προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις της δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα σε διάφορα βάθη εντός του δείγματος. Διάφοροι τύποι σημάτων παράγονται τα οποία προκύπτουν από τα:

α) Δευτερογενή ηλεκτρόνια, ενέργειας μικρότερης των 50 eV, που προέρχονται από στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος και εκπέμπουν χαμηλής ενέργειας ακτινοβολία που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα (καθοδοφωταύγεια).

β) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, υψηλότερης ενέργειας προερχόμενα από μεγαλύτερα βάθη μέσα στο δείγμα και τα οποία μπορεί να έχουν, ενδεχομένως, υποστεί σκέδαση Rutherford από τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος. Η ανάλυση των εικόνων που προκύπτουν από τα οπισθοσκεδαζόμενα είναι μικρότερη από αυτές που προκύπτουν από τα δευτερογενή. Ωστόσο, τα οπισθοσκεδαζόμενα χρησιμοποιούνται συχνά μαζί με τα φάσματα που προκύπτουν από τις χαρακτηριστικές ακτίνες X, επειδή η ένταση του σήματος τους συνδέεται στενά με τον ατομικό αριθμό (Z) του δείγματος. Έτσι μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη κατανομή διαφόρων στοιχείων στο δείγμα.

γ) Ηλεκτρόνια Auger ή ακτινοβολία X, προερχόμενα από ακόμη μεγαλύτερα βάθη (εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων) του δείγματος, λόγω του μικρού βαθμού απορρόφησής τους.

Σε ένα τυπικό SEM, μια δέσμη ηλεκτρονίων εκπέμπεται θερμοϊονικά από ένα κανόνι ηλεκτρονίων εξοπλισμένο με μία κάθοδο από νήμα βολφραμίου. Το βολφράμιο χρησιμοποιείται σε θερμοϊονικά κανόνια ηλεκτρονίων επειδή έχει υψηλό σημείο τήξης και χαμηλότερη τάση ατμών από άλλα μέταλλα, επιτρέποντάς του έτσι να θερμανθεί ηλεκτρικά εκπέμποντας ηλεκτρόνια.

Η δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας κυμαινόμενη από 0,2 keV έως 40 keV, εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών σε ένα σημείο διαμέτρου περίπου 0,4 nm έως 5 nm. Η δέσμη διέρχεται μέσω πηνίων σάρωσης, στον τελικό φακό, που εκτρέπουν τη δέσμη στους άξονες x και y έτσι ώστε να γίνει η ανίχνευσή της. Σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων, η κηλίδα της οθόνης CRT, με την οποία είναι συνδεδεμένο το μικροσκόπιο, σαρώνει την οθόνη και αποδίδει φωτεινότητα ανάλογη εκείνης που προέρχεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η σάρωση γίνεται ανά γραμμή αποτελούμενο από ένα σύστημα οριζόντιων γραμμών κι έτσι, η ποσότητα της ακτινοβολίας από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, απεικονίζεται ως οπτική εικόνα στην οθόνη CRT. Είναι δυνατόν, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους ανιχνευτές και την ίδια αρχή συγχρονισμού σάρωσης της ηλεκτρονικής δέσμης και της οθόνης CRT, να λάβουμε εικόνες που αντιστοιχούν σε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ή ακτίνες X.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Το μικροσκόπιο αυτό είναι το JEOL JSM-7401F FEG SEM, με διακριτική ικανότητα από σημείο σε σημείο κάτω από 1nm, τάση δέσμης 1-2 kV και ρεύμα δέσμης 2-10 μΑ.

Προκειμένου να παρατηρηθούν τα δείγματα στο SEM, επιμεταλλώνονται με ένα στρώμα λευκόχρυσου ώστε να μη φορτίζεται η επιφάνεια τους από τα ηλεκτρόνια του μικροσκοπίου που προσπίπτουν σε αυτή. Η επιμετάλλωση με ιοντοβολή (sputtering) πραγματοποιείται μέσα σε μια διάταξη πλάσματος. Το πάχος της επιμετάλλωσης είναι περίπου 10 nm, και επιτυγχάνεται μετά από επιμετάλλωση διάρκειας 2 min.



Εικόνα 2.3-7 Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (SEM) JEOL JSM-7401F FEG του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”

3.5 Αεροδυναμική σήραγγα

Η διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκε σε αεροδυναμική σήραγγα του εργαστηρίου Μηχανικής Ρευστών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η αεροδυναμική σήραγγα είναι το εργαλείο που χρησιμοποιείται από τους ερευνητές για την μελέτη της ροής αέρα καθώς αλληλεπιδρά με στερεά και υγρά σώματα. Σκοπός της είναι η παραγωγή ρεύματος αέρα ελεγχόμενων ιδιοτήτων (ταχύτητα, επίπεδο τύρβης). Η σήραγγα που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς του πειράματος είναι τύπου ανοιχτού κυκλώματος, υποηχητική - χαμηλής ταχύτητας και συνεχούς λειτουργίας. Η κίνηση του αέρα γίνεται μέσω ενός φυσητήρα αξονικού τύπου, ενώ μέσω της ρύθμισης των στροφών του (με τη χρήση ενός ρυθμιστή που διαθέτει στρόφαλο) επιτυγχάνεται η ρύθμιση της ταχύτητας της ροής. Το εύρος των ταχυτήτων που μπορεί να επιτύχει η σήραγγα κυμαίνεται μεταξύ 3 m/sec και 20 m/sec (σαφώς πολύ χαμηλότερα από την ταχύτητα του ήχου σε φυσιολογικές συνθήκες). Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της αεροσήραγγας.

Πίνακας 3.5-1 Χαρακτηριστικά της αεροδυναμικής σήραγγας που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα.

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Τύπος	VM 60.10.28 ^ο
Μέγιστες στροφές (RPM)	2910
Ισχύς κινητήρα (HP)	7,5
Ωφέλιμη ολική πίεση (kg/m ²)	70

Η διάταξη της σήραγγας φαίνεται στο σχήμα 3.5-1. Παρατηρούμε ότι η μορφή της παρουσιάζει ένα αποκλίνον τμήμα, το οποίο καταλήγει σε ένα τμήμα εφησυχασμού ενώ τέλος υπάρχει ένα συγκλίνον τμήμα. Αυτή η διάταξη, σε συνδυασμό με ειδικά τοποθετημένα πλέγματα μειώνουν τις δίνες και το επίπεδο τύρβης της ροής. Επίσης υπάρχουν τοποθετημένα και ειδικά φίλτρα τα οποία απομακρύνουν σωματίδια από τη ροή.



Εικόνα 3.5-1 Φωτογραφία της αεροσήραγγας που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα

Το τμήμα που γίνονται οι δοκιμές (εικόνα 3.5-1), είναι ορθογωνικής διατομής, διαστάσεων $L \times D \times H = 150\text{cm} \times 42\text{cm} \times 22.5\text{cm}$, μήκος, πλάτος και ύψος αντίστοιχα. Το υλικό κατασκευής του τμήματος δοκιμών είναι διαφανές plexiglass, το οποίο επιτρέπει την είσοδο των δειγμάτων, την τοποθέτηση των σταγόνων και το όργανο καταγραφής της πίεσης. Η οροφή του plexiglass είναι αποσπώμενη (καπάκι), ώστε να είναι εφικτή η παρέμβαση.

Δοκίμιο ανάποδου σκαλοπατιού

Το μοντέλο του ανάποδου σκαλοπατιού (backward facing step, bfs) που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία (σχήμα 3.5-2) τοποθετήθηκε στην αρχή του τμήματος δοκιμών της αεροσήραγγας, ενώ ο άξονας συμμετρίας του έχει κατεύθυνση παράλληλη στην ροή. Το πίσω μέρος του δοκιμίου έχει μεγάλη καμπυλότητα, για να αποφευχθούν ανωμαλίες στη ροή. Η διατομή του μπροστινού μέρους του σκαλοπατιού (διατομή απότομης διερεύνησης) έχει διαστάσεις $D \times H = 420\text{mm} \times 41\text{mm}$, πλάτος επί ύψος αντίστοιχα, ενώ το συνολικό μήκος του δοκιμίου (κατά την αξονική κατεύθυνση) έχει μήκος 42 mm.

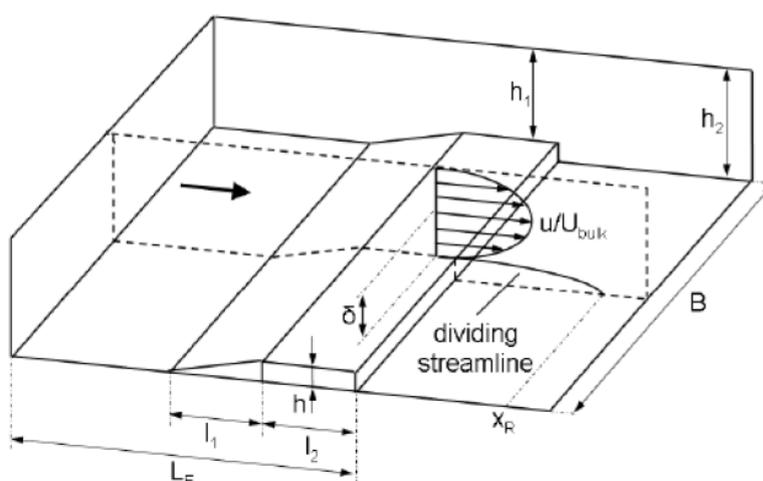
Αρχικά θα οριστούν ορισμένα χαρακτηριστικά της διάταξης του ανάποδου σκαλοπατιού. Ως λόγος ασυμμετρίας Aspect Ratio (AR) ορίζουμε το πλάτος του σκαλοπατιού (B) ως προς το ύψος του (h), (βλέπε σχήμα 3.5-2), ως λόγο διεύρυνσης Expansion Ratio (ER) ορίζουμε το λόγο του ύψους της αεροσήραγγας πριν το σκαλοπάτι προς το ύψος μετά, ως Re_h τον αριθμό Re που περιλαμβάνει την ταχύτητα

της ροής και το ύψος του βήματος. Συνεπώς έχοντας τις τιμές, μπορούμε να προσδιορίσουμε τα μεγέθη AR και ER. Συγκεκριμένα τα μεγέθη παίρνουν τις τιμές:

$$ER = \frac{h_2}{h_1} = 1,22$$

$$AR = \frac{B}{h} = 10,2$$

όπου h , είναι το ύψος του βήματος h_2 το ύψος της σήραγγας, $h_1 = h_2 - h$ σε εκείνο το σημείο, ενώ B είναι το πλάτος του δοκιμίου του step. Το AR είναι μεγαλύτερο του 10, ένα όριο που μας εγγυάται δισδιάστατη ροή, τουλάχιστον κοντά στον άξονα του step.

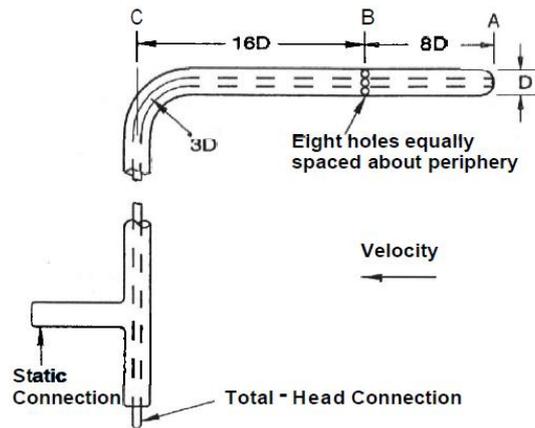


Εικόνα 3.5-2 Αναπαράσταση του δοκιμίου ανάποδου σκαλοπατιού

3.6 Σύστημα μέτρησης πίεσης μέσα στην αεροσήραγγα

Προκειμένου να μετρηθεί η πίεση στο εσωτερικό της αεροσήραγγας και κατά συνέπεια η ελάχιστη πίεση στην οποία αρχίζουν οι σταγόνες να κινούνται σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία, προσαρμόστηκε σε αυτήν, ένα σύστημα μέτρησης πίεσης το οποίο αποτελείται από έναν σωλήνα Pitot, από το διαφορικό μανόμετρο που προσαρμόστηκε σε αυτό, καθώς και από έναν αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα για την επεξεργασία του σήματος.

Η πιο συνηθισμένη συσκευή για τον προσδιορισμό της ολικής και της στατικής πίεσης μιας ροής αέρα είναι ο σωλήνας pitot-static. Ο σωλήνας pitot-static δίνει πληροφορίες τόσο για την ολική όσο και για την στατική πίεση μιας ροής στην διεύθυνση της οποίας και βρίσκεται. Μπορεί να προσαρμοστεί σε έναν αγωγό όπως και ο πιεζομετρικός σωλήνας. Διαφέρει όμως από αυτόν στην απόληξή του εντός του αγωγού. Προσαρμόζεται έτσι ώστε το κάτω του άκρο, το οποίο σχηματίζει γωνία, να βρίσκεται βυθισμένο στο ρευστό και η διατομή του να είναι κάθετη στη ροή. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένας τυπικός σωλήνας pitot:



Εικόνα 3.6-8: Αναπαράσταση σωλήνα pitot

Η οπή στο σημείο A του σχήματος ανιχνεύει την συνολική πίεση $p + \frac{1}{2}\rho V^2$, ενώ η οπή στο σημείο B, την στατική πίεση p . Εάν οι πιέσεις από τις δύο οπές είναι συνδεδεμένες σε ένα μανόμετρο ή μετατροπέα πίεσης, η διαφορά πίεσης θα είναι περίπου ίση με $\frac{1}{2}\rho V^2$, από την οποία μπορεί να υπολογιστεί η ταχύτητα, με την προϋπόθεση ότι είναι γνωστή η πυκνότητα. Η πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της καταστατικής εξίσωσης με βάση τη μέτρηση της θερμοκρασίας και τη μέτρηση της στατικής πίεσης.

Η πίεση που μετράται στις "στατικές" οπές διαφέρει από τη στατική πίεση της ροής του αέρα λόγω επίδρασης της γεωμετρίας. Η επίδραση αυτή, οφείλεται σε ένα γενικό φαινόμενο ροής όταν αυτή πλησιάζει ένα αξονοσυμμετρικό σώμα στην κορυφή του άξονα συμμετρίας του. Η μύτη του σωλήνα έχει μια περιοχή στην ανάντη επιφάνεια, όπου η ροή διαχωρίζεται, και η πίεση είναι μεγαλύτερη από την πίεση της υπόλοιπης ροής. Αυτό το σημείο ονομάζεται σημείο ανακοπής.

Στο σημείο ανακοπής (σημείο A στην εικόνα 3.6-23), η πίεση ισούται με τη συνολική πίεση του ρεύματος. Η ροή επιταχύνεται από το σημείο ανακοπής γύρω από την καμπύλη επιφάνεια της γεωμετρίας. Η ελάχιστη πίεση επιτυγχάνεται σε κάποιο σημείο της καμπύλης επιφάνειας και αρχίζει να "ανακτάται" κατά μήκος της και παράλληλα προς την κατεύθυνση της ροής. Αν ο ανιχνευτής ήταν απεριόριστα μακρύς και ευθυγραμμισμένος με τη ροή, τότε η πίεση στην επιφάνεια του σωλήνα θα προσέγγιζε ασυμπτωτικά την πίεση της ροής. Αυτό το φαινόμενο σημαίνει ότι η επίδραση της πίεσης στην παράλληλη επιφάνεια του pitot, σε πεπερασμένη απόσταση από το σημείο ανακοπής, θα παράγει μια μέτρηση που είναι χαμηλότερη από την τοπική πίεση της ροής.

Ο σωλήνας pitot που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα έχει κυλινδρική κεφαλή στο σημείο ανακοπής. Για την λήψη του σήματος συνδέθηκε σε ένα διαφορικό μανόμετρο τύπου FCO332 της εταιρείας Furness Controls. Η κυψέλη πίεσης βασίζεται σε έναν χωρητικό αισθητήρα, της ίδιας εταιρείας, αποδεδειγμένης αξιοπιστίας. Για τον έλεγχο όλων των λειτουργιών σταθερότητας, όπως η διόρθωση της θερμοκρασίας και η γραμμικότητα, χρησιμοποιείται ένας μικροεπεξεργαστής. Η έξοδος μπορεί να κλιμακωθεί ως γραμμική συνάρτηση ή συνάρτηση τετραγωνικής ρίζας για να διευκολυνθεί η χρήση του σωλήνα Pitot ή των άλλων στοιχείων πρωτογενούς ροής που

είναι συνδεδεμένα με το διαφορικό μανόμετρο. Το διαφορικό μανόμετρο που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 3.6-2 Φωτογραφία του διαφορικού μανομέτρου FCO332 της εταιρείας Furness Controls που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Enhanced Accuracy @ 20°C	10% to 100% range: $\pm 0.25\% \text{ reading} + 1 \text{ digit}$ 0 to 10% range: $\pm 0.025\% \text{ range} + 1 \text{ digit}$	Note: Unipolar span only, standard accuracy applies to bipolar span.
Standard Accuracy @ 20°C	10% to 100% range: $\pm 0.5\% \text{ reading} + 1 \text{ digit}$ 0 to 10% range: $\pm 0.05\% \text{ range} + 1 \text{ digit}$	
Span Adjustment	10% to 100% of range	Note: Span can be set anywhere within instruments range. For span < 20% of range, accuracy is reduced to the standard specification
Long Term Drift	Typically 0.2% per annum	
Temperature Coefficients	Standard Zero: <math>< 0.2\% / ^\circ\text{C}</math> Range: <math>< 0.4\% / ^\circ\text{C}</math>	Enhanced Zero: <math>< 0.02\% / ^\circ\text{C}</math> Range: <math>< 0.02\% / ^\circ\text{C}</math>
Working Temperature	-10 to 60°C	
Output Resolution	Better than 0.033 % Span	
Overload	20 x DP range	
Static Pressure	± 1 bar Gauge	
Minimum Step Response	100ms	
Output Update	50ms	
Configuration	Output	Supply Voltage
2-Wire	4 to 20mA	9 to 40Vdc, 22mA
3-Wire	0 to 1V, 0 to 2V, 0 to 5V	9 to 36Vdc, 5mA
3-Wire	0 to 10V	14 to 36Vdc, 5mA
4-Wire	0 to 1V, 0 to 2V, 0 to 5V $\pm 1V, \pm 2V, \pm 5V$	± 9 to $\pm 18Vdc$, 5mA
4-Wire	$\pm 10V$	± 14 to $\pm 18Vdc$, 5mA
4-Wire Isolated	4 to 20mA, 0 to 1V, 0 to 2V, 0 to 5V, 0 to 10V, $\pm 1V, \pm 2V, \pm 5V, \pm 10V$	24Vdc $\pm 10\%$, 12mA
Relays	24Vdc $\pm 10\%$, 50mA	
Auto Zero	24Vdc $\pm 10\%$, 30mA	

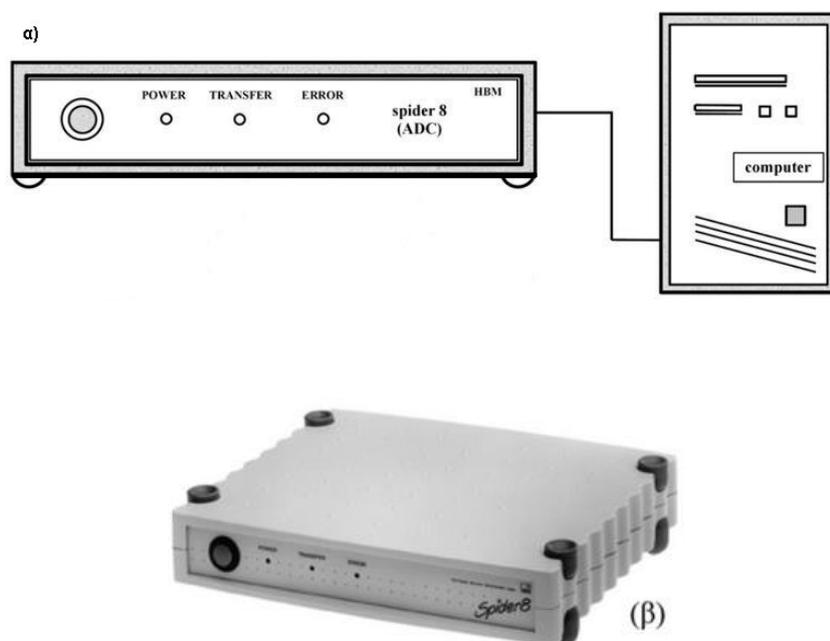
Εικόνα 3.6-2 Τεχνικά χαρακτηριστικά του διαφορικού μανομέτρου FCO332 της εταιρείας Furness Controls

Προκειμένου να γίνει η καταγραφή και η επεξεργασία του σήματος, το διαφορικό μανόμετρο συνδέεται με έναν αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα.

Ο αναλογικός-ψηφιακός μετατροπέας (Analog to Digital Converter, ADC) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των αναλογικών σημάτων που παρέχουν οι μεταλλάκτες σε ψηφιακές πληροφορίες, καθώς και για την εν συνεχεία μετάδοσή τους προς τον ηλεκτρονικό υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία. Οι ADC που χρησιμοποιούνται ως μονάδες προσαρμογής των μεταλλακτών σε Η/Υ, συνήθως

συνοδεύονται από επιλογέα ή πολυπλέκτη (multiplexer), ο οποίος δέχεται αναλογικά σήματα από περισσότερα του ενός καναλιού, ψηφιοποιώντας κάθε φορά το επιλεγόμενο από το πρόγραμμα του Η/Υ που ελέγχει τον μετατροπέα.

Για τη μετατροπή των αναλογικών σημάτων (μετρήσεις) που λαμβάνονται από το διαφορικό μανόμετρο σε ψηφιακά σήματα χρησιμοποιείται η μονάδα αναλογικού-ψηφιακού μετατροπέα Spider8, (σχήμα 3.6-4), της εταιρείας HBM (Hottinger Baldwin Messtechnik), ώστε να είναι επεξεργάσιμα μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.



Εικόνα 3.6-4 α) Σχηματική αναπαράσταση σύνδεσης του αναλογικού-ψηφιακού μετατροπέα με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. β) Μονάδα αναλογικού-ψηφιακού μετατροπέα Spider8, [Spider8-data sheet, 2007].

3.7 Διεργασία κατασκευής των υπερυδρόφοβων επιφανειών

Στη παρούσα διπλωματική εργασία κατασκευάστηκαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες PMMA μέσω εγχάραξης με πλάσμα O_2 και εναπόθεση C_4F_8 μέσω πλάσματος. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι ορθογώνια παραλληλεπίπεδα και έχουν διαστάσεις 20 mm x 50 mm x 2 mm.

Αρχικά γίνεται η κοπή του PMMA στις συγκεκριμένες διαστάσεις, μέσω πριονοκορδέλας και έπειτα ο καθαρισμός τους με διάλυμα προπανόλης. Στη συνέχεια τα δείγματα στεγνώνονται μέσω παροχής N_2 υπό πίεση.

Ακολουθεί η προετοιμασία των δειγμάτων για την εισαγωγή τους στον αντιδραστήρα πλάσματος O_2 . Αρχικά τα δείγματα επαλείφονται με μια θερμοαγώγιμη πάστα στην μία πλευρά τους, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ψύξη τους στις συνθήκες κενού που επικρατούν μέσα στον θάλαμο του αντιδραστήρα. Η ψύξη των δειγμάτων είναι κρίσιμης σημασίας, για την ανάπτυξη των μικρο και νάνο δομών, καθώς αυτές μπορεί να λιώσουν από την υψηλή ενέργεια των ιόντων που προσπίπτουν σε αυτές. Τα δείγματα στη συνέχεια κολλώνται σε ένα δισκίο (wafer) πυριτίου 4 ιντσών και

τοποθετούνται ανά δύο, κάθε φορά, στο δισκίο. Το δισκίο μαζί με τα δείγματα μεταφέρονται και εισάγονται στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ακολουθεί η εγχάραξη με πλάσμα O₂ με τη χρονική διάρκεια που επιθυμούμε. Οι χρόνοι κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα είναι 2, 5 και 10 λεπτά.

Οι συνθήκες που ορίστηκαν στον αντιδραστήρα πλάσματος ICP για την εγχάραξη με πλάσμα O₂ είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 3.7-1 Συνθήκες κατά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου

Τύπος διεργασίας	Συνεχής
Αέριο	O ₂
Ροή αερίου	100 sccm
P _{on}	0.75 Pa
P _{off}	0.75 Pa
Τάση πηνίου	4.5V
Πηγή ισχύος	1900 Watt
Bias Ηλεκτροδίου	110 V
Ισχύς ηλεκτροδίου	250 Watt
Θερμοκρασία ηλεκτροδίου	15°C
Συχνότητα λειτουργίας	13,56 MHz

Οι παραπάνω συνθήκες προκαλούν εγχάραξη του PMMA με ρυθμό 1-1,2 μm/λεπτό. Αφού έχει ολοκληρωθεί η εγχάραξη μέσω πλάσματος, τα δείγματα εξάγονται από τον αντιδραστήρα, καθαρίζονται, αφαιρώντας την θερμοαγώγιμη πάστα, και τοποθετούνται εκ νέου στο δισκίο, ανά δύο, προκειμένου να γίνει η υδροφοβοποίηση τους. Η υδροφοβοποίηση επιτυγχάνεται με την εναπόθεση ενός λεπτού υδρόφοβου υμενίου μέσω πλάσματος αερίου φθοριωμένου κυκλοβουτανίου C₄F₈. Στη περίπτωση της εναπόθεσης, τα δείγματα επαλείφονται με πολύ μικρή ποσότητα θερμοαγώγιμης πάστας. Η πάστα, στην περίπτωση αυτή, προστίθεται προκειμένου να επιτευχθεί η συγκράτηση των δειγμάτων και όχι τόσο η απαγωγή της θερμότητας. Κατά την διαδικασία της εναπόθεσης, δεν χρησιμοποιείται bias, με αποτέλεσμα οι ταχύτητες των ιόντων να είναι μικρότερες και επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας να μην είναι τόσο μεγάλη όσο στην περίπτωση της εγχάραξης. Η εναπόθεση του λεπτού υδρόφοβου υμενίου μέσω πλάσματος C₄F₈ πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα ICP. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται στον αντιδραστήρα για την διεργασία της εναπόθεσης είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 3.7-2 Συνθήκες κατά την εναπόθεση με πλάσμα C₄F₈

Τύπος διεργασίας	Συνεχής
Αέριο	C ₄ F ₈
Ροή αερίου	25 sccm
P _{on}	5.33 Pa
P _{off}	5.33 Pa
Τάση πηνίου	4.5V
Πηγή ισχύος	900 Watt
Bias Ηλεκτροδίου	-20 V

Ισχύς ηλεκτροδίου	0 Watt
Θερμοκρασία ηλεκτροδίου	0°C
Συχνότητα λειτουργίας	13,56 MHz

Ο ρυθμός εναπόθεσης, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω συνθήκες, είναι 30 nm/λεπτό σε επίπεδη επιφάνεια. Στις εκτραχυμένες επιφάνειες το πάχος του υμενίου που εναποτίθεται αναμένεται να είναι μικρότερο. Κατά συνέπεια, εναπόθεση για 45 δευτερόλεπτα δημιουργεί υμένιο πάχους 10-20 nm στις εκτραχυμένες επιφάνειες.

Εφόσον έχει ολοκληρωθεί και η εναπόθεση, τα δείγματα εξάγονται από τον αντιδραστήρα, καθαρίζονται και τοποθετούνται σε τριβλία. Στη συνέχεια γίνεται ο έλεγχος της διαβροχής τους, με το γωνιόμετρο του εργαστηρίου, οπότε ελέγχεται και η επιτυχία των διαδικασιών εγχάραξης και εναπόθεσης.

3.8 Σχεδιασμός πειραμάτων για την ανάλυση της κίνησης σταγόνων πάνω στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Χρησιμοποιήθηκε η αεροσήραγγα του εργαστηρίου Μηχανικής Ρευστών του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π προκειμένου να μελετηθεί η κίνηση σταγόνων νερού και γλυκερίνης σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες και να βρεθεί το πώς επηρεάζει η διαφορετική τοπογραφία των επιφανειών την κίνηση των σταγόνων σε αυτές, την ελάχιστη δύναμη που απαιτείται ώστε να ξεκινήσουν, τη τιμή της δύναμης τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της σταγόνας και της υπερυδρόφοβης επιφάνειας καθώς και το είδος της κίνησης της σταγόνας σε αυτές, ως προς το κριτήριο κύλισης-ολίσθησης.

Αρχικά, τα δείγματα των υπερυδρόφοβων επιφανειών εισάγονται μέσα στην αεροσήραγγα και γίνεται έγχυση και σταθεροποίηση των σταγόνων νερού και γλυκερίνης πάνω σε αυτές. Στη συνέχεια, η αεροσήραγγα αρχίζει να λειτουργεί οπότε οι σταγόνες δέχονται την αεροδυναμική δύναμη που αυτή τους επιβάλλει. Κατά την εκκίνηση της αεροσήραγγας, τίθεται σε λειτουργία το καταγραφικό σύστημα της πίεσης του αέρα μέσα σε αυτή, ενώ μια καταγραφική κάμερα έχει ήδη αρχίσει την καταγραφή. Η κάμερα, η οποία είναι προσαρμοσμένη είτε στην πλάγια πλευρά της αεροσήραγγας είτε στην άνω, καταγράφει την κίνηση της σταγόνας. Στη συνέχεια το βίντεο της κίνησης της σταγόνας αναλύεται με ειδικό λογισμικό, ενώ χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της καταγραφής της πίεσης, σε συνδυασμό με τα δεδομένα κίνησης της σταγόνας, εξάγονται οι τιμές της τριβής της με την επιφάνεια.



Εικόνα 3.8-1 Σχηματική απεικόνιση του χώρου διεξαγωγής του πειράματος



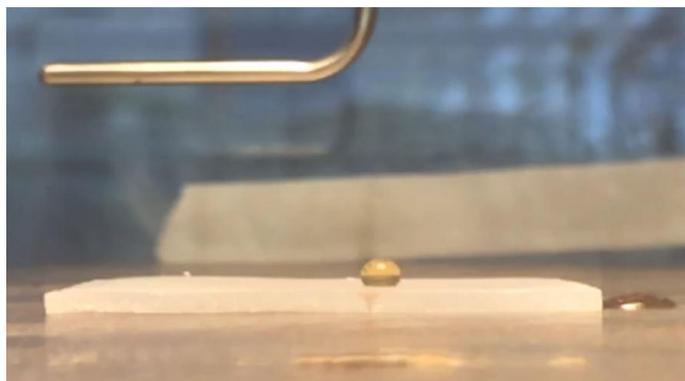
Εικόνα 3.8-2 Σχηματική αναπαράσταση του δοκιμίου ανάποδου σκαλοπατιού μαζί με την επιφάνεια

Πιο συγκεκριμένα, προσαρμόζεται, αρχικά, ο σωλήνας pitot στην αεροσήραγγα, ο οποίος συνδέεται με ένα διαφορικό μανόμετρο, και αυτό με τη σειρά του, με έναν αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα για την επεξεργασία του σήματος. Στη συνέχεια, ο αναλογικός-ψηφιακός μετατροπέας, συνδέεται με υπολογιστή, μέσω του οποίου πραγματοποιείται ο χειρισμός της καταγραφής των δεδομένων της πίεσης του αέρα από τον σωλήνα pitot.

Πριν την εκκίνηση του πειράματος, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της πίεσης με κλειστή την αεροσήραγγα, προκειμένου να εξαχθεί το σήμα και επομένως και η πίεση υποβάθρου, η οποία θα πρέπει να αφαιρεθεί από τις επόμενες μετρήσεις με την αεροσήραγγα σε λειτουργία, ώστε να εξαχθούν οι απόλυτες τιμές της πίεσης. Στη συνέχεια έγινε καταγραφή της πίεσης με την αεροσήραγγα σε λειτουργία, στις χαμηλότερες στροφές της, και έπειτα η ίδια μέτρηση με αύξηση των στροφών της μέχρι την μέγιστη τιμή.

Στη συνέχεια, προσαρμόστηκε πάνω στην αεροσήραγγα και έξω από αυτή, η κάμερα καταγραφής, όπως επίσης και λαμπτήρας τύπου LED, για την βελτιστοποίηση της λήψης. Η βιντεοσκόπηση της σταγόνας έγινε από την πλαϊνή και την άνω πλευρά της αεροσήραγγας, ενώ ο λαμπτήρας τοποθετήθηκε στην άνω και πλαϊνή πλευρά αντίστοιχα. Τα δείγματα των υπερυδρόφοβων επιφανειών στηρίχθηκαν πάνω και στο μέσο ενός δοκιμίου ανάποδου σκαλοπατιού, προσαρμοσμένο μέσα στην αεροσήραγγα. Το δοκίμιο του ανάποδου σκαλοπατιού χρησιμοποιείται ώστε να γίνει εξομάλυνση της

ροής και μείωση του οριακού στρώματος. Ο σωλήνας pitot προσαρμόστηκε ακριβώς πάνω από την επιφάνεια και σε ένα ύψος περίπου 3 cm.



Εικόνα 3.8-3 Φωτογραφίες από την πειραματική διάταξη. Στην άνω εικόνα φαίνεται η επιφάνεια που μελετάται μαζί με μια σταγόνα νερού, ενώ από πάνω διακρίνεται ο σωλήνας pitot. Αριστερά: Το εσωτερικό της αεροσήραγγας. Δεξιά: Φωτογραφία της αεροσήραγγας

Οι σταγόνες τοποθετούνται και σταθεροποιούνται πάνω στην υπερυδροφόβη επιφάνειες, με τη χρήση πιπέτας, δυνατότητας έγχυσης σταγόνων από 10-100 μl . Προκειμένου οι σταγόνες να είναι όσο το δυνατό πιο ευκρινείς, χρησιμοποιήθηκε χρωστική ουσία κόκκινου χρώματος. Η βιντεοσκόπηση έγινε, στη μία περίπτωση με ρυθμό λήψης στιγμιότυπων 240 fps και ανάλυση βίντεο στα 720 p, ενώ στην άλλη περίπτωση με 120 fps και ανάλυση 1080 p.

Κατά την εκκίνηση του πειράματος, ενεργοποιείται, αρχικά, η κάμερα καταγραφής, και ταυτόχρονα με αυτή, το καταγραφικό μέτρησης της πίεσης του αέρα μέσα στην αεροσήραγγα. Λίγα δευτερόλεπτα μετά, τίθεται σε λειτουργία η αεροσήραγγα, οπότε η σταγόνα αρχίζει να κινείται. Εφόσον η σταγόνα απομακρυνθεί από την υπερυδροφόβη επιφάνεια, σταματάει η καταγραφή του βίντεο και της πίεσης. Για κάθε επιφάνεια επαναλαμβάνεται το ίδιο πείραμα περίπου τρεις φορές.

Στη συνέχεια γίνεται η ανάλυση των δεδομένων της πίεσης και του βίντεο και εξάγονται από αυτά η αεροδυναμική δύναμη που δημιουργείται από την αεροσήραγγα, καθώς και η επιτάχυνση που αποκτάει η επιφάνεια. Από το ισοζύγιο δυνάμεων

$$\Sigma F = ma \rightarrow F_D - F_T = (m_{\text{σταγόνας}} + m_{\text{αέρα}})a$$

και γνωρίζοντας την δύναμη αεροδυναμικής αντίστασης F_D μπορούμε να προσδιορίζουμε την δύναμη της τριβής F_T . Στο ισοζύγιο δυνάμεων η συνολική μάζα ισούται με το άθροισμα της μάζας της σταγόνας και μίας μάζας αέρα που την συνοδεύει. Κατά την κίνηση ενός αντικειμένου μέσα σε μια ροή ρευστού μία ποσότητα αέρα κινείται μαζί με το αντικείμενο, η οποία επιταχύνεται κατά την επιτάχυνση του αντικειμένου. Η προστιθέμενη αυτή μάζα αέρα για τη περίπτωση σφαίρας θα είναι $m_{αέρα} = \frac{2}{3}\rho\pi R^3$, όπου ρ η πυκνότητα του αέρα και R η ακτίνα της σταγόνας.

Συνδυάζοντας τα δεδομένα της πίεσης με τα δεδομένα του βίντεο, και παρατηρώντας τον χρόνο κατά τον οποίο αρχίζει μια σταγόνα να κινείται, μπορούμε να υπολογίσουμε την ελάχιστη τιμή δύναμης που απαιτείται προκειμένου να κινηθούν οι σταγόνες πάνω στις επιφάνειες που μελετώνται.

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν οι σταγόνες πραγματοποιούν κύλιση ή ολίσθηση κατά την επίδρασή τους με τον αέρα, τοποθετήθηκαν μέσα σε αυτές κόκκοι καφέ. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί εάν οι κόκκοι, που βρίσκονται στην περιφέρεια της σταγόνας, εκτελούν μεταφορική ή και περιστροφική κίνηση. Στις δύο παρακάτω εικόνες φαίνονται σταγόνες γλυκερίνης πάνω σε υπερυδροφικές επιφάνειες. Μέσα στις σταγόνες μπορεί να διακρίνει κανείς τους κόκκους καφέ που έχουν τοποθετηθεί.

Δυστυχώς όμως, οι δυνατότητες της κάμερας με την οποία έγινε η λήψη της κίνησης των σταγόνων, δεν ήταν επαρκείς ώστε να γίνει η καταγραφή της μετακίνησης των κόκκων καφέ.



Εικόνα 3.8-9: Φωτογραφία σταγόνας νερού μετά από προσθήκη κόκκων καφέ προκειμένου να διαπιστωθεί εάν οι σταγόνες πραγματοποιούν κύλιση ή ολίσθηση

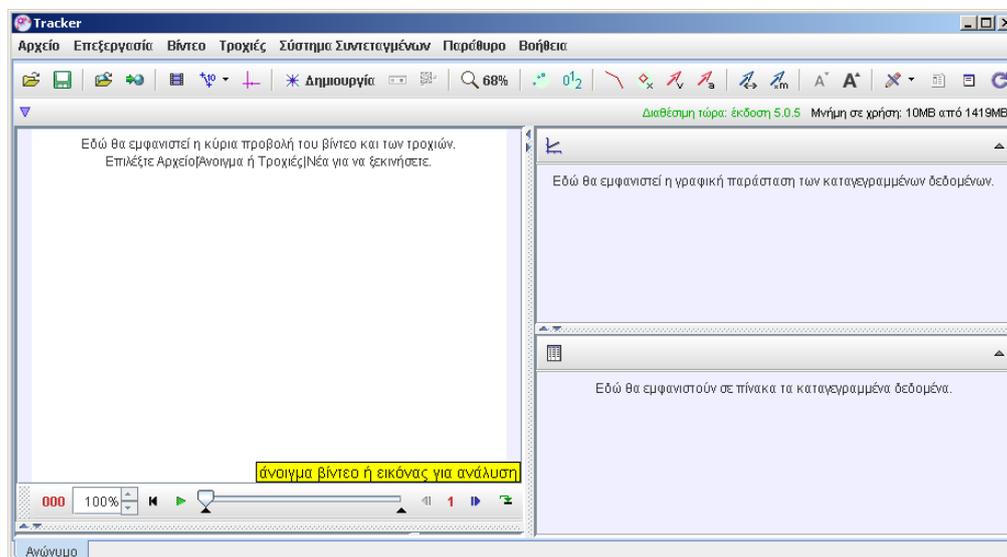
3.9 Ανάλυση κινήσεως σταγόνας με ανάλυση βίντεο

Για την ποσοτικοποίηση και τον προσδιορισμό του είδους της κίνησης των σταγόνων νερού και γλυκερίνης πάνω στις υπερυδροφικές επιφάνειες, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα ανάλυσης βίντεο και συγκεκριμένα το λογισμικό ανοιχτού κώδικα Tracker της Open Source Physics (OSP).

Το Tracker είναι ένα πακέτο ανάλυσης εικόνας και βίντεο καθώς και εργαλείο μοντελοποίησης που βασίζεται στη βιβλιοθήκη κώδικα Open Source Physics Java. Οι δυνατότητές του περιλαμβάνουν την παρακολούθηση αντικειμένων με ταυτόχρονη καταγραφή της θέσης, της ταχύτητας και της επιτάχυνσης, την εξαγωγή γραφημάτων επιλεγμένων μεγεθών, τη χρήση φίλτρων ειδικών εφέ και πολλαπλών πλαισίων

αναφοράς, καθώς και μεγάλη ποικιλία σημείων και γραμμών βαθμονόμησης για την ανάλυση μεγάλου φάσματος μοτίβων.

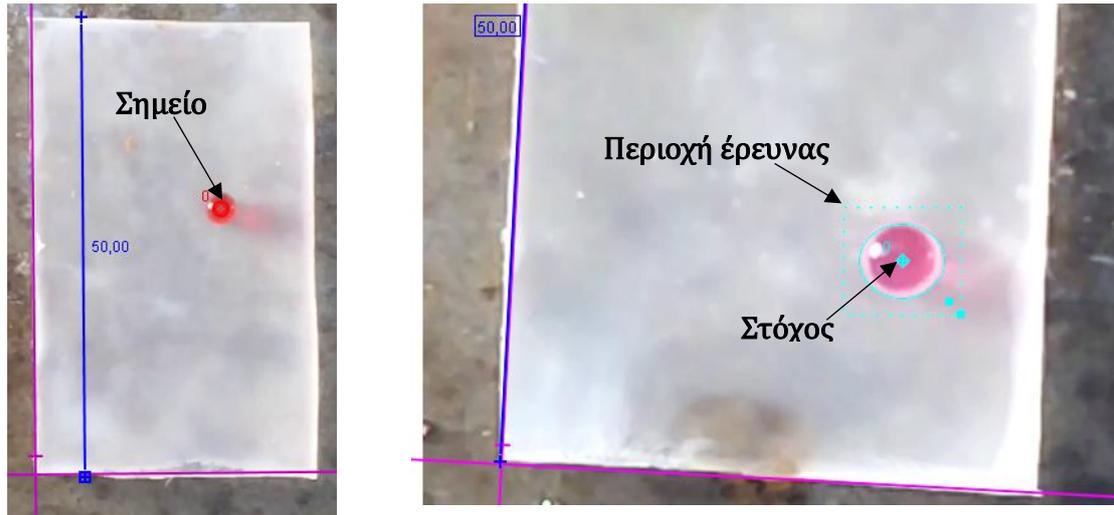
Παρακάτω παρουσιάζεται το γραφικό περιβάλλον της εφαρμογής:



Εικόνα 3.9-1 Γραφικό περιβάλλον του προγράμματος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της κίνησης των σταγόνων, Tracker.

Η ανάλυση των βίντεο ξεκινάει με την εισαγωγή τους σε στο Tracker σε μορφή mp4. Προτού ξεκινήσει η ανάλυση, ορίζεται ο άξονας αναφοράς καθώς και η αρχή των αξόνων. Στο εικόνα 3.9-2 φαίνεται με μωβ χρώμα ο άξονας αναφοράς. Στη συνέχεια, μέσω των εργαλείων βαθμονόμησης γίνεται η βαθμονόμηση της κλίμακας που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση. Στην περίπτωσή μας επιλέγεται ως εργαλείο βαθμονόμησης η ράβδος βαθμονόμησης, της οποίας το μήκος ορίζεται κατάλληλα πάνω σε ένα χαρακτηριστικό του βίντεο με γνωστό και σταθερό μήκος. Στην εικόνα 3.9-2 που ακολουθεί, φαίνεται η ράβδος βαθμονόμησης με μπλε χρώμα. Το μήκος της ορίστηκε, στο συγκεκριμένο παράδειγμα, ως 50,00 που αντιστοιχεί σε 50 mm, όσο δηλαδή το μήκος του συγκεκριμένου δείγματος.

Η ανάλυση και ο εντοπισμός της θέσης του αντικειμένου που μελετάται, μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Χειροκίνητα και αυτόματα. Ο χειροκίνητος εντοπισμός απαιτεί την μελέτη του κάθε στιγμιότυπου του βίντεο και την ταυτοποίηση της αλλαγής της θέσης του σώματος. Επειδή η μέθοδος αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα και ανακριβής, χρησιμοποιήθηκε, στην παρούσα εργασία, η μέθοδος του αυτόματου εντοπισμού που παρέχει το Tracker. Ο αυτόματος εντοπισμός της θέσης απαιτεί αρχικά, τον ορισμό ενός υλικού σημείου. Για τον ορισμό του υλικού σημείου, επιλέγεται από τον χρήστη μια περιοχή του βασικού στιγμιότυπου, δηλαδή του στιγμιότυπου στο οποίο γίνεται η έναρξη της ανάλυσης. Ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να τροποποιήσει το σχήμα και το μέγεθος της περιοχής που πρόκειται να αναλυθεί. Η περιοχή αυτή θα αποτελέσει και το πρότυπο, δηλαδή τον συνδυασμό των pixels που αντιστοιχούν στο βασικό καρέ και με βάση το οποίο θα συνεχιστεί η ανάλυση.



Εικόνα 3.9-2 Απεικόνιση της περιοχής ανίχνευσης κίνησης του λογισμικού Tracker

Στη περίπτωση μας, το σχήμα που ορίζεται ως πρότυπο είναι κυκλικό και το μέγεθός του όσο αυτό της σταγόνας. Το επίκεντρο της ανάλυσης ονομάζεται στόχος και στην περίπτωση μας ορίζεται ως το κέντρο της σταγόνας. Εκτός από την κυκλική ή ελλειπτική περιοχή που επιλέγεται ως υλικό σημείο, και τον στόχο, υπάρχει και μια παραλληλόγραμμη περιοχή που αποκαλείται περιοχή έρευνας (search area), της οποίας το μέγεθος μπορεί να μεταβληθεί από τον χρήστη. Στη εικόνα 3.9-2 φαίνεται η κυκλική περιοχή, το παραλληλόγραμμο περίγραμμα καθώς και ο στόχος που έχει επιλεγεί. Η επιλογή αυτή δημιουργεί το πρότυπο το οποίο φαίνεται στην εικόνα 3.9-3. Ο τρόπος που γίνεται ο εντοπισμός του Tracker είναι ο εξής: Το πρόγραμμα ψάχνει στην περιοχή έρευνας, η οποία ορίζεται από το τετραγωνικό περίγραμμα, μία εικόνα ίδιου σχήματος και μεγέθους με την εικόνα που έχει δημιουργηθεί στο πρότυπο. Εφόσον, ανιχνεύσει αυτές τις εικόνες (εικόνες ταύτισης), υπολογίζει για κάθε μία τους, την διαφορά των χρωμάτων RGB (κόκκινο-πράσινο-μπλε) από την πρότυπη εικόνα για κάθε ένα pixel, μέσω της σχέσης:

$$RGB \text{ difference} = \sum_i [(\Delta R_i)^2 + (\Delta G_i)^2 + (\Delta B_i)^2]$$

όπου το i αντιστοιχεί σε κάθε ένα από τα pixels, και

$$\Delta R_i = Red_i(\text{εικόνα ταύτισης}) - Red_i(\text{πρότυπη εικόνα})$$

$$\Delta G_i = Green_i(\text{εικόνα ταύτισης}) - Green_i(\text{πρότυπη εικόνα})$$

$$\Delta B_i = Blue_i(\text{εικόνα ταύτισης}) - Blue_i(\text{πρότυπη εικόνα})$$

Στη συνέχεια, αφού έχει υπολογίσει την RGB διαφορά για κάθε εντοπισμένη εικόνα ταύτισης διαλέγει εκείνη που θα έχει την μικρότερη διαφορά με την πρότυπη εικόνα. Η επιλογή γίνεται μέσω μιας βαθμολογίας η οποία υπολογίζεται ως εξής:

$$match\ score = \frac{mean\ RGB\ diff}{match\ RGB\ diff} - 1$$

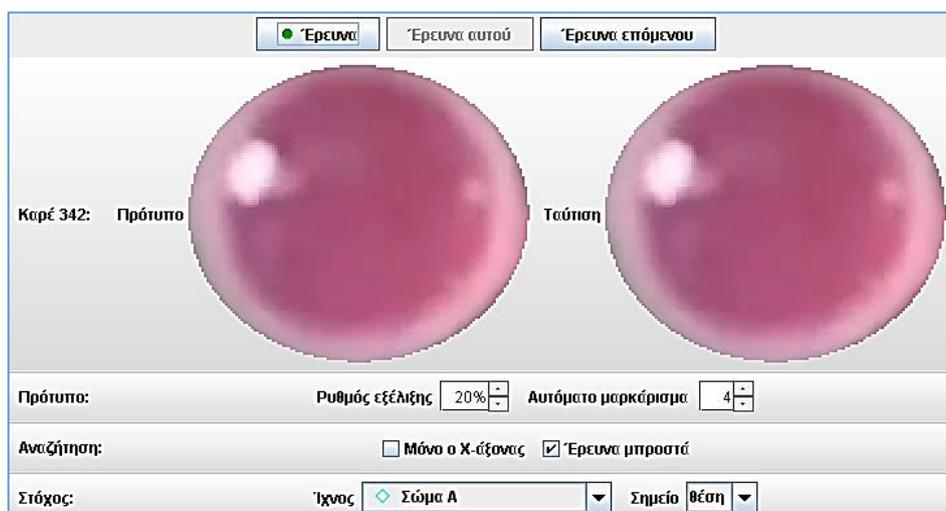
όπου *mean RGB diff* είναι η RGB διαφορά όλων των εικόνων που ελέγχονται και *match RGB diff*, η RGB διαφορά της εικόνας που εξετάζεται εκείνη τη στιγμή. Έτσι καταλήγουμε σε τρεις περιπτώσεις:

τέλεια ταύτιση: $RGB\ diff = 0 \rightarrow \text{βαθμολογία} = \text{άπειρη}$

καλή ταύτιση: $RGB\ diff < \frac{mean}{5} \rightarrow \text{βαθμολογία} > 4$

μέση ταύτιση: $RGB\ diff = mean \rightarrow \text{βαθμολογία} = 0$

Στην εικόνα 3.9-3 που ακολουθεί φαίνεται το περιβάλλον που εμφανίζεται όταν ενεργοποιείται ο αυτόματος ιχνηθέτης. Αριστερά φαίνεται το πρότυπο ενώ στην δεξιά πλευρά η εικόνα ταύτισης, μεγεθυμένα κατά έναν παράγοντα 2. Οι παρακάτω επιλογές του ρυθμού εξέλιξης και του αυτόματου μαρκαρίσματος αφορούν την δημιουργία της εικόνας ταύτισης και τη βαθμολογία ταύτισης αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, ρυθμός εξέλιξης 20% σημαίνει ότι η πρότυπη εικόνα θα είναι ένας συνδυασμός της προηγούμενης κατά 20% και του βασικού στιγμιότυπου κατά 80%. Πολύ χαμηλοί ρυθμοί εξέλιξης έχουν σαν συνέπεια την πολύ καλή ιχνηλασία, αλλά τον υψηλό αριθμό αποτυχίας εύρεσης εικόνας ταύτισης με υψηλή βαθμολογία, με αποτέλεσμα να προκύπτει σφάλμα. Από την άλλη, πολύ υψηλός ρυθμός εξέλιξης έχει σαν συνέπεια την μετακίνηση της εικόνας προτύπου εκτός των ορίων του σώματος ενδιαφέροντος.



Εικόνα 3.9-3 Απεικόνιση του προτύπου και της εικόνας ταύτισης του λογισμικού Tracker

Η τιμή του αυτόματου μαρκάρισματος είναι το ελάχιστο όριο κατά τα οποίο είναι αποδεκτή η βαθμολογία ταύτισης μεταξύ προτύπου και εικόνας ταύτισης. Υψηλές τιμές του, έχουν σαν αποτέλεσμα την κατάρρευση του ιχνηλάτη, ενώ χαμηλές τιμές συνεπάγονται συχνά μετακίνηση του προτύπου από το στοιχείο ενδιαφέροντος, ειδικά εάν συνδυαστεί με υψηλό ρυθμό εξέλιξης.

Οι προεπιλεγμένες επιλογές του Tracker είναι για τον ρυθμό εξέλιξης 20%, ενώ για το αυτόματο μαρκάρισμα 4. Στη παρούσα διπλωματική εργασία, έπειτα από δοκιμές, βρέθηκε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα ταύτισης δίνονται με ρυθμό εξέλιξης στα 0% και αυτόματο μαρκάρισμα 4. Αυτές οι τιμές δίνουν πολύ καλό μαρκάρισμα της σταγόνας, καθώς η πρότυπη εικόνα επηρεάζεται ελάχιστα από αλλαγές του φωτισμού. Μικρότερη περιοχή ελέγχου ταύτισης έχει σαν αποτέλεσμα λιγότερα pixels προς επεξεργασία, οπότε πιο γρήγορη ανάλυση. Στην περίπτωση μας, η ανάλυση γίνεται με βίντεο υψηλής ποιότητας, συνεπώς το πρότυπο περιλαμβάνει πολλά pixels γεγονός που επιβραδύνει την ανάλυση.

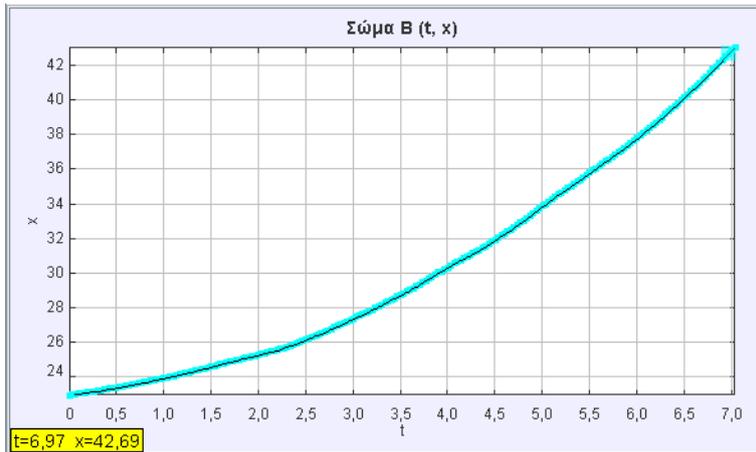
Το Tracker χρησιμοποιώντας την ιχνηλασία, δημιουργεί διαγράμματα μετατόπισης σε σχέση με τον χρόνο. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται ως εισαγωγή προκειμένου να εξαχθεί η ταχύτητα και η επιτάχυνση του σώματος. Ο προκαθορισμένος αλγόριθμος που χρησιμοποιεί το Tracker για την εξαγωγή της ταχύτητας και επιτάχυνσης είναι ο αλγόριθμος πεπερασμένων διαφορών.

$$\text{Ταχύτητα: } v(i) = \frac{x[i+1]-x[i-1]}{2dt}$$

$$\text{Επιτάχυνση: } a(i) = \frac{2 \cdot x[i+2] - x[i+1] - 2x[i] - x[i-1] + 2 \cdot x[i-2]}{7dt}$$

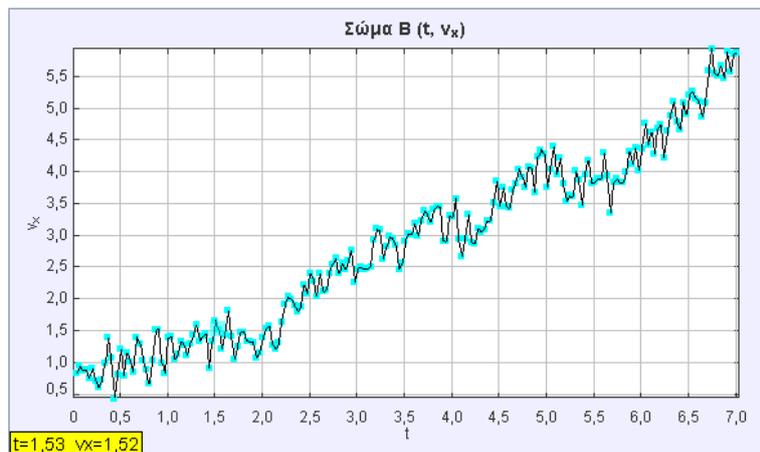
Εκτός από τον αλγόριθμο των πεπερασμένων διαφορών, υπάρχει η επιλογή να επιλεγθεί στον Tracker, ο αλγόριθμος εντοπισμού αλμάτων. Αυτός ο αλγόριθμος εξομαλύνει τις ταχύτητες και τις επιταχύνσεις, αλλά εντοπίζει απότομες αλλαγές στην ταχύτητα. Βασικό του μειονέκτημα είναι ότι μπορεί να παράξει τεχνητά αποτελέσματα.

Δίνουμε ένα παράδειγμα σύγκρισης των δύο αυτών μεθόδων: Για το διάγραμμα μετατόπισης – χρόνου, μιας σταγόνας που μελετήθηκε, το οποίο φαίνεται παρακάτω, προκύπτουν δύο διαφορετικές περιπτώσεις ταχύτητας και επιτάχυνσης με τους δύο διαφορετικούς αλγόριθμους.



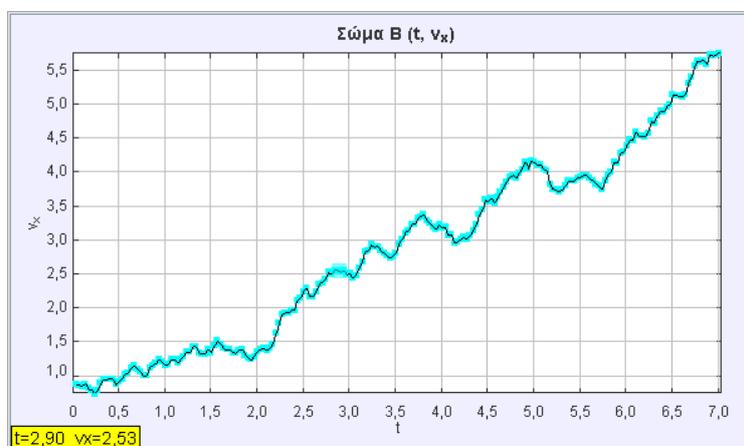
Εικόνα 3.9-4 Απεικόνιση του διαγράμματος μετατόπισης συναρτήσει του χρόνου όπως αυτό εξάγεται από το λογισμικό Tracker

Η ταχύτητα μέσω της μεθόδου πεπερασμένων διαφορών φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



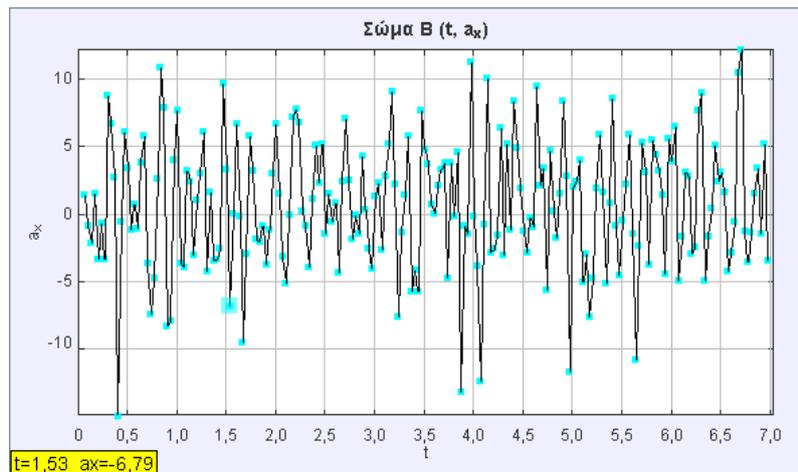
Εικόνα 3.9-5 Απεικόνιση του διαγράμματος ταχύτητας συναρτήσει του χρόνου όπως αυτό εξάγεται από το λογισμικό Tracker με την μέθοδο πεπερασμένων διαφορών.

Με την μέθοδο εντοπισμού αλμάτων:



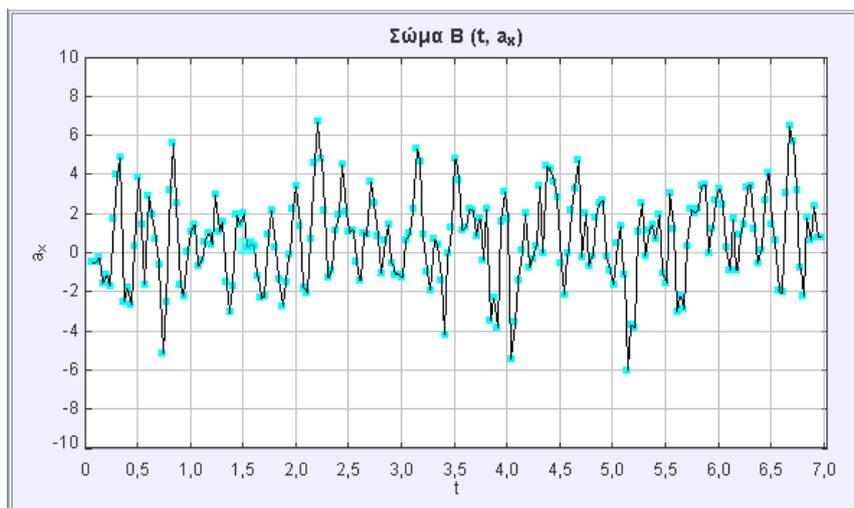
Εικόνα 3.9-6 Απεικόνιση του διαγράμματος ταχύτητας συναρτήσει του χρόνου όπως αυτό εξάγεται από το λογισμικό Tracker με την μέθοδο εντοπισμού αλμάτων.

Αντίστοιχα για τις επιταχύνσεις: Μέσω του αλγορίθμου πεπερασμένων διαφορών:



Εικόνα 3.9-7 Απεικόνιση του διαγράμματος επιτάχυνσης συναρτήσει του χρόνου όπως αυτό εξάγεται από το λογισμικό Tracker με την μέθοδο πεπερασμένων διαφορών.

ενώ μέσω του αλγορίθμου εντοπισμού αλμάτων, θα είναι:



Εικόνα 3.9-8 Απεικόνιση του διαγράμματος επιτάχυνσης συναρτήσει του χρόνου όπως αυτό εξάγεται από το λογισμικό Tracker με την μέθοδο εντοπισμού αλμάτων.

Παρατηρούμε πως η μέθοδος εντοπισμού αλμάτων εξομαλύνει όντως τις τιμές της ταχύτητας και επιτάχυνσης σε σχέση με τον αλγόριθμο πεπερασμένων διαφορών. Στην περίπτωση της επιτάχυνσης παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα είναι ελαφρώς βελτιωμένα ως προς την εξομάλυνση.

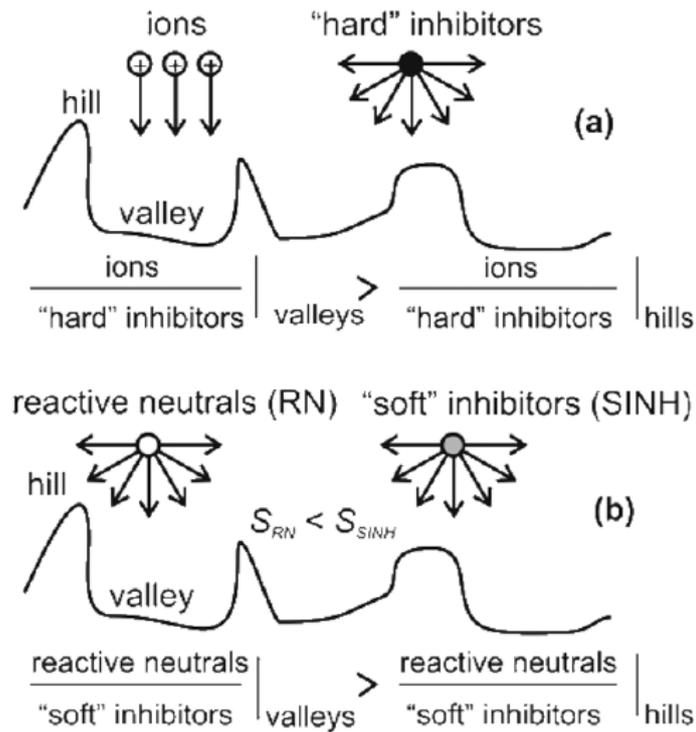
Η χρήση των ταχυτήτων και των επιταχύνσεων του Tracker είχε σαν αποτέλεσμα εξαγωγή μέσων όρων με μεγάλο τυπικό σφάλμα λόγω της μεγάλης διασποράς των μετρήσεων. Για τον λόγο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναλύονται μόνο τα διαγράμματα θέσης – χρόνου τα οποία εξάγονται απευθείας από το Tracker. Στη συνέχεια γίνεται προσαρμογή κατάλληλου πολυωνύμου σε αυτά, και από τα δεδομένα της προσαρμογής εξάγονται οι επιταχύνσεις.

4. Χαρακτηρισμός των υπερυδρόφοβων επιφανειών που κατασκευάστηκαν με εγχάραξη πλάσματος και μελέτη της κίνησης σταγόνων γλυκερίνης και νερού σε αυτές

4.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των υπερυδρόφοβων επιφανειών μετά την κατεργασία με πλάσμα

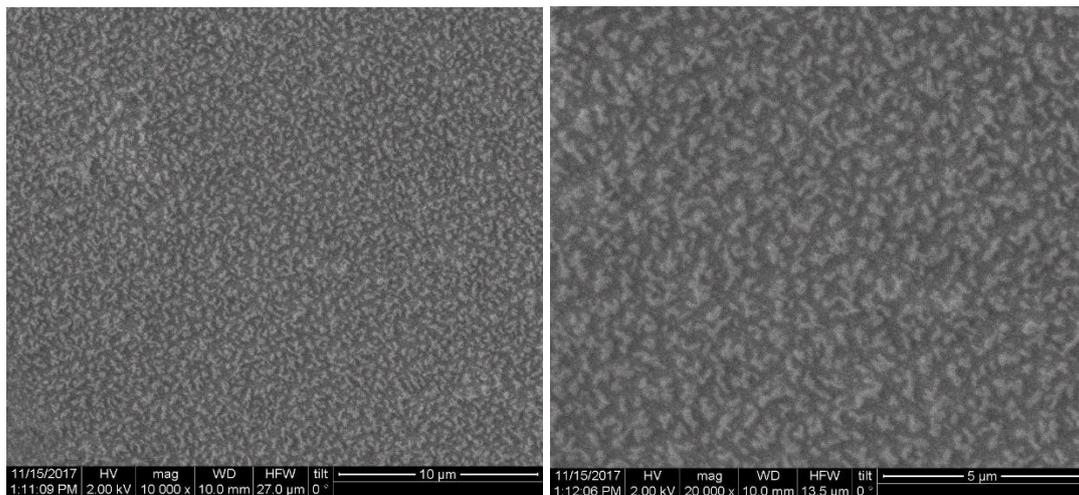
Για τον έλεγχο της τοπογραφίας μετά από την κατεργασία των επιφανειών με πλάσμα O₂, έγινε η εξέτασή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε, βρίσκεται στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, τα χαρακτηριστικά του οποίου έχουν ήδη παρουσιαστεί στο κεφάλαιο 3.4.

Οι επιφάνειες που κατεργάζονται με πλάσμα υπό τις συνθήκες που έχουν ήδη αναφερθεί, εμφανίζουν μια τυχαία νανοτοπογραφία, το ύψος της οποίας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση του χρόνου εγχάραξης [81]. Ο μηχανισμός αυτός της τυχαίας νανοτοπογραφίας επεξηγείται αποτελεσματικά από τους Gogolides et al. [82] σύμφωνα με τους οποίους, κατά την διάρκεια μιας διεργασίας αφαίρεσης υλικού με πλάσμα, όπως είναι η εγχάραξη, εκτός από την αφαίρεση του υλικού πραγματοποιείται και μια διεργασία εναπόθεσης παρεμποδιστών της εγχάραξης, ο ρυθμός της οποίας είναι συνήθως πολύ μικρός στις περισσότερες διεργασίες. Η εναπόθεση αυτή συμβαίνει λόγω της ιοντοβολής των μη εγχαρασσόμενων μεταλλικών και διηλεκτρικών υλικών των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα όπου διεξάγεται η διεργασία ('σκληροί' παρεμποδιστές εγχάραξης) ή και από τα εγχαρασσόμενα υλικά των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα ('μαλακοί' παρεμποδιστές). Κατά κύριο λόγο, αυτοί οι παρεμποδιστές που εναποτίθενται στο δείγμα μειώνουν τον ρυθμό εγχάραξης στα σημεία στα οποία εναποτίθενται, ενώ η εγχάραξη πραγματοποιείται στις υπόλοιπες περιοχές, δημιουργώντας έτσι την μορφή της τυχαίας νανοτοπογραφίας.



Εικόνα 4.1-1: Δύο είναι οι μηχανισμοί που προκαλούν την τυχαία νανοτοπογραφία κατά τις διεργασίες πλάσματος, όπως και την γραμμική αύξησή της με τον χρόνο. Τα βέλη υποδεικνύουν τη γωνιακή κατανομή των ειδών που προσπίπτουν στο δείγμα. (α) Μηχανισμός με «σκληρούς» αναστολείς οι οποίοι προέρχονται από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή από το ηλεκτρόδιο: ο λόγος των ιόντων προς τους παρεμποδιστές είναι υψηλότερος στις κοιλάδες από ότι στους λόφους, λόγω της πιο έντονης σκίασης των παρεμποδιστών σε σύγκριση με τα ιόντα. (β) Μηχανισμός με «μαλακούς» παρεμποδιστές: ο λόγος των δραστικών ουδέτερων ειδών προς τους παρεμποδιστές είναι υψηλότερος στις κοιλάδες από ότι στους λόφους, λόγω της χαμηλότερης πιθανότητας δέσμευσης των δραστικών ουδέτερων ειδών ($S_{RN} < S_{SINH}$).

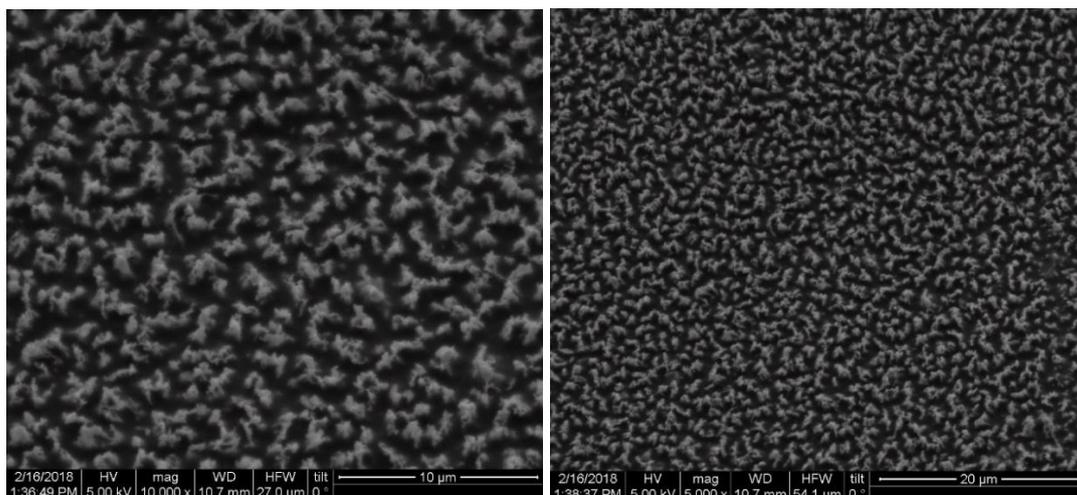
Η τοπογραφία των επιφανειών, μετά από κατεργασία πλάσματος O_2 για 2 λεπτά, όπως εξήχθησαν μέσω SEM, φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 4.1-2 Εικόνες SEM επιφάνειας που έχει υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος οξυγόνου για δύο λεπτά. Αριστερά εικόνα: Μεγέθυνση 10.000x, HV 5 kV, HFW 27,0 μm, tilt 40°. Δεξιά εικόνα: Μεγέθυνση 20.000x, HV 5 kV, HFW 108 μm, tilt 40°

Από τις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας παρατηρούμε ότι το δείγμα PMMA ήδη στα δύο λεπτά κατεργασίας με πλάσμα O_2 , έχει εμφανίσει έντονη τοπογραφία τυχαίας μορφολογίας, το ύψος της οποίας ανέρχεται στα 300 ± 54 nm. Οι παραπάνω εικόνες είναι κατόψεις του δείγματος. Η αριστερά εικόνα αποτελεί μεγέθυνση του αρχικού δείγματος κατά 10.000 φορές, ενώ η κλίμακά της φαίνεται στο κάτω δεξιά μέρος της εικόνας, με το ευθύγραμμο τμήμα που απεικονίζεται να αποτελεί μήκος ίσο με 10 μ m. Όσον αφορά την δεξιά εικόνα, αυτή έχει ληφθεί με μεγέθυνση 20.000 φορές με αποτέλεσμα η κλίμακα της να είναι η μισή της αριστερής και το ευθύγραμμο τμήμα στο κάτω δεξιά μέρος της να αποτελεί μήκος ίσο με 5 μ m.

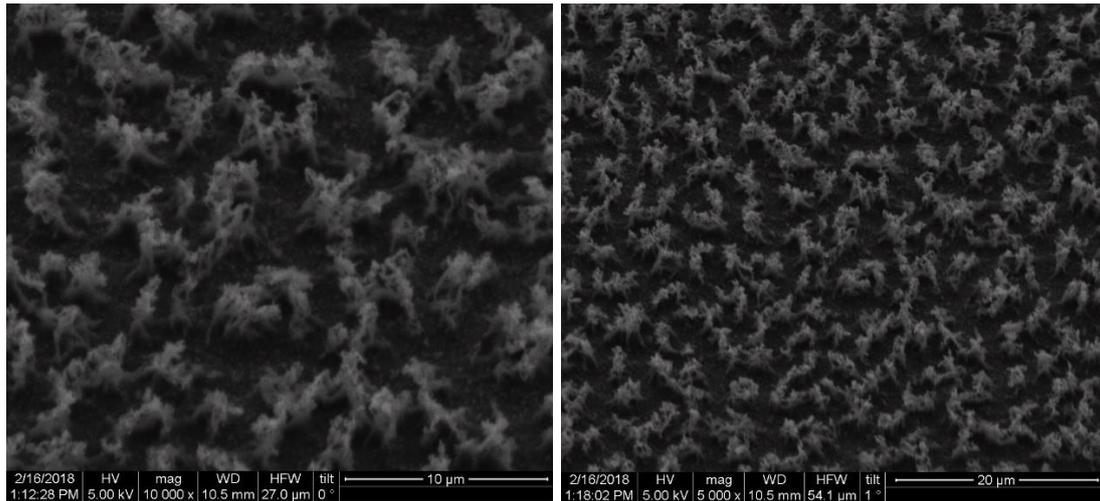
Συνεχίζουμε με τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα που έχει κατεργαστεί μέσω πλάσματος O_2 για 5 λεπτά:



Εικόνα 4.1-3 Εικόνες SEM επιφάνειας που έχει υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος οξυγόνου για πέντε λεπτά. Αριστερά εικόνα: Μεγέθυνση 10.000x, HV 5 kV, HFW 27,0 μ m, tilt 40°. Δεξιά εικόνα: Μεγέθυνση 5000x, τάση 5 kV, HFW 54,1 μ m, tilt 40°

Από τις εικόνες αυτές παρατηρούμε πως η τοπογραφία έχει γίνει πιο έντονη γεγονός που υποδηλώνει την αύξηση του ύψους της, ενώ η απόσταση μεταξύ των λόφων δεν έχει επηρεαστεί σημαντικά. Το ύψος της τραχύτητας μετά από επεξεργασία με πλάσμα για πέντε λεπτά ανέρχεται στα $1,1 \pm 0,22$ μ m. Οι εικόνες αυτές είναι κατόψεις του δείγματος που επεξεργάστηκε. Η αριστερή εικόνα αποτελεί μεγέθυνση του πραγματικού δείγματος κατά 10.000 φορές με αποτέλεσμα το μήκος του ευθύγραμμου τμήματος που βρίσκεται κάτω δεξιά να είναι 10 μ m. Η δεξιά εικόνα αποτελεί σμίκρυνση της αριστερής κατά έναν παράγοντα δύο, οπότε μπορεί να γίνει φανερή η ομοιομορφία στην κατανομή των τυχαίων δομών που έχουν δημιουργηθεί.

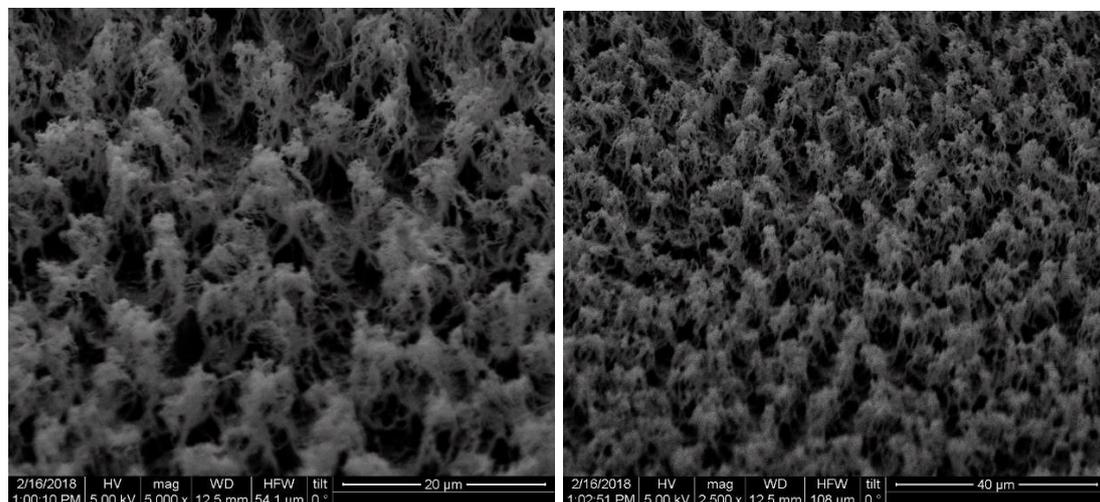
Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας σάρωσης για την περίπτωση του δείγματος που κατεργάστηκε για 10 λεπτά με πλάσμα O_2 φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 4.1-4 Εικόνες SEM επιφάνειας που έχει κατεργαστεί μέσω πλάσματος οξυγόνου για δέκα λεπτά. Αριστερά εικόνα: Μεγέθυνση 10.000x, HV 5 kV, HFW 27μm, tilt 40°. Δεξιά εικόνα: Μεγέθυνση 5000x, τάση 5 kV, HFW 54,1 μm, tilt 41°

Παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση αύξηση του ύψους της τραχύτητας, ενώ οι αποστάσεις μεταξύ των κορυφών φαίνεται να αυξάνονται. Το ύψος της τραχύτητας που μετρήθηκε για την περίπτωση κατεργασίας με πλάσμα O₂ για δέκα λεπτά είναι $5,43 \pm 0,23$ μm. Οι εικόνες έχουν ληφθεί με μεγέθυνση κατά 5.000 και 10.000 φορές, η δεξιά και αριστερή αντίστοιχα.

Συνεχίζοντας με την περίπτωση του δείγματος που έχει κατεργαστεί με πλάσμα οξυγόνου για 20 λεπτά, λαμβάνουμε τις παρακάτω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης:

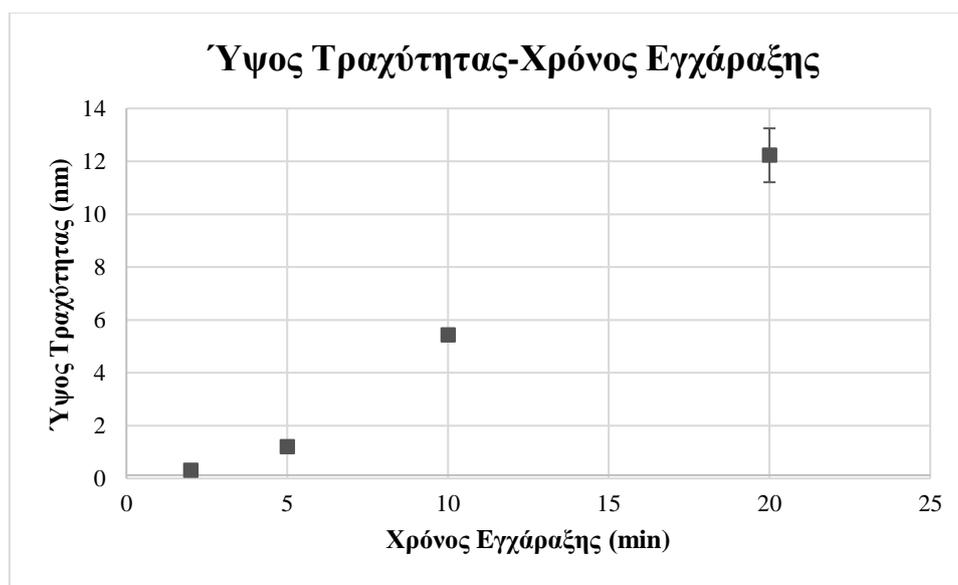


Εικόνα 4.1-5 Εικόνες SEM επιφάνειας που έχει υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος οξυγόνου για είκοσι λεπτά. Αριστερά εικόνα: Μεγέθυνση 5000x, HV 5 kV, HFW 54,1 μm, λήψη στις 40°. Δεξιά εικόνα: Μεγέθυνση 2500x, τάση 5 kV, HFW 108 μm, λήψη στις 40°.

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της κατεργασίας για είκοσι λεπτά, η τραχύτητα έχει γίνει ακόμα πιο έντονη, γεγονός που σημαίνει πως το ύψος της έχει αυξηθεί. Το ύψος της τραχύτητας αυτού του δείγματος ανέρχεται στα $12,23 \pm 1,02$ μm. Η αριστερά εικόνα αποτελεί μεγέθυνση της εικόνας του αρχικού δείγματος κατά 5.000 φορές, ενώ η κλίμακά της φαίνεται στο κάτω δεξιά μέρος της εικόνας, με το ευθύγραμμο τμήμα

που απεικονίζεται να αποτελεί μήκος ίσο με 20 μm . Όσον αφορά την δεξιά εικόνα, αυτή έχει μεγεθυνθεί κατά 2.500 φορές με αποτέλεσμα η κλίμακα της να είναι η διπλάσια της αριστερής και το ευθύγραμμο τμήμα, στο κάτω δεξιά μέρος της, να αποτελεί μήκος ίσο με 40 μm . Η λήψη της συγκεκριμένης εικόνας έχει γίνει με τοποθέτηση του δείγματος στις 45 $^\circ$ ως προς το οριζόντιο επίπεδο.

Στη συνέχεια ακολουθεί διάγραμμα που δείχνει πως μεταβάλλεται το ύψος της τραχύτητας σε σχέση με τον χρόνο εγχάραξης του δείγματος μέσω πλάσματος οξυγόνου.



Διάγραμμα 4.1-1 Μεταβολή του ύψους τραχύτητας συναρτήσει του χρόνου εγχάραξης

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε μια σχεδόν γραμμική αύξηση του ύψους της τραχύτητας σε σχέση με τον χρόνο που εγχάρασσονται τα δείγματα PMMA μέσω πλάσματος οξυγόνου, γεγονός που επιβεβαιώνει τα εύρημα των G. Kokkoris και V.Constantoudis [81] καθώς και τον Gogolides et al. [83]

4.2 Ιδιότητες διαβροχής των επιφανειών με σταγόνες νερού και γλυκερίνης

Ο έλεγχος διαβροχής των δειγμάτων μετά την κατεργασία με πλάσμα, προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός τους σε σχέση με την υδροφοβικότητα, έγινε με την μέτρηση των τιμών των στατικών γωνιών επαφής, υστέρησης και κύλισης.

Για τον χαρακτηρισμό των επιφανειών, ως προς τις ιδιότητες διαβροχής, χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες νερού και γλυκερίνης 5 και 20 μl . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στους πίνακες που θα ακολουθήσουν.

Αρχικά ελέγχθηκαν δείγματα PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία με πλάσμα O_2 για 30 δευτερόλεπτα και 1 λεπτό. Στα δείγματα αυτά δεν έχει γίνει εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 . Παρατηρούμε ότι η απλή διεργασία εγχάραξης μέχρι και ένα λεπτό μετατρέπει τα δείγματα σε υδρόφιλα. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαβροχής για τα ίδια δείγματα μετά την εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 . Χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα για κάθε χρόνο εγχάραξης, σε κάθε ένα από τα οποία έγιναν τρεις μετρήσεις, προκειμένου να εξαχθούν ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα.

Εκτός από την γωνία επαφής του νερού με τα δείγματα, έγινε και η μέτρηση της γωνίας ολίσθησης του νερού πάνω σε αυτά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε κεκλιμένο επίπεδο, η κλίση του οποίου ρυθμίζεται από γωνιόμετρο, πάνω στο οποίο αφέθηκαν σταγόνες νερού με τη χρήση πιπέτας. Έπειτα έγινε έλεγχος της γωνίας στην οποία άρχισαν να απομακρύνονται οι σταγόνες, οπότε και εξαγωγή της γωνίας κύλισής τους (sliding angle). Για τον έλεγχο διαβροχής χρησιμοποιήθηκε σταγόνα νερού όγκου 5 μl .

Πίνακας 4.2-1 Γωνίες επαφής νερού με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος για 30 δευτερόλεπτα και 1 λεπτό χωρίς προσθήκη C_4F_8

5 μl σταγόνα νερού PMMA O_2	30 δευτερόλεπτα		1 λεπτό	
	A	B	A	B
	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής
	47°	45°	48°	50°
	45°	50°	48°	52°
	42°	48°	46°	45°
Μέση Γωνία Επαφής	44,7°	47,7°	47,3°	49,0°
Τυπική απόκλιση	2,1°	2,1°	0,9°	2,9°
Γωνία κύλισης	>15,0° (sticky)		>15,0° (sticky)	

Από τον παραπάνω πίνακα βλέπουμε πως η τράχυνση των δειγμάτων PMMA με πλάσμα οξυγόνου μετατρέπει τις δομές σε υδρόφιλες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του γεγονότος δημιουργίας μικρο και νανοδομών, όπως φαίνεται και από τις εικόνες του SEM στο κεφάλαιο 4.1, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την τον εγκλωβισμό της σταγόνας ανάμεσά τους και της διαπλωσής της πάνω στην επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή ισχύει το μοντέλο του Wenzel, το οποίο έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 1.1.

Πίνακας 4.2-2 Γωνίες επαφής νερού με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος για 30 δευτερόλεπτα και 1 λεπτό με προσθήκη C_4F_8

5 μl σταγόνα νερού PMMA + C_4F_8	30 δευτερόλεπτα (Sticky)		1 λεπτό (Οριακά υπερυδρόφοβη)	
	A	B	A	B
	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής
	145°	131°	160°	157°
	152°	147°	155°	158°
	145°	138°	145°	145°
Μέση Γωνία Επαφής	147,3°	138,7°	153,3°	153,3°
Τυπική απόκλιση	3,3°	6,6°	6,2°	5,9°
Γωνία κύλισης	>15,0°		10,0°	

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι η εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή των υδρόφιλων δειγμάτων σε υδρόφοβα και υπερυδρόφοβα, ανάλογα με τον χρόνο εκτράχυνσης με πλάσμα οξυγόνου. Παρατηρούμε πως τα δείγματα απέκτησαν μεγάλη γωνία επαφής, όμως η γωνία ολίσθησής τους παρέμεινε μεγαλύτερη των 15° . Ουσιαστικά η εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 για 45 δευτερόλεπτα έχει ως συνέπεια να επικαλύπτονται οι δομές που έχουν δημιουργηθεί από το πλάσμα οξυγόνου με ένα λεπτό υδρόφοβο υμένιο που αποτελείται από ενώσεις του τύπου CF_x . Η εναπόθεση πραγματοποιείται για 45 δευτερόλεπτα έτσι ώστε να γίνει επικάλυψη των δομών χωρίς να χαθούν τα χαρακτηριστικά τους και χωρίς να αλλοιωθούν οι μεταξύ τους αποστάσεις. Μεγαλύτεροι χρόνοι εναπόθεσης θα είχαν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση της τοπογραφίας που έχει δημιουργηθεί από την κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου. Η εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 αλλάζει την επιφανειακή χημεία του δείγματος καθώς οι φθοριούχες οργανικές ενώσεις που εναποτίθενται είναι υδρόφοβες. Για τις επιφάνειες των 30s, ακολουθείται το μοντέλο Wenzel, ενώ στις επιφάνειες του 1 λεπτού υπάρχει μετάβαση από το μοντέλο Wenzel στο μοντέλο Cassie-Baxter καθώς η σταγόνα δεν εισέρχεται στις μικρο δομές, δημιουργώντας μικρότερη επιφάνεια επαφής αυτής με την επιφάνεια, κάτι που οδηγεί σε μεγάλες γωνίες επαφής και μικρή υστέρηση.

Στη συνέχεια ελέγχθηκαν δείγματα PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία με πλάσμα O_2 για 2, 10 και 20 min. Στα δείγματα αυτά έγινε, επίσης, εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου μέσω πλάσματος C_4F_8 . Για τον έλεγχο διαβροχής χρησιμοποιήθηκε σταγόνα νερού όγκου 5 μ l.

Τα αποτελέσματα διαβροχής για τους διάφορους χρόνους εγχάραξης παρουσιάζονται παρακάτω. Για κάθε χρόνος εγχάραξης χρησιμοποιήθηκαν τρεις επιφάνειες σε κάθε μία από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις σε διαφορετικές περιοχές τους.

Πίνακας 4.2-3: Γωνίες επαφής σταγόνας νερού 5 μ l με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος οξυγόνου για 2, 10 και 20 λεπτά και έχουν υδροφοβοποιηθεί με εναπόθεση υμενίου μέσω πλάσματος C_4F_8 .

5 μ l σταγόνα νερού	2 λεπτά			10 λεπτά			20 λεπτά		
PMMA O_2 + C_4F_8	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	158°	152°	155°	153°	154°	158°	154°	154°	154,6°
	154°	155°	156°	152°	157°	155°	143°	157°	152,8°
	158°	152°	155°	158°	159°	153°	157°	157,8°	158°
Μέση Γωνία Επαφής	156,7°	153,0°	155,3°	154,3°	156,7°	155,3°	151,3°	156,3°	155,1°
Τυπική απόκλιση	1,9°	1,4°	0,5°	2,6°	2,1°	2,1°	6,0°	1,6°	2,2°
Γωνία κύλισης	5,0°	3,0°	3,0°	3,0°	3,0°	3,0°	3,0°	3,0°	3,0°

Πίνακας 4.2-4: Γωνίες επαφής σταγόνας νερού 5 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος οξυγόνου για 2, 10 και 20 λεπτά και έχουν υδροφοβοποιηθεί με εναπόθεση υμενίου μέσω πλάσματος C_4F_8 . Συγκεντρωτικός πίνακας.

5 μl σταγόνα νερού PMMA $\text{O}_2+\text{C}_4\text{F}_8$	2 λεπτά	10 λεπτά	20 λεπτά
Στατική γωνία επαφής	$155^\circ \pm 2^\circ$	$156^\circ \pm 2^\circ$	$157^\circ \pm 1^\circ$
Γωνία κύλισης	$3,7^\circ \pm 1^\circ$	3°	3°

Όλες οι μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό της κίνησης των σταγόνων που θα παρουσιαστούν παρακάτω έγιναν με σταγόνες όγκου 20 μl . Για τον λόγο αυτό μετρήθηκαν οι γωνίες επαφής καθώς και το μήκος της διεπιφάνειας υγρού-στερεού στα δείγματα PMMA για τους χρόνους εγχάραξης 1, 2, 5 και 10 λεπτά και με σταγόνες νερού 20 μl .

Αρχικά παρατίθενται οι συγκεντρωτικοί πίνακες των γωνιών επαφής, πρόωσης, υποχώρησης και υστέρησης για την περίπτωση νερού πάνω στις επιφάνειες PMMA κατεργασίας για 0, 1, 2, 5, 10 και 20 λεπτών. Στα δείγματα αυτά έγινε εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8 , ενώ ο έλεγχος διαβροχής έγινε με σταγόνα 20 μl . Και στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα για κάθε χρόνο εγχάραξης, σε κάθε ένα από τα οποία πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις σε διαφορετικές περιοχές του ίδιου δείγματος. Το μήκος της διεπιφάνειας υγρού-στερεού υπολογίζεται αυτόματα από το γωνιόμετρο GBX Digidrop Contact Angle Measurement System. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 4.2-12: Γωνίες επαφής σταγόνας νερού 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος για 1, 2, 5, 10 και 20 λεπτά και εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 . Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τρεις μετρήσεις σε τρία διαφορετικά δείγματα για κάθε χρόνο εγχάραξης και έχει υπολογιστεί η τυπική απόκλιση.

20 μl σταγόνα νερού PMMA $\text{O}_2+\text{C}_4\text{F}_8$	Ακατέργαστη	1 λεπτό	2 λεπτά	5 λεπτά	10 λεπτά	20 λεπτά
Στατική γωνία επαφής	$115^\circ \pm 1$	$149^\circ \pm 2$	$152^\circ \pm 1$	$157^\circ \pm 2$	$158^\circ \pm 2$	$160^\circ \pm 1,2$
Γωνία πρόωσης	$120^\circ \pm 2$	$153^\circ \pm 1$	$154^\circ \pm 2$	$160^\circ \pm 2$	$160^\circ \pm 2$	$161^\circ \pm 2$
Γωνία υποχώρησης	$105^\circ \pm 2$	$140^\circ \pm 2$	$149^\circ \pm 1$	$157^\circ \pm 2$	$157^\circ \pm 1$	$158^\circ \pm 2$
Γωνία υστέρησης	15°	13°	4°	3°	3°	3°
Γωνία κύλισης	20°	10°	4°	3°	3°	3°

Εκτός από νερό χρησιμοποιήθηκε και γλυκερίνη, ως ένα εναλλακτικό υγρό με μεγαλύτερο ιξώδες και παρόμοια επιφανειακή ενέργεια, για το χαρακτηρισμό της

κίνησης σταγόνων σε επιφάνειες που εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες διαβροχής, έπειτα από κατεργασία με πλάσμα για διαφορετικούς χρόνους. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζονται στη συνέχεια, τα αποτελέσματα των γωνιών επαφής, του πλάτους της διεπιφάνειας υγρού - στερεού καθώς και της γωνίας κύλισης των σταγόνων γλυκερίνης με τις κατεργασμένες επιφάνειες.

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στατικής γωνίας επαφής, γωνίας πρόωσης, υποχώρησης, υστέρησης και κύλισης για την περίπτωση κίνησης σταγόνων γλυκερίνης πάνω σε επιφάνειες PMMA κατεργασίας για 1, 2, 5, 10 και 20 λεπτών.

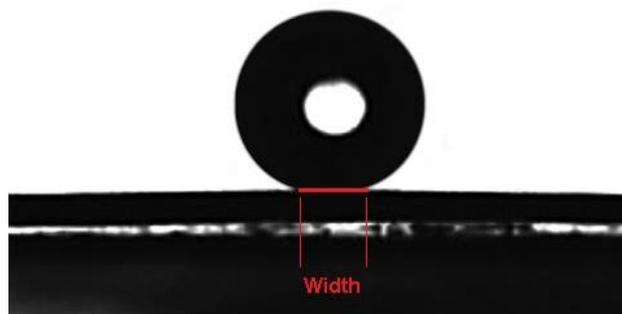
Πίνακας 4.2-13: Γωνίες επαφής σταγόνας γλυκερίνης 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος για 0, 1, 2, 5, 10 και 20 λεπτά και εναπόθεση μέσω πλάσματος C₄F₈. Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τρεις μετρήσεις σε τρία διαφορετικά δείγματα για κάθε χρόνο εγχάραξης και έχει υπολογιστεί η τυπική απόκλιση.

20 μl σταγόνα γλυκερίνης PMMA O₂+C₄F₈	Ακατέργαστη	1 λεπτό	2 λεπτά	5 λεπτά	10 λεπτά	20 λεπτά
Στατική γωνία επαφής	110°± 2	142 ± 2	145 ± 1	151± 2	158 ± 2	158 ± 3
Γωνία πρόωσης	115°± 1,2	157 ± 1,5	158 ± 1	156 ± 2	161± 2	160 ± 2
Γωνία υποχώρησης	100°± 2	140 ± 2	146 ± 1	152 ± 2	157 ± 1	156 ± 2
Γωνία υστέρησης	15°	17°	12°	4°	4°	4°
Γωνία κύλισης	17°	17°	12°	4°	3°	3°

Από τα παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε ότι και για την περίπτωση του νερού όπως και της γλυκερίνης υπάρχει καλή ταύτιση μεταξύ των γωνιών υστέρησης και κύλισης, και ειδικότερα για τους μεγάλους χρόνους κατεργασίας με πλάσμα, όπου οι επιφάνειες είναι περισσότερο υπερυδρόφωτες. Παρατηρούμε επίσης ότι μεγαλύτεροι χρόνοι επεξεργασίας έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερων γωνιών επαφής και μικρότερων γωνιών υστέρησης, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι μεγαλύτεροι χρόνοι κατεργασίας με πλάσμα έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υπερυδρόφοβης συμπεριφοράς. Το γεγονός αυτό συμβαίνει επειδή αυξάνεται το ύψος των δομών, όταν κατεργάζονται τα δείγματα για περισσότερο χρόνο, οπότε αυξάνεται και η μάζα του αέρα που θα βρίσκεται ανάμεσά τους. Η αύξηση του στρώματος του αέρα μεταξύ της επιφάνειας και της σταγόνας οδηγεί σε μικρότερη επαφή της με αυτή οπότε και σε μειωμένη τριβή άρα και αύξηση της υπερυδρόφοβης συμπεριφοράς.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται το πλάτος της διεπιφάνειας στερεού-υγρού μεταξύ της σταγόνας και της επιφάνειας για κάθε περίπτωση τοπογραφίας. Στην πρώτη γραμμή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση του νερού ενώ στην δεύτερη για την περίπτωση της γλυκερίνης. Το πλάτος της διεπιφάνειας υπολογίστηκε από τις φωτογραφίες των σταγόνων πάνω σε επιφάνειες με την χρήση της συσκευής

GBX Digidrop Contact Angle Measurement System, όπως φαίνεται και στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4.2-1 Απεικόνιση μέτρησης του πλάτους διεπιφάνειας

Πίνακας 4.2-14: Πλάτος διεπαφής σταγόνας νερού και γλυκερίνης 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος για 0, 1, 2, 5 και 10 λεπτά και εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα PMMA $\text{O}_2+\text{C}_4\text{F}_8$	Ακατέργαστη	1 λεπτό	2 λεπτά	5 λεπτά	10 λεπτά
Πλάτος διεπαφής Σταγόνας νερού (mm)	2,8 \pm 0,2	2,3 \pm 0,1	2,3 \pm 0,1	2,2 \pm 0,2	2,1 \pm 0,04
Πλάτος διεπαφής Σταγόνας Γλυκερίνης (mm)	3,3 \pm 0,1	2,8 $^{\circ} \pm$ 0,03	2,8 \pm 0,07	2,7 \pm 0,04	2,5 \pm 0,2

Αυτό που γίνεται αντιληπτό από τον παραπάνω πίνακα είναι ότι η διεπαφή μεταξύ σταγόνας γλυκερίνης και επιφάνειας είναι κατά κύριο λόγο μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση της σταγόνας νερού. Το γεγονός αυτό είναι λογικό καθώς η γλυκερίνη έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό, ενώ η επιφανειακή τάση της είναι ελαφρώς μικρότερη από αυτή του νερού. Ο συνδυασμός των δύο αυτών παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα η σταγόνα της γλυκερίνης να έχει μεγαλύτερη επαφή με την επιφάνεια από ότι η σταγόνα του νερού. Παρατηρούμε επίσης ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας οδηγεί στην μείωση του πλάτους της διεπιφάνειας καθώς αυξάνεται η υπερυδροφοβικότητα των επιφανειών.

Οι αναλυτικοί πίνακες των μετρήσεων γωνιών επαφής καθώς και του πλάτους της διεπιφάνειας παρατίθενται στο παράρτημα 5.2.

4.3 Υπολογισμός της ελάχιστης δύναμης (δύναμη κατωφλίου) μέσω μετρήσεων πίεσης για την εκκίνηση σταγόνων νερού και γλυκερίνης

Αφού παρουσιάστηκαν οι γωνίες επαφής και υστέρησης των σταγόνων νερού και γλυκερίνης με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος για διαφορετικούς χρόνους, συνεχίζουμε με την παρουσίαση της ελάχιστης δύναμης που απαιτείται ώστε να αρχίσει η κίνηση των σταγόνων αυτών όταν βρίσκονται πάνω σε

επιφάνειες που εμφανίζουν διαφορετική τοπογραφία, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν οι διαφορετικές ιδιότητες διαβροχής ή ακόμη και παρόμοιες ιδιότητες διαβροχής με διαφορετική τοπογραφία επηρεάζουν την τιμή της ελάχιστης δύναμης που απαιτείται για την έναρξη της κίνησης των σταγόνων.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μελετήθηκαν σταγόνες νερού και γλυκερίνης όγκου 20 μl , καθώς σε αυτόν τον όγκο η επίδραση των βαρυτικών δυνάμεων στο σχήμα της σταγόνας είναι σχετικά μικρή, ενώ ταυτόχρονα γίνεται εφικτή η σταθεροποίησή τους πάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Η χρήση σταγόνων μικρότερου όγκου καθιστά αδύνατη την σταθεροποίηση αυτών, πάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες, ειδικά για μεγάλους χρόνους επεξεργασίας. Για τον λόγο αυτό, μελετήθηκαν επιφάνειες που έχουν υποστεί τράχυνση πλάσματος για 0, 2, 5 και 10 λεπτά για την περίπτωση της γλυκερίνης, ενώ για την περίπτωση του νερού μελετήθηκαν επιφάνειες κατεργασίας πλάσματος για 0, 2 και 5 λεπτών. Η σταθεροποίηση σταγόνας νερού 20 μl πάνω σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια κατεργασίας 10 λεπτών καθιστούσε πολύ δύσκολη την διεξαγωγή του πειράματος οπότε και εγκαταλείφθηκε. Σε όλες τις επιφάνειες έχει γίνει εναπόθεση ενός λεπτού υδρόφοβου υμενίου μέσω πλάσματος C_4F_8 για 45 δευτερόλεπτα, μετά από την εκτράχυνση. Η επιφάνεια κατεργασίας των μηδέν λεπτών είναι η μη κατεργασμένη με πλάσμα επίπεδη επιφάνεια αναφοράς, στην οποία όμως έχει γίνει μόνο εναπόθεση του λεπτού υδρόφοβου υμενίου (υδρόφοβη με μεγάλη γωνία υστέρησης) ώστε να έχει την ίδια επιφανειακή χημεία με τις υπόλοιπες αλλά διαφορετική (επίπεδη) τοπογραφία. Η επιφάνεια αυτή μελετάται προκειμένου να παρουσιαστεί η μεταβολή των ιδιοτήτων διαβροχής όταν οι επιφάνειες υφίστανται εκτράχυνση με το πλάσμα. Η κατεργασία μέσω πλάσματος οξυγόνου των επιφανειών για δύο λεπτά και η εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 τις μετατρέπει οριακά σε υπερυδρόφοβες στον αντιδραστήρα πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε, για αυτό και μελετήθηκε αυτός ο χρόνος εγχάραξης (υπερυδρόφοβη με μεγάλη γωνία υστέρησης). Η εγχάραξη μέσω πλάσματος οξυγόνου για πέντε λεπτά και η μετέπειτα εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 οδηγεί στην μετατροπή της επιφάνειας σε υπερυδρόφοβη με μικρή γωνία υστέρησης, ενώ η εγχάραξη για δέκα λεπτά και η μετέπειτα εναπόθεση υδρόφοβου υμενίου, οδηγεί και στην εμφάνιση υπερελαιόφοβης συμπεριφοράς.

Η μελέτη αυτών των χρόνων επεξεργασίας πλάσματος μπορεί να μας δώσει πληροφορίες, για την οριακή δύναμη που απαιτείται να ασκηθεί, προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα πάνω στην επιφάνεια, για ένα μεγάλο εύρος διαβροχής

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου να γίνει ο προσδιορισμός αυτής της οριακής δύναμης είναι η εξής: Αρχικά αναλύεται το βίντεο μέσω του λογισμικού Tracker και χωρίζεται σε καρέ. Το καρέ στο οποίο παρατηρείται μεταβολή της μετατόπισης είναι και αυτό στο οποίο η σταγόνα αρχίζει να κινείται. Για την μετατροπή του αριθμού του συγκεκριμένου καρέ σε χρόνο, διαιρείται αυτός ο αριθμός με τα 120 ή τα 240 fps ανάλογα με την λήψη που πραγματοποιήθηκε. Το αποτέλεσμα της διαίρεσης μας δίνει τον απόλυτο χρόνο έναρξης της κίνησης της σταγόνας σε δευτερόλεπτα. Έπειτα από τα δεδομένα που έχουν ληφθεί από το καταγραφικό της πίεσης, βρίσκουμε τον συγκεκριμένο χρόνο και στη συνέχεια την τάση που αντιστοιχεί σε αυτόν. Στη συνέχεια μετατρέπουμε την τάση σε διαφορετική στατική πίεση μέσω της σχέσης

$$\delta P = \frac{1000}{80} (V - V_{background}),$$

όπου δP η διαφορική στατική πίεση (P στατικό με ταχύτητα αέρα $u=0$ – P στατικό με ταχύτητα αέρα u), V η μετρούμενη τάση και $V_{background}$ η τάση υποβάθρου, δηλαδή η τάση που προκύπτει από το όργανο μέτρησης της πίεσης όταν η αεροσήραγγα είναι κλειστή. Ως τάση υποβάθρου σε μια μέτρηση χρησιμοποιήθηκε η μικρότερη τιμή τάσης στη συγκεκριμένη μέτρηση, καθώς υπάρχει μεγάλη διασπορά μεταξύ των ελάχιστων τιμών.

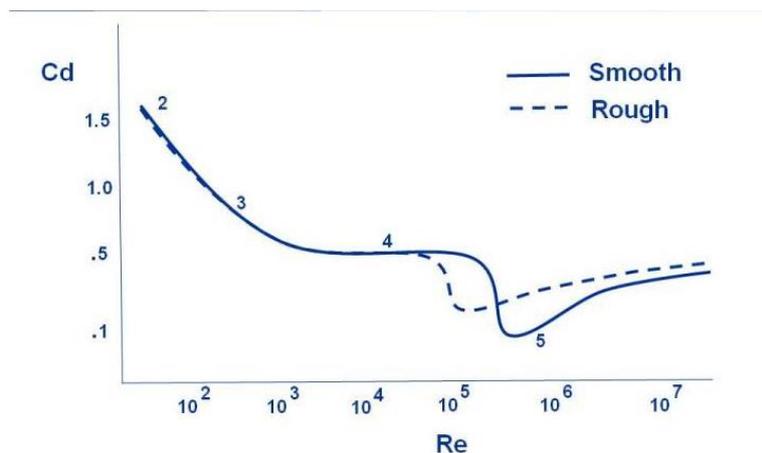
Η αεροδυναμική δύναμη που ασκείται στην σταγόνα υπολογίζεται από την σχέση

$$F_D = \frac{1}{2} \rho \cdot u^2 \cdot C_d \cdot A$$

όπου $\rho = 1,225 \text{ kg/m}^3$ η πυκνότητα του αέρα σε θερμοκρασία δωματίου, u η σχετική ταχύτητα του αέρα μέσα στην αεροσήραγγα, C_d ο συντελεστής αεροδυναμικής αντίστασης που εξαρτάται από το σχήμα του αντικειμένου πάνω στο οποίο προσπίπτει η ροή και $A = 8,90794 \cdot 10^{-6}$ η επιφάνεια της σταγόνας των 20 μl που είναι κάθετη στην ροή. Με την θεώρηση ότι η σταγόνα είναι μια τέλεια σφαίρα, η επιφάνεια που είναι κάθετη στη ροή είναι αυτή του τέλει κύκλου. Η ταχύτητα της ροής μέσα στην αεροσήραγγα υπολογίζεται μέσω της πίεσης από την εξίσωση Bernoulli, οπότε αυτή θα είναι:

$$u = \sqrt{\frac{2\delta P}{\rho}}$$

Ο συντελεστής αεροδυναμικής αντίστασης C_d εξαρτάται από το σχήμα του αντικειμένου το οποίο δέχεται την ροή. Θεωρώντας ότι η σταγόνα έχει σφαιρικό σχήμα και λαμβάνοντας υπόψη τους αριθμούς Reynolds που εμφανίζονται στην πειραματική διαδικασία, οι οποίοι είναι μεταξύ των 50-2000, η εξάρτηση του από τον αριθμό Reynolds δεν μπορεί να θεωρηθεί γραμμική, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 4.3-1 Μεταβολή του συντελεστή αεροδυναμικής αντίστασης με την αύξηση του αριθμού Reynolds. Πηγή: <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/dragSphere.html>

Επομένως πρέπει να γίνει μια πιο σύνθετη συσχέτιση της μεταβολής του C_d σε σχέση με τον αριθμό Reynolds. Οι Nian-Sheng Chen et al. [84] προτείνουν μια εξίσωση που

προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα με πολύ μικρό σφάλμα. Η σχέση αυτή, η οποία δίνεται παρακάτω, θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία για τον υπολογισμό της αεροδυναμικής δύναμης που δέχεται η σταγόνα. Επομένως:

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0,27Re)^{0,43} + 0,47 [1 - e^{(-0,04Re^{0,38})}]$$

όπου ο αριθμός Re είναι ένας αδιάστατος αριθμός που ισούται με:

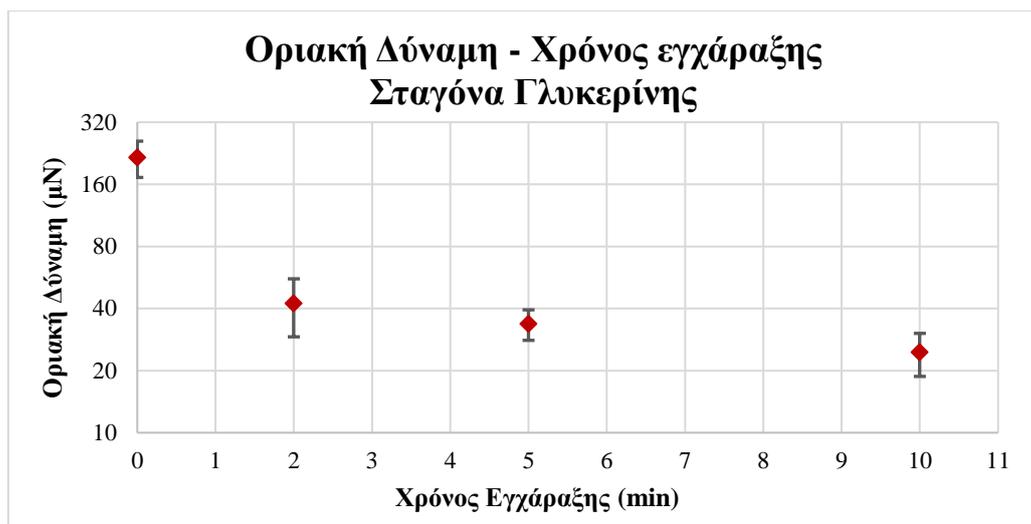
$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D}{\mu}$$

με u τη σχετική ταχύτητα της ροής ως προς το αντικείμενο, D τη διάμετρο του αντικειμένου και μ το δυναμικό ιξώδες του αέρα.

Ως σχετική ταχύτητα ορίζεται η διαφορά μεταξύ της ταχύτητας της ροής του αέρα και της ταχύτητας της κινούμενης σταγόνας. Στην περίπτωση των σταγόνων γλυκερίνης, οι ταχύτητες που αναπτύσσονται είναι δυο με τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερες από την ταχύτητα της ροής μέσα στην αεροσήραγγα και επομένως ως σχετική ταχύτητα παίρνουμε κατά προσέγγιση την ταχύτητα της ροής παραλείποντας την ταχύτητα της σταγόνας. Στην περίπτωση των σταγόνων νερού, η προσέγγιση αυτή θα πρέπει να ελεγχθεί σε υψηλές ταχύτητες της σταγόνας. Κατά την εκκίνηση της σταγόνας η ταχύτητά της είναι σχεδόν μηδενική οπότε η ταχύτητα που χρησιμοποιούμε στις εξισώσεις είναι αυτή της ροής.

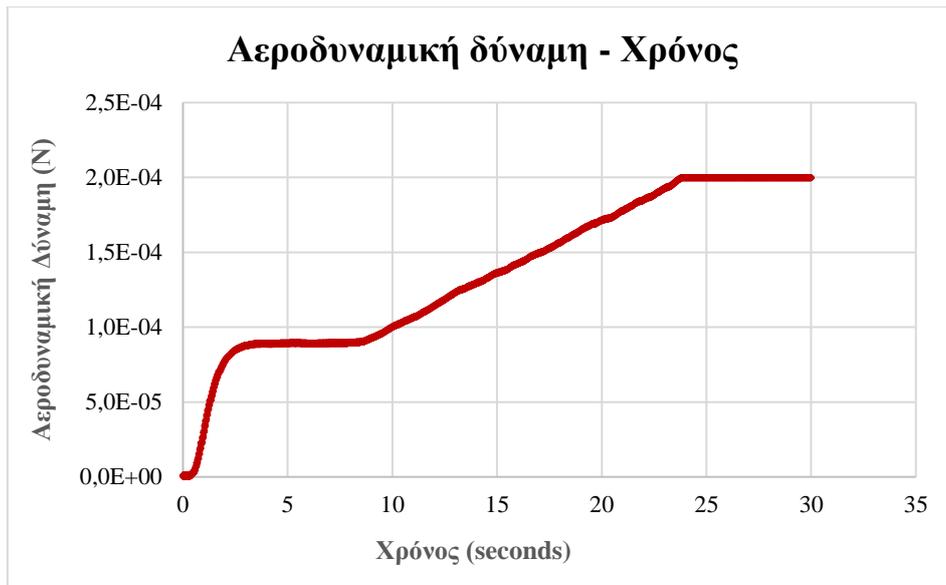
Στην περίπτωση της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας να σημειώσουμε ότι η ελάχιστη δύναμη που μπορεί να μετρηθεί είναι $1,80 \cdot 10^{-7} N$, ενώ η μέγιστη ανέρχεται στα $1,99 \cdot 10^{-4} N$, συνεπώς οι μετρήσεις μας θα κυμαίνονται σε αυτό το εύρος. Οι τιμές αυτές προκύπτουν από την μετατροπή της ελάχιστης και μέγιστης πίεσης που καταγράφει το διαφορικό μανόμετρο σε δύναμη. Η ελάχιστη τάση που μπορεί να εξαχθεί με τα συγκεκριμένα μετρητικά όργανα είναι $6,070335 V$, που αντιστοιχεί σε πίεση $0,009187 Pa$ η οποία συνεπάγεται σε τιμή του C_d $0,8497$. Η μέγιστη δύναμη προκύπτει από την εφαρμογή της μέγιστης μετρούμενης τάσης, η οποία ανέρχεται στα $10,368 V$, στην εξίσωση της δύναμης. Κατά συνέπεια, η τάση αυτή συνεπάγεται σε πίεση $53,735 Pa$ η οποία με τη σειρά της δίνει τιμή του συντελεστή αεροδυναμικής αντίστασης στα $0,4177$ και δύναμη κοντά στα $0,2 mN$.

Ξεκινάμε με την περίπτωση της κίνησης σταγόνων γλυκερίνης σε ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και σε επιφάνειες κατεργασίας 2, 5 και 10 λεπτών τράχυνσης μέσω πλάσματος οξυγόνου. Για κάθε χρόνο χρησιμοποιήθηκαν δύο με τρεις μετρήσεις προκειμένου να εξαχθεί η οριακή δύναμη κίνησης της σταγόνας. Παρακάτω παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των δυνάμεων που απαιτούνται προκειμένου να αρχίσει η κίνηση σταγόνων γλυκερίνης σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία. Στον κατακόρυφο άξονα αναγράφονται οι τιμές της δύναμης σε λογαριθμικό άξονα, ενώ στον οριζόντιο, ο χρόνος εγχάραξης σε λεπτά.



Διάγραμμα 4.3-2 Οριακή Δύναμη - Χρόνος εγχάραξης για σταγόνα γλυκερίνης

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας μέσω πλάσματος οξυγόνου μειώνει την δύναμη που απαιτείται προκειμένου να κινηθεί μια σταγόνα γλυκερίνης. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση του χρόνου κατεργασίας στις συνθήκες μεγάλης ανισοτροπίας, που έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 3.7, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, δηλαδή την δημιουργία δομών μεγαλύτερου ύψους και πολυπλοκότητας που εμφανίζουν τοπογραφία στην μικρο και νανοκλίμακα. Η αύξηση της τραχύτητας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της γωνίας επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια και τη μείωση της γωνίας υστέρησης, καθώς αλλάζει το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας (δηλαδή η αναλογία στερεού-αέρα), κάνοντας την έτσι, περισσότερο υπερυδροφοβή. Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της επιφάνειας που δεν έχει υποστεί τράχυνση μέσω πλάσματος αλλά μόνο εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8 , η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα είναι $216 \pm 43 \mu N$, τιμή πολύ μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες που εμφανίζονται στο διάγραμμα. Αυτό οφείλεται στην μικρή γωνία επαφής και την υψηλή γωνία υστέρησης που αναπτύσσεται μεταξύ του C_4F_8 και της γλυκερίνης. Η μετρούμενη γωνία επαφής με σταγόνα γλυκερίνης είναι $110^\circ \pm 2^\circ$, ενώ η γωνία υστέρησης εμφανίζεται μεγαλύτερη των 15° . Το τυπικό σφάλμα της μέτρησης της οριακής δύναμης είναι αρκετά μεγάλο καθώς η συγκεκριμένη τιμή προέκυψε από προσαρμογή γραμμικής εξίσωσης στην γραμμική περιοχή του διαγράμματος αεροδυναμικής δύναμης – χρόνου και επέκτασης της μέχρι την χρονική στιγμή εκκίνησης της σταγόνας. Αυτό έγινε επειδή η μέγιστη τιμή δύναμης που μπορεί να μετρηθεί με το συγκεκριμένο μετρητικό όργανο είναι $1,99 \cdot 10^{-4} N$.



Διάγραμμα 4.3-3 Αεροδυναμική δύναμη-χρόνος

Η ευθεία προσαρμόστηκε στο τμήμα της καμπύλης μεταξύ 8,315s και 23,525 s καθώς ο απόλυτος χρόνος εκκίνησης της σταγόνας για αυτή την επιφάνεια είναι 226,558 s. Στο τμήμα αυτό προσαρμόστηκε ευθεία της μορφής

$$F_d = 7 \cdot 10^{-6}t + 3 \cdot 10^{-5}$$

και επομένως η τιμή της δύναμης που προέκυψε είναι 216 μN. Η αμέσως επόμενη τιμή είναι αυτή της κατεργασίας μέσω πλάσματος οξυγόνου για 2 λεπτά. Παρατηρείται ότι η τιμή των $41,45 \pm 13,3$ μN είναι μικρότερη κατά μια τάξη μεγέθους από αυτή που μετρήθηκε στην περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας και αυτό οφείλεται στην υψηλή γωνία επαφής και την μικρότερη γωνία υστέρησης που εμφανίζει η σταγόνα της γλυκερίνης με την επιφάνεια των 2 λεπτών. Όπως φαίνεται και στον πίνακα του παραπάνω κεφαλαίου, η στατική γωνία επαφής της γλυκερίνης με την επιφάνεια των 2 λεπτών είναι 145° ενώ η γωνία υστέρησης υπολογίζεται στις 12° . Οι τιμές των γωνιών αυτών μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια που έχει υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος για 2 λεπτά και μετέπειτα εναπόθεση με C_4F_8 μπορεί να χαρακτηριστεί ως οριακά υπερυδρόφοβη. Από το διάγραμμα της οριακής δύναμης ως προς τον χρόνο εγχάραξης παρατηρούμε ότι οι επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί μέσω πλάσματος οξυγόνου για 5 και 10 λεπτά παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές δύναμης που απαιτείται για την έναρξη της κίνησης της σταγόνας πάνω σε αυτές. Η δύναμη που απαιτείται για την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια των 5 λεπτών είναι $25,3 \pm 3,7$ μN ενώ η γωνία επαφής της με την επιφάνεια είναι 151° και η υστέρηση 4° . Αντίστοιχα, η δύναμη που χρειάζεται για την έναρξη της κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια των δέκα λεπτών είναι $20,44 \pm 5,8$ μN με γωνία επαφής 158° και υστέρησης 4° .

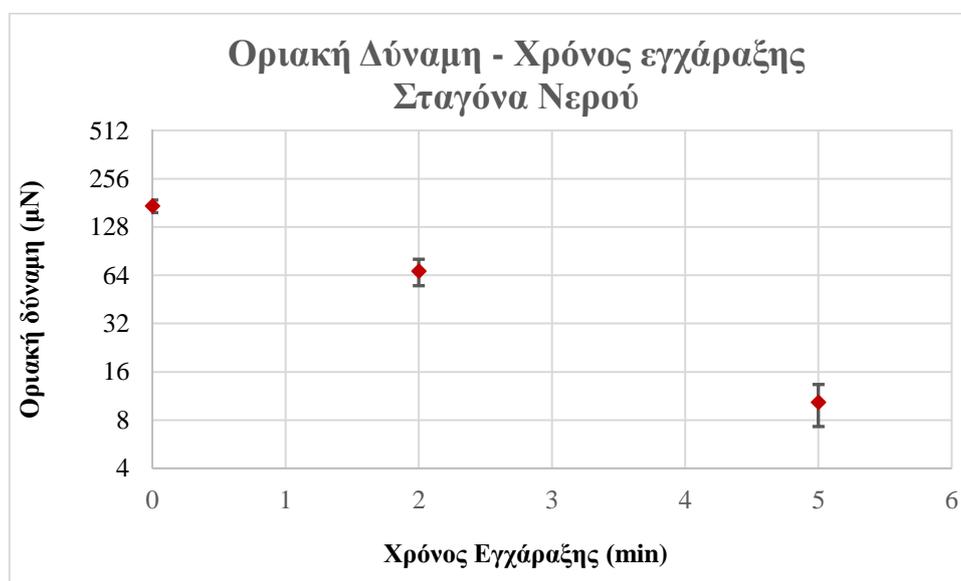
Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι μετά από χρόνο εγχάραξης 5λεπτών δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις δυνάμεις που απαιτούνται για την έναρξη της κίνησης των σταγόνων γλυκερίνης πάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες καθώς οι επιφάνειες αυτές παρουσιάζουν υψηλές γωνίες επαφής με τις σταγόνες και πολύ μικρή υστέρηση.

Προκειμένου να κινηθεί μια σταγόνα πάνω σε μια οποιαδήποτε επιφάνεια πρέπει να υπερνικηθεί η δύναμη της στατικής τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ αυτής και της επιφάνειας. Όπως έχουν αναφέρει πολλοί ερευνητές, η δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ των επιφανειών και μιας σταγόνας εξαρτάται σημαντικά από την γωνία υστέρησης της πάνω σε αυτή. Η εξάρτηση της τριβής από την γωνία υστέρησης φαίνεται στον παρακάτω τύπο:

$$F_t = kL\gamma(\cos\theta_{Reseding} - \cos\theta_{advancing})$$

Εκτός της γωνίας υστέρησης σημαντικό ρόλο έχει και το πλάτος της διεπιφάνειας επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, με την αύξηση του να αυξάνει την τιμή της δύναμης τριβής. Το γεγονός ότι οι δυνάμεις είναι παρόμοιες στις επιφάνειες των 5 και 10 λεπτών οφείλεται, συνεπώς, στο ότι οι γωνίες υστέρησης τους έχουν την ίδια τιμή ενώ η διαφορά τους έγκειται ουσιαστικά στο πλάτος επαφής, εάν παραλείψουμε τον συντελεστή τριβής k . Το πλάτος της διεπιφάνειας επαφής της σταγόνας γλυκερίνης με την επιφάνεια των 5 λεπτών είναι 2,7 mm ενώ για την επιφάνεια των 10 λεπτών 2,5 mm.

Συνεχίζουμε με την περίπτωση των σταγόνων νερού 20 μl σε επιφάνειες που έχουν υποστεί εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 2 και 5 λεπτά καθώς και σε επιφάνειες που δεν έχουν κατεργαστεί. Σε όλες τις επιφάνειες έχει γίνει εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 προκειμένου να αποκτήσουν υδρόφοβη και υπερυδρόφοβη συμπεριφορά. Για τον υπολογισμό της δύναμης που απαιτείται προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα νερού πάνω στις επιφάνειες ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία. Το διάγραμμα της οριακής δύναμης που απαιτείται για την κίνηση σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνειες κατεργασμένες με πλάσμα ως προς τον χρόνο εγχάραξης παρατίθεται ακριβώς παρακάτω.



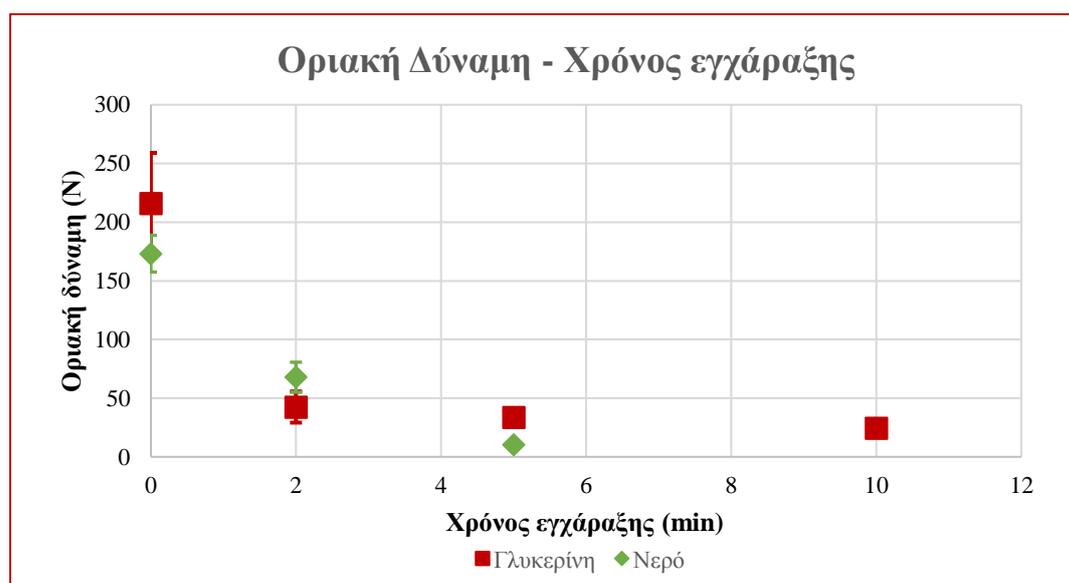
Διάγραμμα 4.3-4 Οριακή δύναμη – Χρόνος εγχάραξης, σταγόνα νερού

Όπως και στην περίπτωση της γλυκερίνης έτσι και στην περίπτωση του νερού παρατηρούμε ότι η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να κινηθεί μια σταγόνα πάνω σε μια επιφάνεια που δεν έχει υποστεί τράχυνση μέσω πλάσματος αλλά μόνο εναπόθεση με C_4F_8 είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί

μέσω τράχυνσης πλάσματος οξυγόνου και μετέπειτα εναπόθεση με C_4F_8 . Η τιμή της δύναμης που πρέπει να ασκηθεί σε μια σταγόνα νερού η οποία βρίσκεται πάνω σε μια επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση υδρόφοβου υμενίου με πλάσμα C_4F_8 είναι $173 \pm 15,6 \mu N$, η γωνία επαφής της με σταγόνα νερού 20 μl , $130^\circ \pm 3^\circ$, ενώ η γωνία υστέρησης της εμφανίζεται μεγαλύτερη των 15° . Και στην περίπτωση αυτή εξαιτίας του μέγιστου ορίου των 10,368 V, η δύναμη που απαιτείται για την εκκίνηση της σταγόνας νερού πάνω στο υδρόφοβο υμένιο βρέθηκε μέσω προσαρμογής γραμμικής εξίσωσης στο διάγραμμα μεταβολής της αεροδυναμικής δύναμης σε σχέση με τον χρόνο.

Στην περίπτωση της επιφάνειας που έχει υποστεί τράχυνση πλάσματος για δύο λεπτά, η οριακή δύναμη κίνησης της σταγόνας εμφανίζεται σημαντικά μικρότερη και αυτό διότι η επιφάνεια των δύο λεπτών εμφανίζει μεγάλη γωνία επαφής με το νερό, η οποία ανέρχεται στις 155° , και σχετικά μικρή γωνία υστέρησης στις 5° . Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι η επιφάνεια των δύο λεπτών εμφανίζει οριακά υπερυδρόφοβη συμπεριφορά. Όσον αφορά την επιφάνεια που έχει υποστεί κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου για πέντε λεπτά, η οριακή δύναμη που κινεί την σταγόνα νερού πάνω σε αυτή εμφανίζεται ακόμα μικρότερη, καθώς η επιφάνεια επαφής της με σταγόνα νερού είναι μεγαλύτερη, με τιμή 158° , ενώ η υστέρηση εμφανίζεται με μικρότερη τιμή στις 3° . Όπως έχει αναφερθεί, η δύναμη τριβής εξαρτάται σημαντικά από την γωνία υστέρησης και από το πλάτος επαφής, το οποίο εξαρτάται από την στατική γωνία επαφής κατά την μελέτη σταγόνες συγκεκριμένου υγρού και όγκου. Αύξηση της γωνίας επαφής συνεπάγεται μείωση του πλάτους επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια.

Συνεχίζουμε με το συγκεντρωτικό διάγραμμα όπου φαίνονται οι δυνάμεις κίνησης που απαιτούνται για την κίνηση σταγόνων νερού και γλυκερίνης πάνω σε επιφάνειες που έχουν υποστεί τράχυνση μέσω πλάσματος για διαφορετικούς χρόνους. Με κόκκινο χρώμα και τετράγωνο σχήμα απεικονίζονται οι τιμές της δύναμης που απαιτούνται για να κινηθούν σταγόνες γλυκερίνης πάνω στις κατεργασμένες επιφάνειες, ενώ με πράσινο χρώμα και ρομβοειδές σχήμα απεικονίζονται οι αντίστοιχες τιμές για τις σταγόνες νερού.



Διάγραμμα 4.3-5 οριακή δύναμη-χρόνος για νερό και γλυκερίνη

Παρατηρούμε ότι οι δυνάμεις που απαιτούνται για την κίνηση των σταγόνων γλυκερίνης είναι γενικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες για τις σταγόνες νερού εκτός από την περίπτωση της επιφάνειας των δύο λεπτών όπου η δύναμη που απαιτείται για την εκκίνηση σταγόνας νερού εμφανίζεται μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για σταγόνα γλυκερίνης. Οι τιμές αυτές όμως βρίσκονται μέσα στα όρια του σφάλματος, οπότε δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι η δύναμη που απαιτείται για την κίνηση της σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια δύο λεπτών ότι είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για την σταγόνα γλυκερίνης. Να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο ότι η οριακή δύναμη που απαιτείται για την κίνηση της σταγόνας νερού στην επιφάνεια των δέκα λεπτών δεν μπορούσε να μετρηθεί καθώς η σταγόνα δεν ισορροπούσε πάνω στην επιφάνεια. Αναμένεται όμως να έχει οριακή δύναμη ίση ή και μικρότερη από αυτή που εμφανίζεται στην επιφάνεια των πέντε λεπτών. Το γεγονός ότι απαιτούνται μεγαλύτερες δυνάμεις για την κίνηση σταγόνων γλυκερίνης συγκριτικά με τις σταγόνες νερού όταν βρίσκονται στις ίδιες επιφάνειες, οφείλεται στη μεγαλύτερη τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ των σταγόνων γλυκερίνης σε σχέση με τις σταγόνες νερού. Επιπλέον η μάζα της σταγόνας γλυκερίνης των 20 μl είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την σταγόνα νερού ίδιου όγκου και επομένως έχει λίγο μεγαλύτερη αδράνεια. Συνεπώς, όπως φαίνεται και από τους νόμους του Νεύτωνα, για να επιταχυνθούν οι δύο σταγόνες νερού και γλυκερίνης με το ίδιο μέτρο επιτάχυνσης, θα απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη όσο μεγαλύτερη είναι και η μάζα, όπως στην περίπτωση της γλυκερίνης. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα της γλυκερίνης είναι 1260 kg/m^3 στους 15°C , ενώ του νερού $999,06 \text{ kg/m}^3$ στους 15°C διαμορφώνοντας έτσι τις μάζες των σταγόνων γλυκερίνης και νερού στα $2,52 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$ και $1,998 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$ αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή των μαζών είναι μικρή και συνεπώς επιδράει κατά ένα μικρό ποσοστό στην δύναμη που απαιτείται κατά την εκκίνηση των σταγόνων. Εάν λάβουμε υπόψη το ισοζύγιο των δυνάμεων που επιδρούν πάνω σε μια σταγόνα κατά την εκκίνησή της, θα προκύψει η συγκεκριμένη σχέση για την οριακή δύναμη που απαιτείται κατά την εκκίνηση:

$$F_{\text{οριακό}} = m \cdot a_0 + F_{\text{τριβής}}$$

όπου a_0 η αρχική επιτάχυνση.

Από τη σχέση αυτή παρατηρούμε ότι η δύναμη επηρεάζεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από την δύναμη της τριβής η οποία όπως είδαμε και παραπάνω εξαρτάται από το πλάτος επαφής, τη γωνία υστέρησης και την επιφανειακή ενέργεια του υγρού.

Δεδομένου ότι η επιφανειακή ενέργεια της γλυκερίνης και του νερού έχουν πολύ κοντινές τιμές, οι οποίες ανέρχονται σε $0,0735 \text{ N/m}$ για νερό και $0,064 \text{ N/m}$ για γλυκερίνη, συμπεραίνουμε ότι η οριακή δύναμη εξαρτάται κυρίως από την γωνία υστέρησης και το πλάτος επαφής για την περίπτωση που μελετάμε. Συνεπώς, εφόσον οι γωνίες επαφής εμφανίζονται, κατά κανόνα, μικρότερες για την περίπτωση της γλυκερίνης από ότι για την περίπτωση του νερού και επιπλέον το πλάτος επαφής όπως και η γωνία υστέρησης είναι μεγαλύτερες για την γλυκερίνη από ότι για το νερό, η οριακή δύναμη που απαιτείται για την κίνηση της γλυκερίνης θα είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για την κίνηση του νερού.

4.4 Ανάλυση κίνησης σταγόνων υγρών σε επιφάνειες κατεργασμένες με πλάσμα

Αφού παρουσιάστηκαν οι οριακές δυνάμεις που απαιτούνται προκειμένου να αρχίσει η κίνηση των σταγόνων πάνω σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία, συνεχίζουμε με την ανάλυση της κίνησης των σταγόνων πάνω στις συγκεκριμένες επιφάνειες.

Προκειμένου να γίνει η μελέτη της κίνησης και πιο συγκεκριμένα της μετατόπισης της σταγόνας σε σχέση με τον χρόνο, έγινε χρήση του λογισμικού προγράμματος Tracker, η λειτουργία του οποίου αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3.9.

Τα δεδομένα που λαμβάνουμε από το Tracker είναι η μετατόπιση της σταγόνας από την αρχική της θέση για κάθε ένα καρέ του βίντεο. Διαιρώντας τον αριθμό του κάθε καρέ με την ταχύτητα λήψης του βίντεο προκύπτει ο πραγματικό απόλυτος χρόνος κάθε μέτρησης. Έτσι, ο αριθμός του κάθε καρέ διαιρείται είτε με τα 120 fps, είτε με τα 240 ανάλογα με την ποιότητα της λήψης. Στη συνέχεια έγινε προσαρμογή πολυωνύμου τρίτου βαθμού στις καμπύλες της μετατόπισης ως προς τον χρόνο. Η μορφή του πολυωνύμου που προσαρμόστηκε σε κάθε περίπτωση είναι:

$$x = at^3 + bt^2 + c$$

όπου x , t η μετατόπιση και ο χρόνος αντίστοιχα, ενώ τα a , b , c είναι σταθεροί όροι που προκύπτουν από την προσαρμογή στα δεδομένα. Η μορφή αυτή του πολυωνύμου επιλέχθηκε επειδή τα πολυώνυμα τρίτου βαθμού προσαρμόζονται πολύ ικανοποιητικά στα πειραματικά μας δεδομένα, ενώ η χρήση πολυωνύμου μεγαλύτερου βαθμού θα είχε ως συνέπεια την αποτύπωση των σφαλμάτων των πειραματικών μετρήσεων στις εξαγόμενες εξισώσεις και για τον λόγο αυτό δεν κρίθηκε αναγκαία. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μορφή της εξίσωσης μηδενίζει την αρχική ταχύτητα καθώς η πρώτη παράγωγος της δίνει:

$$v = 3at^2 + 2bt, \text{ όπου για } t = 0 \Rightarrow v = 0$$

Ο μηδενισμός της αρχικής ταχύτητας είναι απαραίτητος καθώς η καταγραφή της σταγόνας ξεκινάει από την κατάσταση ηρεμίας της.

Η δεύτερη παράγωγος της μετατόπισης, θα δώσει την εξίσωση της επιτάχυνσης η οποία θα έχει την μορφή:

$$a = 6 \cdot at + 2b$$

όπου ο παράγοντας $2b$ δηλώνει την αρχική επιτάχυνση a_0 .

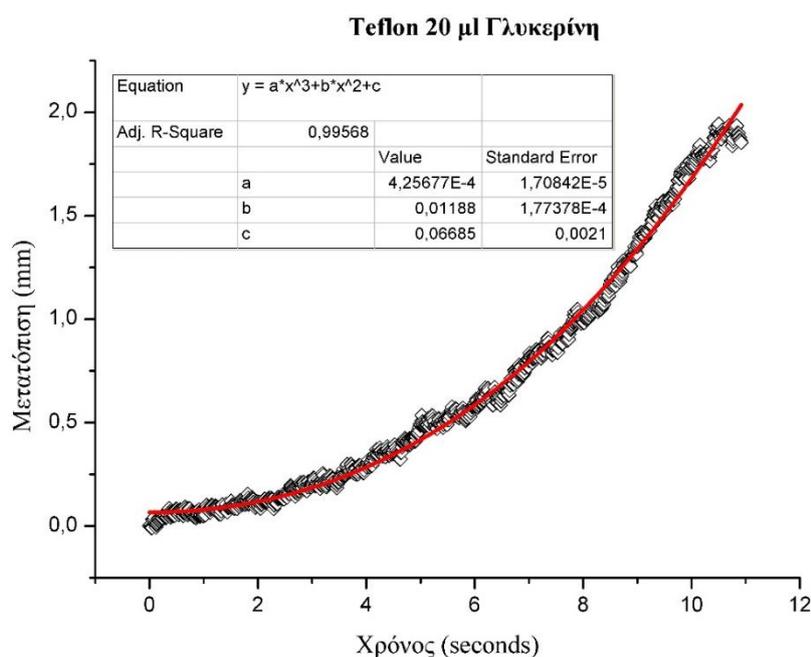
Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα της μετατόπισης σταγόνων γλυκερίνης και νερού πάνω σε επιφάνειες που έχουν υποστεί τράχυνση πλάσματος για διαφορετικό χρόνο.

4.4.1 Ανάλυση κίνησης σταγόνων γλυκερίνης

Για κάθε χρόνο εγχάραξης έχουν πραγματοποιηθεί δύο με τρεις μετρήσεις προκειμένου να εξαχθούν έγκυρα συμπεράσματα. Αρχικά παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν με σταγόνες γλυκερίνης όγκου 20 μl . Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με μαύρα ή άσπρα ρομβοειδή σημεία, ενώ τα σημεία του προσαρμοσμένου πολυωνύμου είναι

κόκκινες τελείες. Σε κάθε διάγραμμα, ο κατακόρυφος άξονας είναι ο άξονας της μετατόπισης του κέντρου μάζας της σταγόνας. Οι τιμές του κατακόρυφου άξονα υποδηλώνουν την σχετική θέση της σταγόνας ως προς την αρχική της θέση, προκύπτουν δηλαδή από την διαφορά $x - x_0$. Αντίστοιχα, ο οριζόντιος άξονας φέρει τις σχετικές τιμές του χρόνου, οι οποίες προκύπτουν από την διαφορά $t - t_0$, όπου t_0 ο χρόνος που λαμβάνεται από την διαίρεση του αριθμού καρτέ, στο οποίο αρχίζει να κινείται η σταγόνα, ως προς την ταχύτητα λήψης του βίντεο σε fps.

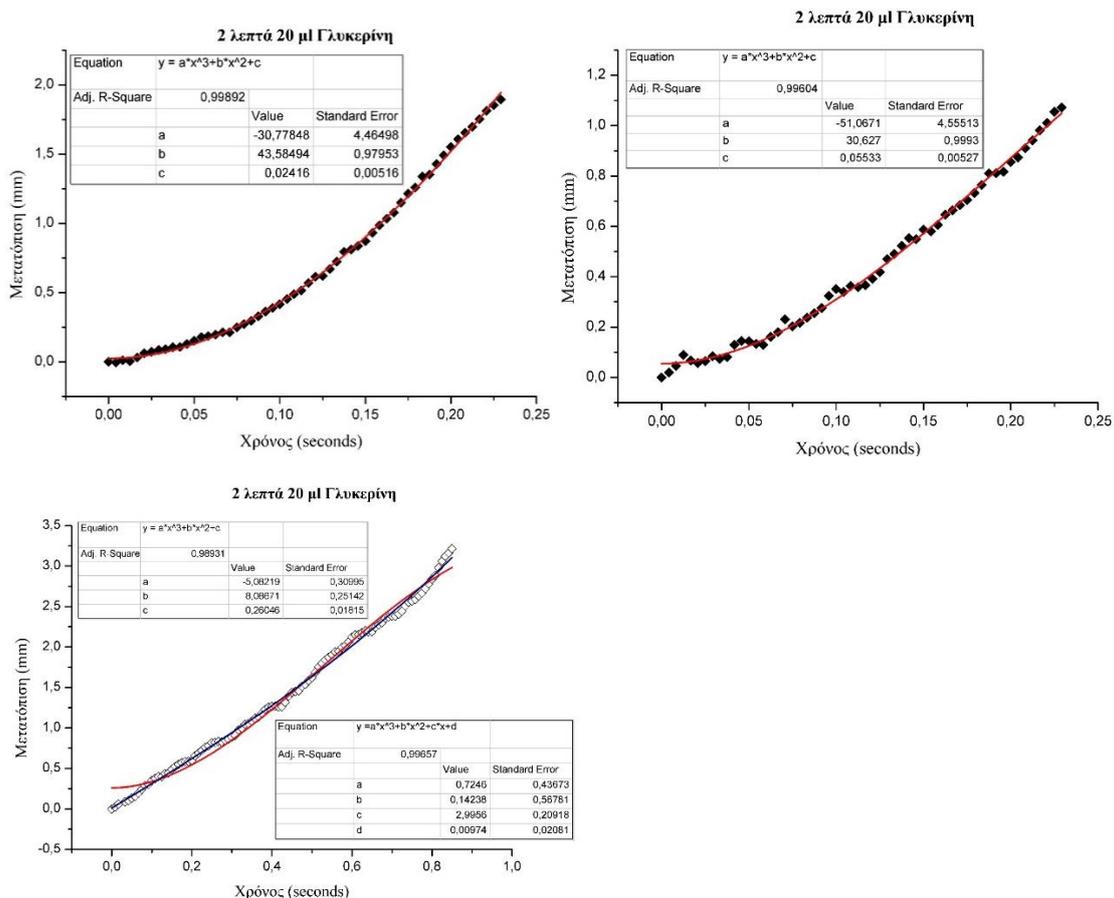
Αρχικά παρατίθεται το διάγραμμα μετατόπισης χρόνου πάνω στην ακατέργαστη επιφάνεια. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι η ακατέργαστη επιφάνεια θα ονομάζεται πολλές φορές επιφάνεια Teflon για συντομία



Διάγραμμα 4.4.1-1: teflon 20μl γλυκερίνη μετατόπιση-χρόνος

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι η συνάρτηση της μετατόπισης της σταγόνας γλυκερίνης κατά την κίνησή της πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8 σε σχέση με τον χρόνο, παρουσιάζει μια παραβολική εξάρτηση με πολύ μικρό συντελεστή για τον παράγοντα x^3 . Από αυτό συμπεραίνουμε ότι θα υπάρχει επιτάχυνση, η οποία όμως θα αυξάνεται με πολύ μικρό ρυθμό.

Συνεχίζουμε με το διάγραμμα που προκύπτει από την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια που έχει υποστεί κατεργασία πλάσματος για 2 λεπτά.

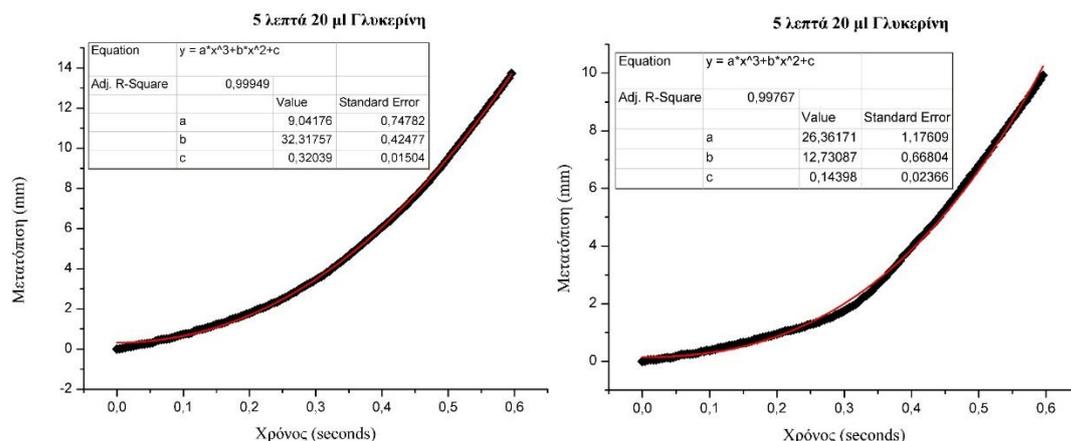


Διάγραμμα 4.4.1-2: 2 λεπτά 20μl γλυκερίνη μετατόπιση-χρόνος: Μέτρηση α) αριστερά, β) δεξιά., Κάτω: μέτρηση γ)

Από τα παραπάνω, βλέπουμε ότι η μετατόπιση των σταγόνων γλυκερίνης συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζει, και στην περίπτωση αυτή, παραβολική εξάρτηση με πολύ μικρή κλίση για τις δύο πρώτες μετρήσεις. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι η επιτάχυνση των σταγόνων θα μειώνεται με σχετικά μικρό ρυθμό, καθώς ο συντελεστής του x^3 είναι αρνητικός, όμως η απόλυτη τιμή του είναι μικρότερη από αυτή του x^2 . Αυτό σημαίνει ότι στους αρχικούς χρόνους η επιτάχυνση θα είναι θετική αλλά θα εμφανίζει μειούμενο ρυθμό μέχρι να αποκτήσει αρνητικές τιμές. Ο μειούμενος ρυθμός της επιτάχυνσης υποδηλώνει ότι η ταχύτητα θα αυξάνεται αλλά κάθε φορά η αύξηση αυτή θα μικραίνει. Αυτό θα γίνεται μέχρι να αποκτήσει αρνητική τιμή η επιτάχυνση, οπότε η ταχύτητα, από το σημείο αυτό και μετά, θα αρχίσει να μειώνεται και η σταγόνα θα επιβραδύνεται σταδιακά μέχρι να σταματήσει.

Παρατηρούμε, ότι στην τρίτη μέτρηση της μετατόπισης της σταγόνας γλυκερίνης συναρτήσει του χρόνου στην επιφάνεια των 2 λεπτών, τα πειραματικά δεδομένα της προσαρμόζονται καλύτερα σε μια ευθεία της μορφής $x = a + bt$ από ότι σε πολυώνυμο τρίτου βαθμού. Η προσαρμογή όμως της ευθείας θα μας οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα της σταγόνας είναι σταθερή και επομένως η επιτάχυνση της μηδενική. Από τις μετρήσεις φαίνεται πως κατά την κίνηση σε ορισμένες περιοχές υπάρχει επιτάχυνση και για τον λόγο αυτό προσαρμόζεται πολυώνυμο τρίτου βαθμού με όλους τους όρους.

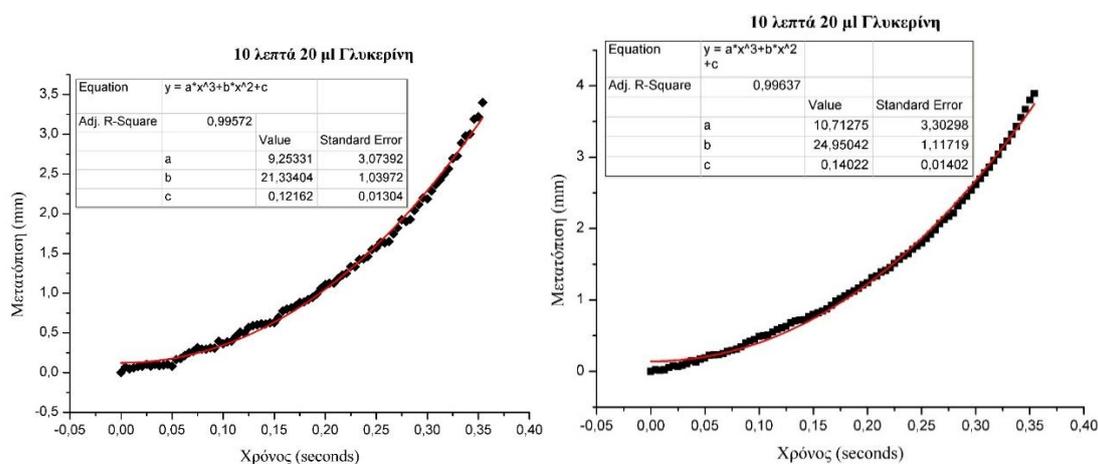
Συνεχίζουμε με τα διαγράμματα μετατόπισης ως προς τον χρόνο σταγόνας γλυκερίνης πάνω σε επιφάνεια κατεργασμένη με πλάσμα για πέντε λεπτά.



Διάγραμμα 4.4.1-3: 5 λεπτά 20μl γλυκερίνη μετατόπιση-χρόνος: μέτρηση α) και β)

Τα διαγράμματα της μετατόπισης της σταγόνας γλυκερίνης συναρτήσει του χρόνου στην επιφάνεια των 5 λεπτών παρουσιάζουν και εδώ παραβολική σχέση. Ο συντελεστής του x^3 είναι θετικός, γεγονός που σημαίνει ότι η επιτάχυνση θα αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου με σχετικά μικρό ρυθμό.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της κίνησης σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια των δέκα λεπτών.

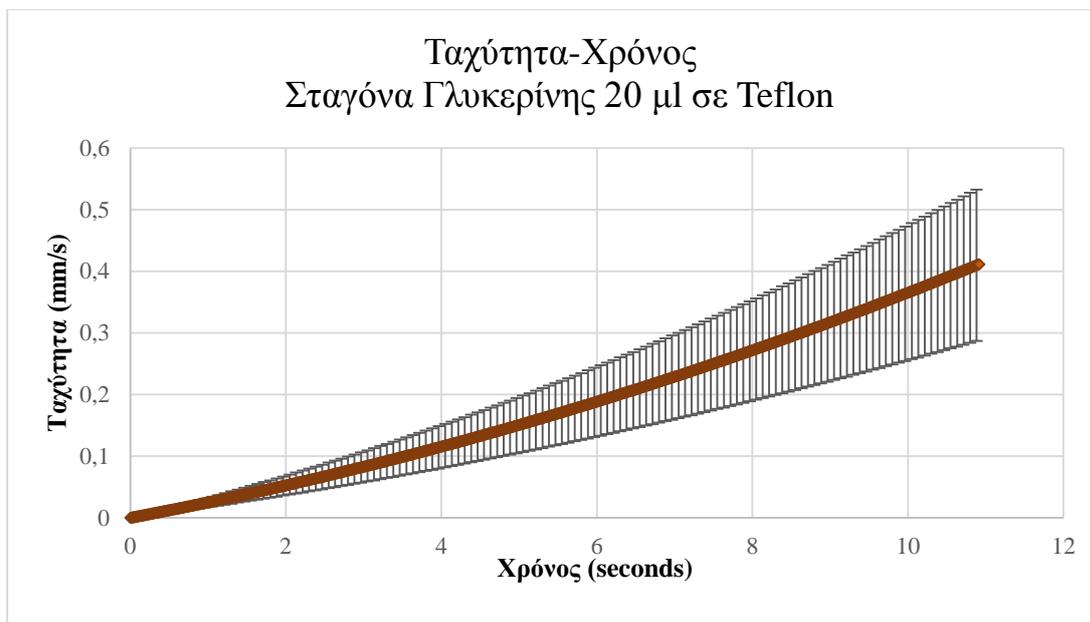


Διάγραμμα 4.4.1-4: 10 λεπτά 20μl γλυκερίνη μετατόπιση-χρόνος μέτρηση α) και β)

Από τα διαγράμματα της μετατόπισης της σταγόνας γλυκερίνης συναρτήσει του χρόνου στην επιφάνεια των 10 λεπτών, βλέπουμε ότι η επιτάχυνση δεν είναι σταθερή σε σχέση με τον χρόνο καθώς η μετατόπιση μεταβάλλεται και εδώ παραβολικά. Ο συντελεστής του x^3 είναι θετικός, γεγονός που σημαίνει ότι η επιτάχυνση θα αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και με ρυθμό παρόμοιο με αυτόν που θα μεταβάλλεται η επιτάχυνση της σταγόνας των 5 λεπτών.

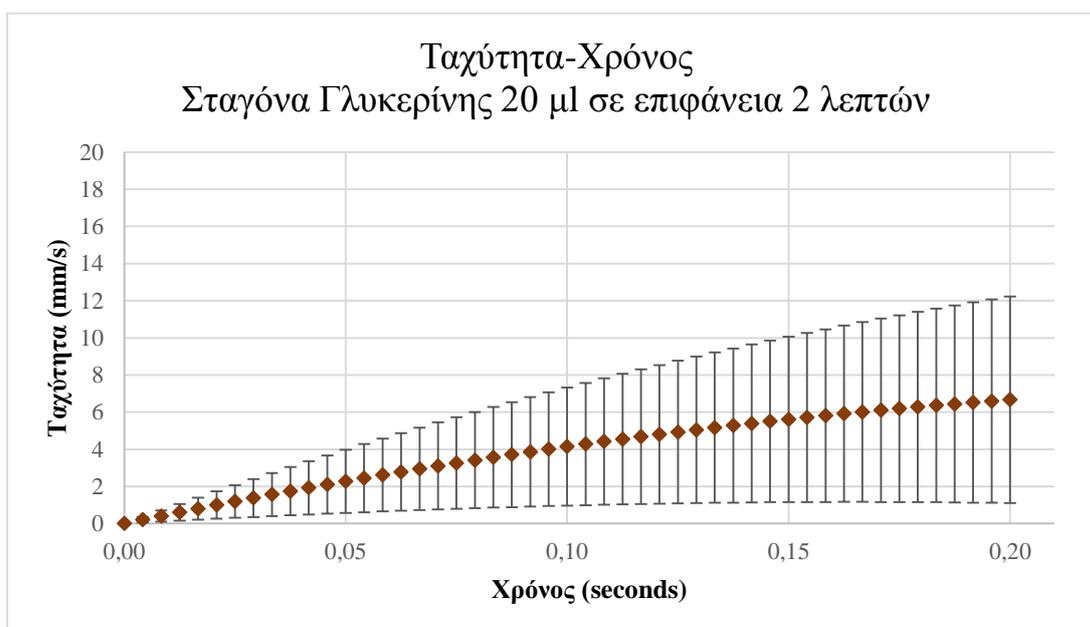
Συνεχίζουμε με την παρουσίαση των ταχυτήτων των σταγόνων γλυκερίνης κινούμενες πάνω σε υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες διαφορετικής τοπογραφίας. Οι ταχύτητες έχουν προκύψει από την πρώτη παραγωγή της συνάρτησης μετατόπισης σε σχέση με τον χρόνο. Αφού εξαχθούν οι ταχύτητες για κάθε μέτρηση και για κάθε

χρονική στιγμή, εξάγεται ο μέσος όρος από όλες τις μετρήσεις πάνω σε μια επιφάνεια για κάθε χρονική στιγμή.



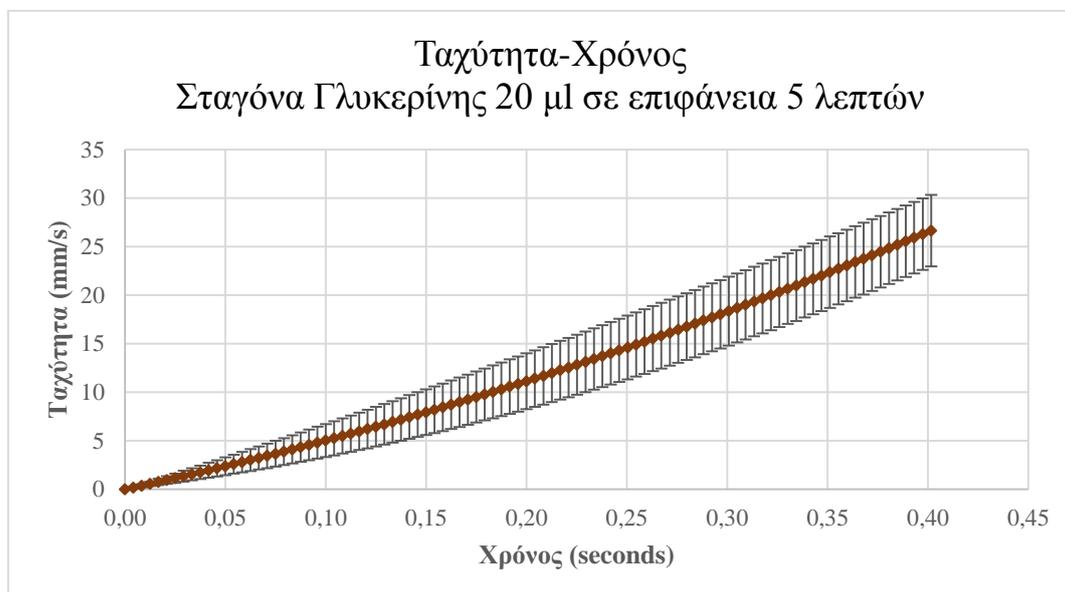
Διάγραμμα 4.4.1-5: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης 20μl σε ακατέργαστη επιφάνεια.

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας αναπτύσσονται πολύ μικρές ταχύτητες, κάτι που ήταν αναμενόμενο γνωρίζοντας τους μικρούς συντελεστές του x^3 στη συνάρτηση της μετατόπισης με τον χρόνο. Παρατηρούμε επίσης αύξηση του μέτρου της ταχύτητας με το πέρασμα του χρόνου και μάλιστα με παραβολικό τρόπο. Επειδή όμως η αύξηση της ταχύτητας είναι πολύ μικρή θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι εμφανίζει σταθερή τιμή γύρω στα $0,18 \pm 0,12$ mm/s.



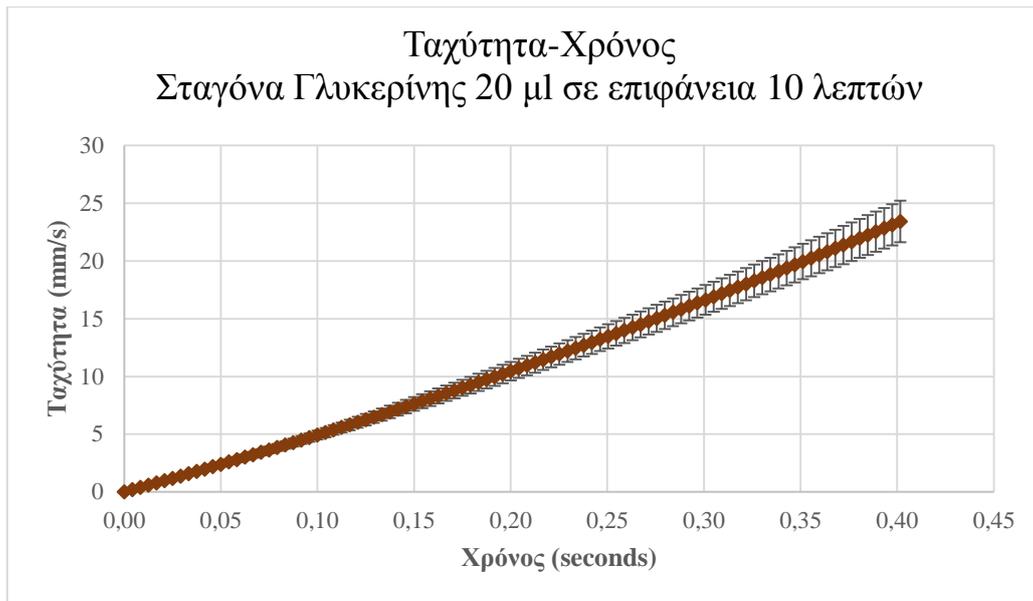
Διάγραμμα 4.4.1-6: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης 20μl σε επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για 2 λεπτά.

Από το διάγραμμα της ταχύτητας σταγόνας γλυκερίνης ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση της πάνω σε επιφάνεια 2 λεπτών, παρατηρούμε σαφώς μεγαλύτερες τιμές από την περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας. Βλέπουμε επίσης ότι στους τελευταίους χρόνους κίνησης η ταχύτητα εμφανίζει μια σταθερή τιμή. Ο μέσος όρος της ταχύτητας κατά την κίνηση αυτή ανέρχεται στα $3,86 \pm 3,8$.



Διάγραμμα 4.4.1-7: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης 20μλ σε επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για 5 λεπτά.

Το διάγραμμα ταχύτητας ως προς τον χρόνο για την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για πέντε λεπτά εμφανίζει αρκετά υψηλότερες τιμές από τις προηγούμενες περιπτώσεις. Επίσης παρατηρούμε σημαντική αύξηση με τον χρόνο η οποία εμφανίζει παραβολική συμπεριφορά μικρής κλίσης. Ο μέσος όρος της ταχύτητας κατά την κίνηση σταγόνων πάνω στην επιφάνεια των πέντε λεπτών ανέρχεται στα $11,9 \pm 8,2$ mm/s.



Διάγραμμα 4.4.1-8: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης 20μl σε επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για 10 λεπτά.

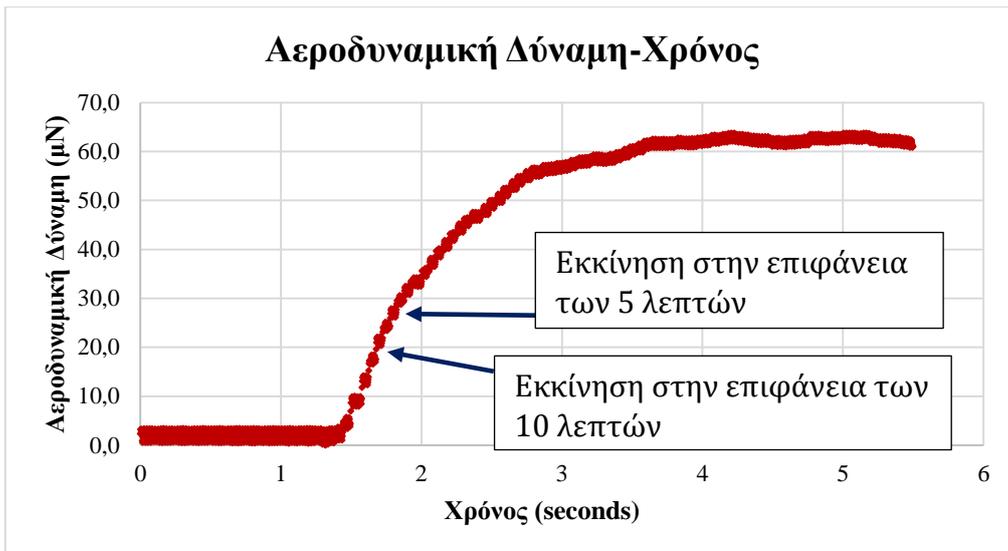
Το διάγραμμα ταχύτητας ως προς τον χρόνο για την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για δέκα λεπτά εμφανίζει παρόμοιες τιμές με την περίπτωση κίνησης στην επιφάνεια των πέντε λεπτών. Επίσης παρατηρούμε ότι η ταχύτητα αυξάνεται παραβολικά με τον χρόνο. Ο μέσος όρος της ταχύτητας κατά την κίνηση σταγόνων πάνω στην επιφάνεια των πέντε λεπτών ανέρχεται στα $10,9 \pm 6,9$ mm/s. Το γεγονός ότι στην περίπτωση των πέντε λεπτών έχουμε λίγο μεγαλύτερες ταχύτητες οφείλεται στο ότι η δύναμη που ασκείται κατά την έναρξη της κίνησης στην περίπτωση των πέντε λεπτών είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που ασκείται κατά την εκκίνηση της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια των δέκα λεπτών.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ταχύτητες που αναπτύσσει μια σταγόνα γλυκερίνης κινούμενη σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία στην ίδια χρονική κλίμακα.



Διάγραμμα 4.4.1-9: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης 20µl σε επιφάνεια με διαφορετική τοπογραφία.

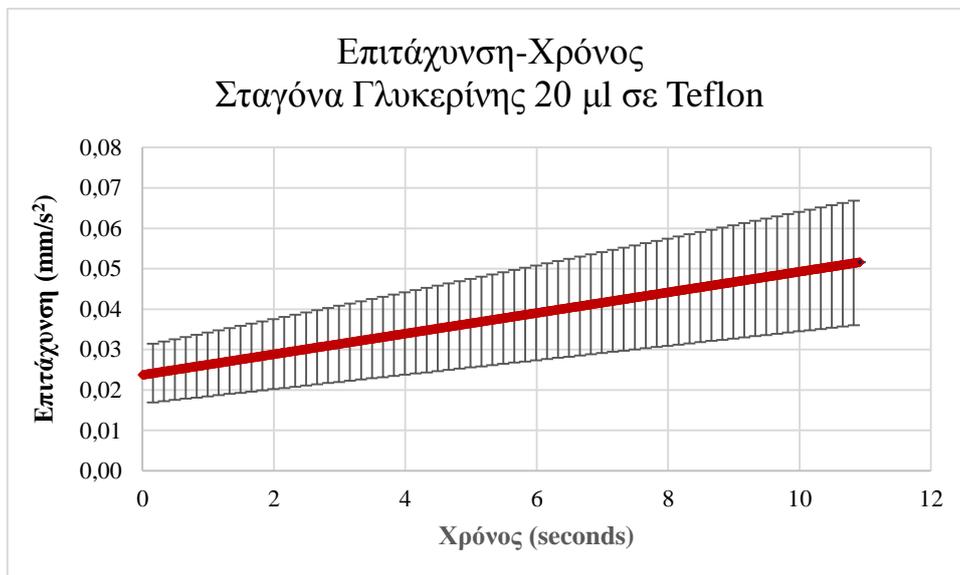
Από το παραπάνω συγκεντρωτικό διάγραμμα μπορούμε να συγκρίνουμε τις ταχύτητες που αναπτύσσει μια σταγόνα γλυκερίνης κινούμενη πάνω σε διαφορετικές επιφάνειες. Οι μικρότερες ταχύτητες παρατηρούνται στην ακατέργαστη επιφάνεια. Ακολουθεί η επιφάνεια που έχει κατεργαστεί για 2 λεπτά, ενώ οι επιφάνειες των 5 και 10 λεπτών εμφανίζουν υψηλότερες ταχύτητες. Οι σταγόνες στις δύο αυτές επιφάνειες αναπτύσσουν παραλλήσιες ταχύτητες. Φαίνεται επιπλέον ότι η ταχύτητα της σταγόνας κινούμενη στην επιφάνεια των 5 λεπτών είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή των δέκα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη δύναμη εκκίνησης που εφαρμόζεται στην σταγόνα των 5 λεπτών από αυτήν που ασκείται στην σταγόνα που κινείται στην επιφάνεια των 10, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι η κατεργασία με πλάσμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας κίνησης των σταγόνων.



Διάγραμμα 4.4.1-10: Αεροδυναμική δύναμη-χρόνος

Συνεχίζουμε την ανάλυση της κίνησης των σταγόνων με τις επιταχύνσεις που αναπτύσσουν οι σταγόνες γλυκερίνης κινούμενες πάνω σε υπερυδροφικές επιφάνειες. Τα διαγράμματα των επιταχύνσεων προέκυψαν από την διπλή παραγωγή της συνάρτησης της μετατόπισης σε σχέση με τον χρόνο. Στη συνέχεια για κάθε επιφάνεια υπολογίστηκε ο μέσος των μετρήσεων για κάθε χρονική στιγμή όπως επίσης και το αντίστοιχο σφάλμα.

Αρχικά παρατίθεται το διάγραμμα που προκύπτει από τις μετρήσεις κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης 20 μl πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια η οποία έχει υποστεί μόνο εναπόθεση Teflon.

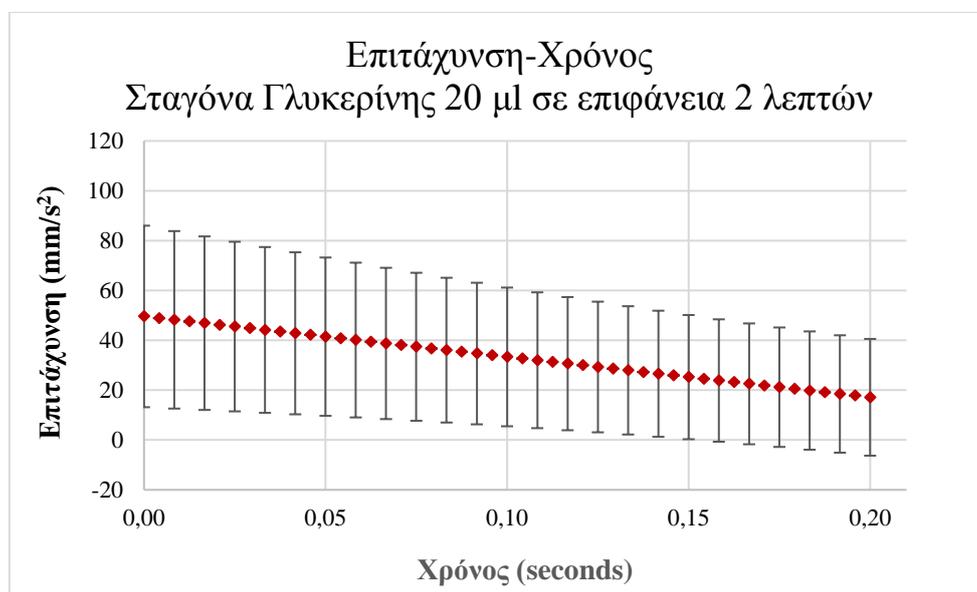


Διάγραμμα 4.4.1-11: teflon 20μl γλυκερίνη επιτάχυνση-χρόνος

Από το διάγραμμα της επιτάχυνσης που αποκτάει η σταγόνα γλυκερίνης πάνω την ακατέργαστη επιφάνεια παρατηρούμε ότι η επιτάχυνσή της είναι πολύ μικρή και θα μπορούσε να θεωρηθεί και μηδενική αφού η μέγιστη τιμή που μπορεί να αποκτήσει είναι $0,00006 \text{ m/s}^2$. Παρατηρούμε επίσης, και μια μικρή αύξηση στην τιμή της

επιτάχυνσης σε σχέση με τον χρόνο. Αυτό συμβαίνει διότι η δύναμη που προκαλεί αυτή την επιτάχυνση είναι γραμμικά αύξουσα με τον χρόνο. Από τους νόμους του Νεύτωνα συνεπάγεται ότι η αύξηση της δύναμης θα προκαλεί και μια αύξηση της επιτάχυνσης.

Συνεχίζουμε με το διάγραμμα που προκύπτει από την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια των δύο λεπτών.

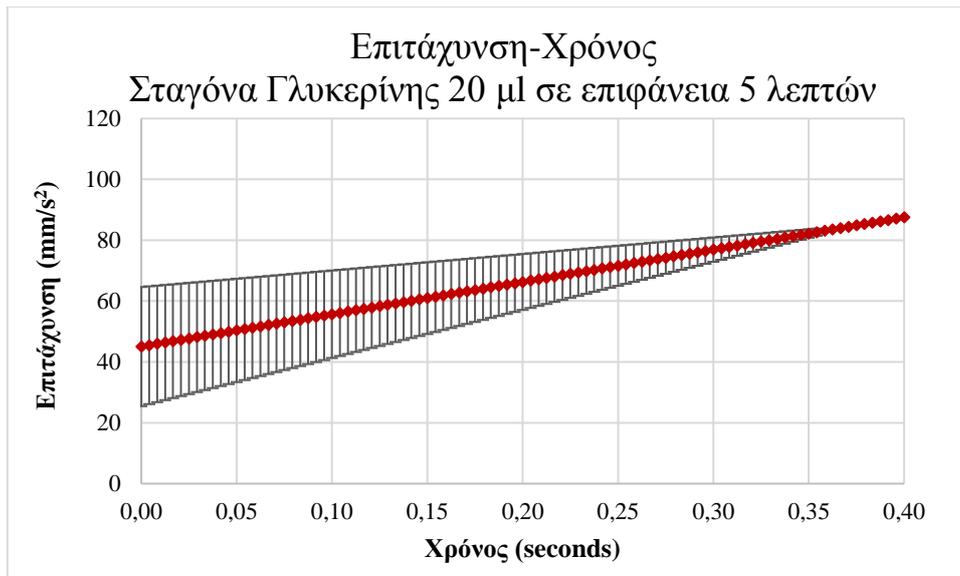


Διάγραμμα 4.4.1-12: 2 λεπτά 20μl γλυκερίνη επιτάχυνση-χρόνος

Παρατηρούμε, σε αυτήν την περίπτωση, ότι η επιτάχυνση της σταγόνας έχει σχετικά χαμηλή τιμή ενώ παράλληλα εμφανίζει μια μικρή μειούμενη τάση.

Το μειούμενο μέτρο της επιτάχυνσης μπορεί να οφείλεται στην υψηλή τριβή της σταγόνας με την επιφάνεια των 2 λεπτών, καθώς η γωνία υστέρησης της γλυκερίνης με αυτή έχει μετρηθεί στις 12°. Επιπλέον, τα pinning events που μπορεί να εμφανίζονται κατά την κίνηση της σταγόνας επιδρούν καταλυτικά στην μείωση της επιτάχυνσης, οδηγώντας τελικά την σταγόνα σε επιβράδυνση [75]. Τα pinning events αυξάνουν τοπικά το μέτρο της τριβής και σε συνδυασμό με τον μικρό ρυθμό αύξησης της αεροδυναμικής δύναμης, το μέτρο της επιτάχυνσης μειώνεται ελαφρώς.

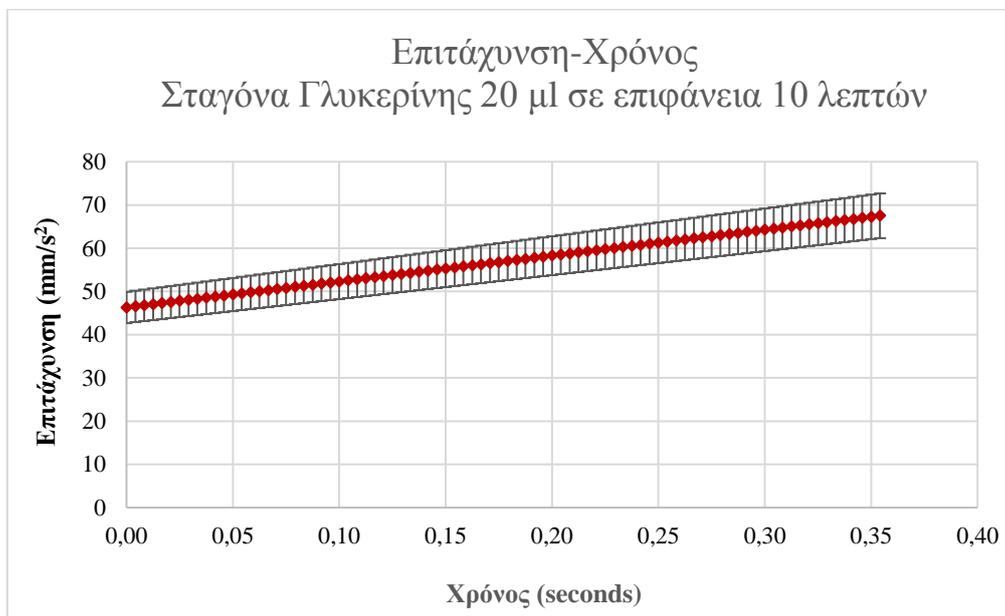
Συνεχίζουμε με τα διαγράμματα των επιταχύνσεων για την περίπτωση της κίνησης σταγόνας γλυκερίνης σε επιφάνεια κατεργασμένη με πλάσμα για 5 λεπτά.



Διάγραμμα 4.4.1-13: 5 λεπτά 20μl γλυκερίνη επιτάχυνση-χρόνος

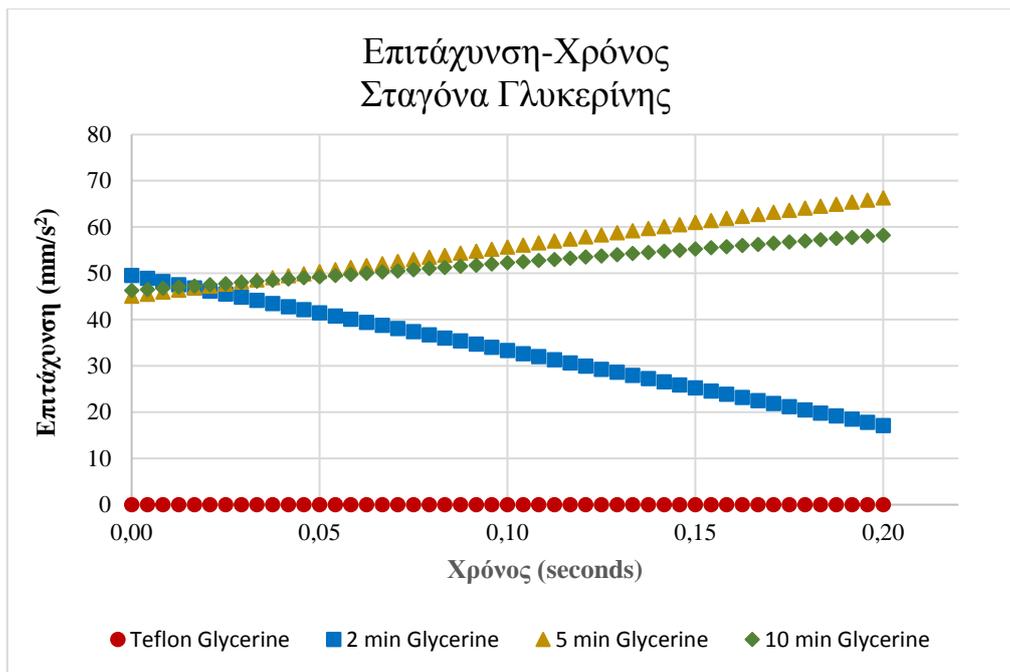
Οι πειραματικές μετρήσεις, σε αυτήν την περίπτωση, εμφανίζουν μια σύγκλιση μετά τα 0,35 δευτερόλεπτα και για τον λόγο αυτό το τυπικό σφάλμα μηδενίζεται. Αυτό που προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, είναι ότι η τιμή της επιτάχυνσης αυξάνεται με σταθερό ρυθμό, κάτι που είναι λογικό καθώς η τιμή της αεροδυναμικής δύναμης αυξάνεται και αυτή σταθερά στον χρόνο κίνησης της σταγόνας.

Ακολουθεί το διάγραμμα επιτάχυνσης για την σταγόνα γλυκερίνης πάνω σε επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί με πλάσμα για 10 λεπτά.



Διάγραμμα 4.4.1-14: 10 λεπτά 20μl γλυκερίνη επιτάχυνση-χρόνος

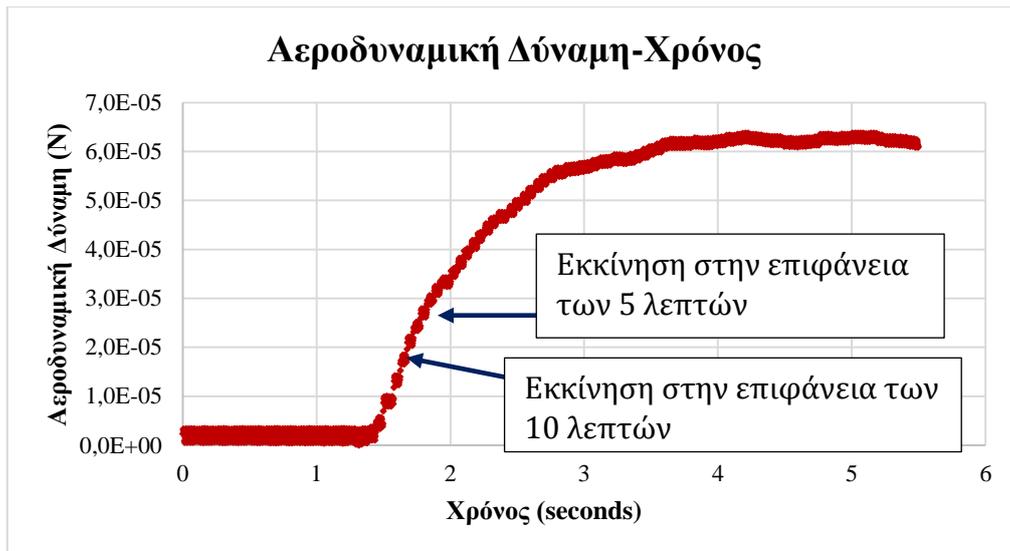
Παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση μια σταθερή αύξηση της επιτάχυνσης με τον χρόνο καθώς η αεροδυναμική δύναμη αυξάνεται γραμμικά.



Διάγραμμα 4.4.1-15: Συγκεντρωτικό επιτάχυνση-χρόνος σταγόνα γλυκερίνης

Από το παραπάνω συγκεντρωτικό διάγραμμα των επιταχύνσεων που αποκτούν οι σταγόνες γλυκερίνης κινούμενες σε υπερυδροφικές επιφάνειες, παρατηρούμε ότι οι επιφάνειες των 5 και 10 λεπτών εμφανίζουν πολύ κοντινές τιμές επιτάχυνσης ενώ η επιφάνεια των δύο λεπτών εμφανίζει φανερά μικρότερες τιμές όπως και μειούμενο μέτρο. Τέλος, βλέπουμε ότι η επιτάχυνση στην ακατέργαστη επιφάνεια είναι πολύ κοντά στο μηδέν, δείχνοντας έτσι ότι η κατεργασία μέσω πλάσματος επιδράει αποτελεσματικά στην αύξηση της ταχύτητας της σταγόνας και στην απομάκρυνσή της από την επιφάνεια σε μικρό χρονικό διάστημα.

Παρατηρείται επίσης από το παραπάνω διάγραμμα ότι οι επιταχύνσεις που αποκτούν οι σταγόνες της γλυκερίνης πάνω στην επιφάνεια των 5 λεπτών είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από τις επιταχύνσεις που αναπτύσσονται όταν η ίδια σταγόνα κινείται πάνω στην επιφάνεια των δέκα λεπτών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δύναμη που ασκείται στην σταγόνα κατά την κίνησή της στην επιφάνεια των 5 λεπτών είναι μεγαλύτερη από αυτήν που ασκείται όταν η σταγόνα κινείται πάνω στην επιφάνεια των δέκα λεπτών. Η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να αρχίσει η κίνηση της σταγόνας στην επιφάνεια των πέντε λεπτών είναι μεγαλύτερη από αυτή των δέκα και επομένως κατά την διάρκεια της κίνησης πάνω στην επιφάνεια των πέντε λεπτών θα ασκείται κατά κανόνα μεγαλύτερη δύναμη από ότι θα ασκείται κατά την κίνηση της σταγόνας στην επιφάνεια των δέκα λεπτών. Επειδή οι οριακές δυνάμεις έναρξης της κίνησης για τα πέντε και τα δέκα λεπτά είναι πολύ κοντινές, η διαφορά στις επιταχύνσεις θα είναι και αυτή μικρή.



Διάγραμμα 4.4.1-16: Αεροδυναμική δύναμη-χρόνος

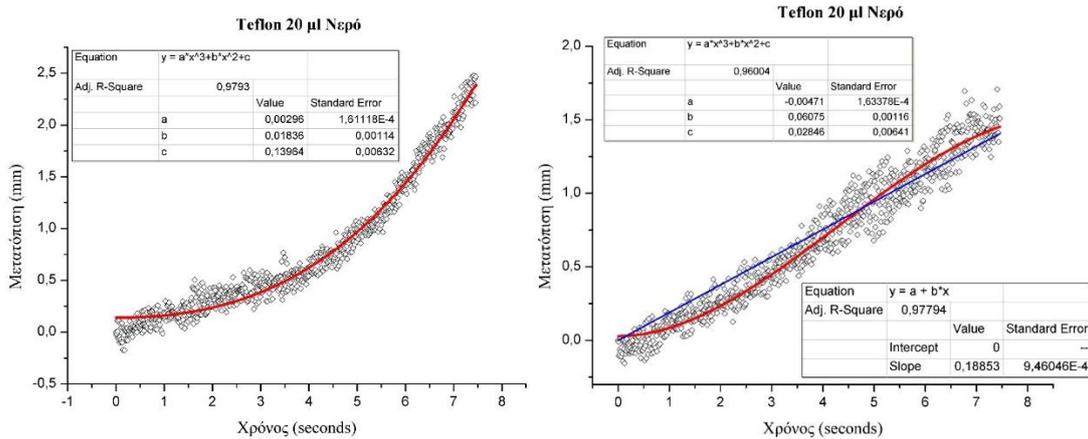
Από το διάγραμμα των επιταχύνσεων, λαμβάνοντας υπόψη και τις δυνάμεις εκκίνησης των σταγόνων, βλέπουμε ότι η αύξηση του χρόνου κατεργασίας μέσω πλάσματος οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερων επιταχύνσεων κατά την κίνηση της σταγόνας και επομένως πιο γρήγορη απομάκρυνση αυτών από τις επιφάνειες. Το εύρημα αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις γωνίες επαφής και υστέρησης των επιφανειών που κατεργάζονται για διαφορετικούς χρόνους. Είδαμε ότι η αύξηση του χρόνου εκτράχυνσης των επιφανειών PMMA μέσω πλάσματος οξυγόνου, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δομών μεγαλύτερου ύψους, γεγονός που εάν συνδυαστεί με την εναπόθεση υδρόφοβων ενώσεων, όπως γίνεται μέσω του πλάσματος C_4F_8 , οδηγεί στην δημιουργία δομών που εμφανίζουν υπερυδροφобες ιδιότητες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι δομές μεγαλύτερου ύψους, στις οποίες έχει γίνει εναπόθεση C_4F_8 , εγκλωβίζουν περισσότερο αέρα ανάμεσά τους με αποτέλεσμα η σταγόνα να έχει μικρότερη επιφάνεια επαφής με το στερεό υλικό και επομένως να ολισθαίνει ευκολότερα. Για τον λόγο αυτό, οι επιφάνειες που έχουν εκτραχυνθεί για περισσότερο χρόνο εμφανίζουν υψηλότερες γωνίες επαφής και χαμηλότερες γωνίες υστέρησης. Η εμφάνιση χαμηλών γωνιών υστέρησης έχει πρωτεύοντα ρόλο στην κίνηση των σταγόνων πάνω στις επιφάνειες. Όταν ένα δείγμα εμφανίζει μικρές γωνίες υστέρησης σημαίνει ότι η σταγόνα παραμορφώνεται ελάχιστα κατά την κίνησή της πάνω στην συγκεκριμένη επιφάνεια, γεγονός που της επιτρέπει να αναπτύσσει μεγάλες ταχύτητες κατά την εφαρμογή δυνάμεων πάνω σε αυτή. Αντίστοιχα, υψηλές γωνίες υστέρησης έχουν σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση των σταγόνων κατά την κίνησή τους πάνω σε επιφάνειες με αποτέλεσμα να εμφανίζονται και τα λεγόμενα σημεία προσκόλλησης (pinning events).

4.4.2 Ανάλυση κίνησης σταγόνων νερού

Συνεχίζουμε την ανάλυση με τα διαγράμματα μετατόπισης της σταγόνας νερού ως προς τον χρόνο πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια η οποία έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με C_4F_8 και σε επιφάνειες που έχουν υποστεί τράχυνση μέσω πλάσματος οξυγόνου για 2, 5, 10 λεπτά καθώς και εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8 .

Όπως και στην περίπτωση της γλυκερίνης, για κάθε χρόνο εγχάραξης έχουν πραγματοποιηθεί δύο με τρεις μετρήσεις προκειμένου να εξαχθούν έγκυρα συμπεράσματα. Αρχικά παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν με σταγόνες νερού όγκου 20 μl. Σε κάθε διάγραμμα, ο κατακόρυφος άξονας είναι ο άξονας της μετατόπισης του κέντρου μάζας της σταγόνας. Αντίστοιχα, ο οριζόντιος άξονας φέρει τις σχετικές τιμές του χρόνου, ως προς τον απόλυτο χρόνο εκκίνησης της σταγόνας.

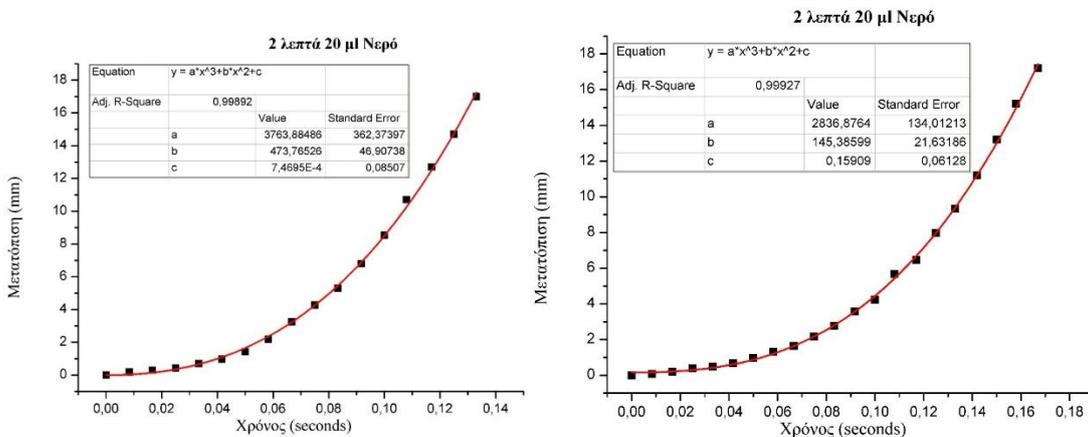
Αρχικά παρατίθεται το διάγραμμα της μετατόπισης της σταγόνας νερού ως προς τον χρόνο, για κίνηση πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια στην οποία έχει γίνει εναπόθεση C₄F₈.



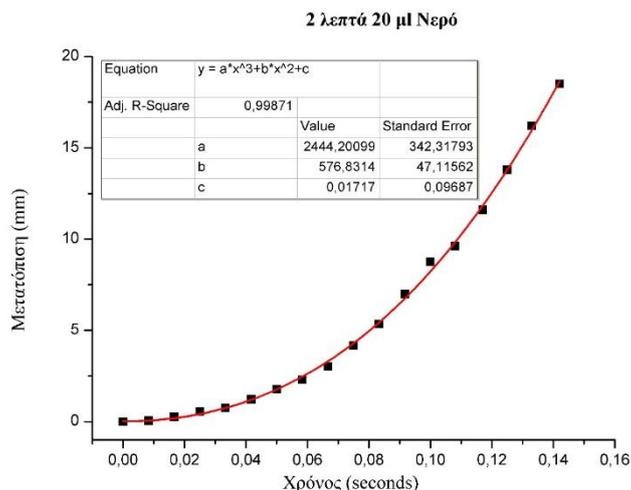
Διάγραμμα 4.4.2-1 Μετατόπιση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια Teflon. Μετρήσεις α) και β)

Παρατηρούμε ότι στα πειραματικά δεδομένα της δεύτερης μέτρησης προσαρμόζεται καλύτερα μια ευθεία της μορφής $x = a + bt$ από το πολυώνυμο τρίτου βαθμού. Η προσαρμογή της ευθείας θα μας οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα της σταγόνας είναι σταθερή και επομένως η επιτάχυνση αποκτάει μηδενική αμέσως μετά την εκκίνηση.

Ακολουθούν τα διαγράμματα μετατόπισης-χρόνου για κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια που έχει υποστεί τράχυνση με πλάσμα οξυγόνου για 2 λεπτά και εναπόθεση C₄F₈.



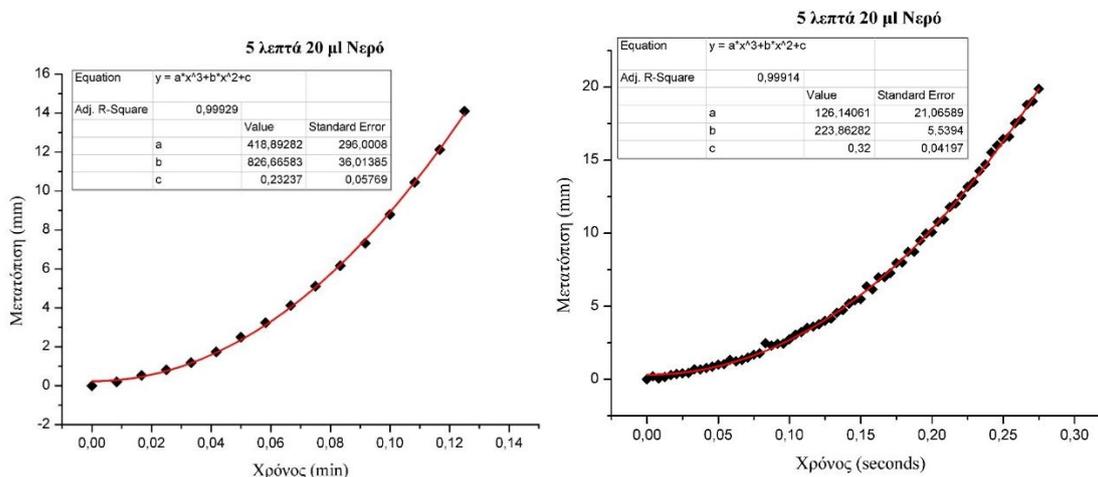
Διάγραμμα 4.4.2-1 Μετατόπιση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 λεπτών. Μετρήσεις α) και β).



Διάγραμμα 4.4.2-4 Μετατόπιση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 λεπτών γ)

Από τα παραπάνω διαγράμματα μετατόπισης της σταγόνας νερού πάνω στην επιφάνεια των 2 λεπτών σε σχέση με τον χρόνο, παρατηρούμε ότι η σταγόνα αποκτάει μεγάλη επιτάχυνση σε πολύ μικρό χρόνο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται πάνω στην σταγόνα μεταβάλλεται, και επομένως θα πρέπει να μεταβάλλεται και η επιτάχυνση. Η αεροδυναμική δύναμη αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό και σε συνδυασμό με την μικρή αδράνεια της σταγόνας νερού, το αποτέλεσμα είναι ο υψηλός ρυθμός μεταβολής της επιτάχυνσης, κάτι που φαίνεται από τον συντελεστή του παράγοντα x^3 .

Στη συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων κίνησης σε επιφάνεια που έχει υποστεί τράχυνση με πλάσμα οξυγόνου για 5 λεπτά και εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8



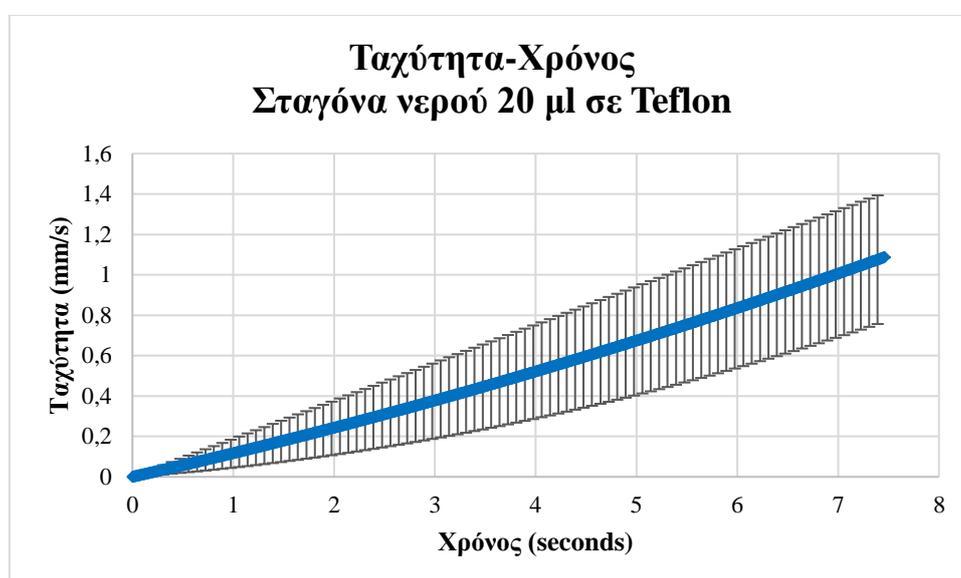
Διάγραμμα 4.4.2-5 Μετατόπιση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 5 λεπτών. Μετρήσεις α) και β)

Από τα παραπάνω διαγράμματα για κίνηση της σταγόνας νερού στην επιφάνεια που έχει υποστεί τράχυνση μέσω πλάσματος για πέντε λεπτά βλέπουμε ότι η μετατόπιση της σταγόνας σε σχέση με τον χρόνο παρουσιάζει παραβολική συμπεριφορά γεγονός που σημαίνει ότι η επιτάχυνση της σταγόνας θα είναι χρονικά μεταβαλλόμενη.

Παρατηρούμε επίσης ότι η επιτάχυνση θα μεταβάλλεται με μικρότερο ρυθμό σε σχέση με την επιφάνεια των 2 λεπτών καθώς ο συντελεστής του x^3 εμφανίζει μικρότερη τιμή.

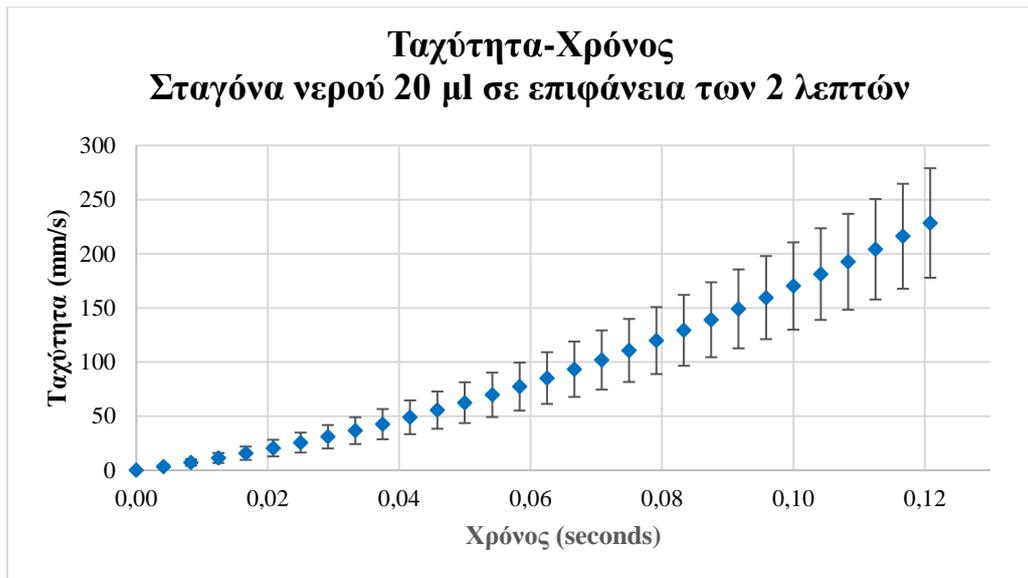
Στα παραπάνω διαγράμματα η μετατόπιση χ δεν είναι η ίδια για όλες τις περιπτώσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί οι σταγόνες δεν τοποθετούνται πάντα στην ίδια θέση οπότε η μετατόπισή τους μέχρι την άκρη της επιφάνειας έχει διαφορετική τιμή. Επίσης σε αρκετές περιπτώσεις οι σταγόνες σταματάνε σε ατέλειες της επιφάνειας, οπότε η ανάλυση της κίνησης γίνεται μέχρι αυτό το σημείο.

Συνεχίζουμε με την παρουσίαση των συγκεντρωτικών ταχυτήτων για κάθε επιφάνεια. Όπως και στην περίπτωση της γλυκερίνης έτσι και εδώ οι ταχύτητες προκύπτουν από την πρώτη παραγωγή της συνάρτησης μετατόπισης σε σχέση με τον χρόνο. Στα διαγράμματα παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων για την ίδια επιφάνεια καθώς και το σφάλμα για κάθε χρονικό σημείο. Τα συγκεντρωτικά διαγράμματα αποτελούν τους μέσους όρους των τιμών από τουλάχιστον δύο μετρήσεις πάνω στην ίδια επιφάνεια.



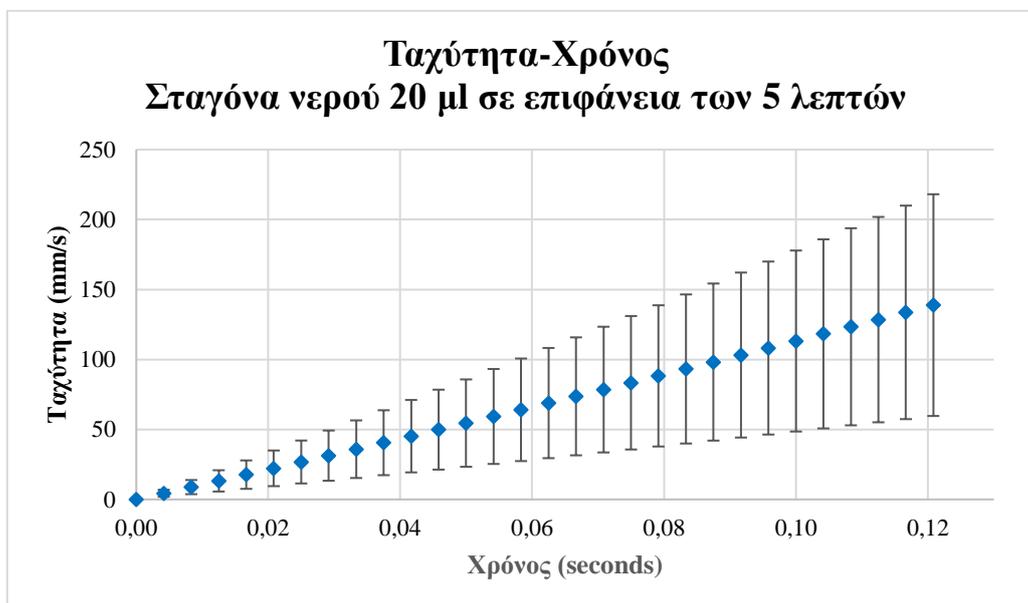
Διάγραμμα 4.4.2-6: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας νερού 20μλ σε ακατέργαστη επιφάνεια.

Από το παραπάνω συγκεντρωτικό διάγραμμα της ταχύτητας που αναπτύσσει μια σταγόνα νερού κατά την κίνησή της πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια, παρατηρούμε ότι η ταχύτητά της είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σταγόνα γλυκερίνης κινούμενη πάνω στην ίδια επιφάνεια. Ο μέσος όρος της ταχύτητας της σταγόνας νερού κατά την διάρκεια της κίνησής της πάνω στην ακατέργαστη επιφάνεια ανέρχεται στα $0,5 \pm 0,38$ mm/s.



Διάγραμμα 4.4.2-7: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας νερού 20μl σε επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για 2 λεπτά.

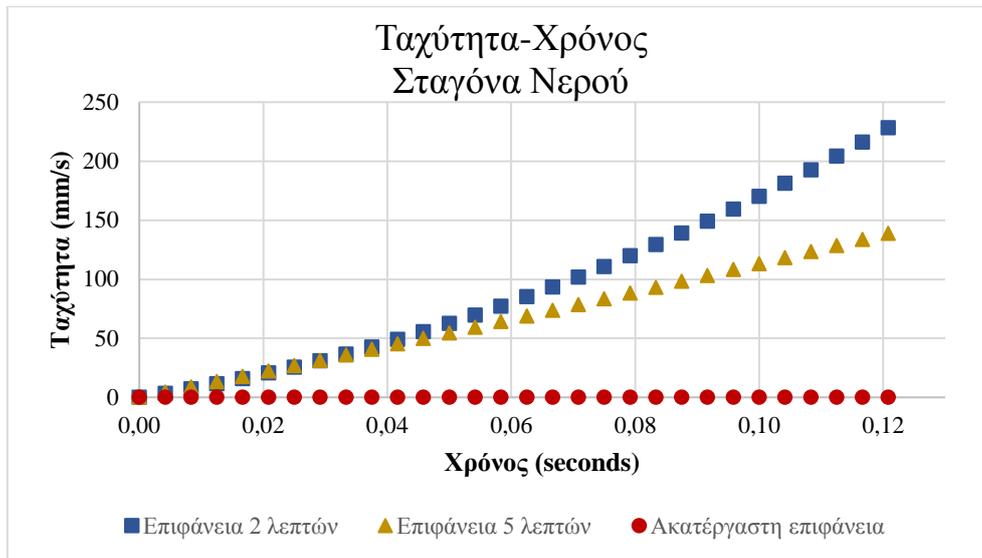
Αντίστοιχα, από το συγκεντρωτικό διάγραμμα της ταχύτητας κατά την κίνηση σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια που έχει υποστεί κατεργασία με πλάσμα για δύο λεπτά, βλέπουμε ότι η ταχύτητα, στην περίπτωση αυτή, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την περίπτωση κίνησης σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην ίδια επιφάνεια και μάλιστα κατά μία τάξη μεγέθους. Ο μέσος όρος της ταχύτητας στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στα $92,9 \pm 74,5$ mm/s.



Διάγραμμα 4.4.2-8: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας νερού 20μl σε επιφάνεια που έχει κατεργαστεί με πλάσμα για 5 λεπτά.

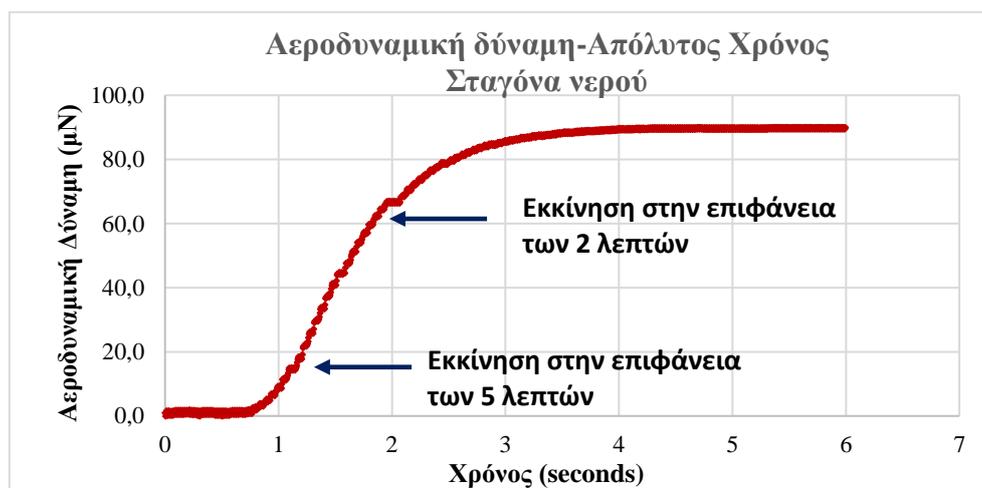
Από το συγκεντρωτικό διάγραμμα της ταχύτητας κατά την κίνηση σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνεια των πέντε λεπτών, βλέπουμε ότι η ταχύτητα στην περίπτωση αυτή είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την περίπτωση κίνησης σταγόνας γλυκερίνης πάνω στην ίδια επιφάνεια και μάλιστα κατά μία τάξη μεγέθους. Επίσης παρατηρούμε ότι οι

τιμές των ταχυτήτων εμφανίζονται ελαφρώς μικρότερες από αυτές κατά την κίνηση πάνω σε επιφάνεια που έχει κατεργαστεί για δύο λεπτά. Ο μέσος όρος της ταχύτητας στην συγκεκριμένη περίπτωση ανέρχεται στα $168,2 \pm 153,9$ mm/s.



Διάγραμμα 4.4.2-9: Μεταβολή της ταχύτητας ως προς τον χρόνο κατά την κίνηση σταγόνας νερού 20μl σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία.

Από το παραπάνω συγκεντρωτικό διάγραμμα μπορούμε να συγκρίνουμε τις ταχύτητες που αναπτύσσει μια σταγόνα νερού κινούμενη πάνω σε διαφορετικές επιφάνειες. Οι μικρότερες ταχύτητες παρατηρούνται στην ακατέργαστη επιφάνεια. Ακολουθεί η επιφάνεια που έχει κατεργαστεί για 5 λεπτά, ενώ η επιφάνεια των 2 λεπτών εμφανίζει υψηλότερες ταχύτητες. Το γεγονός αυτό οφείλεται, και σε αυτή την περίπτωση, στην μεγαλύτερη δύναμη εκκίνησης που εφαρμόζεται στην σταγόνα των 2 λεπτών από αυτήν που ασκείται στην σταγόνα που κινείται στην επιφάνεια των 5, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι η κατεργασία με πλάσμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας κίνησης των σταγόνων.

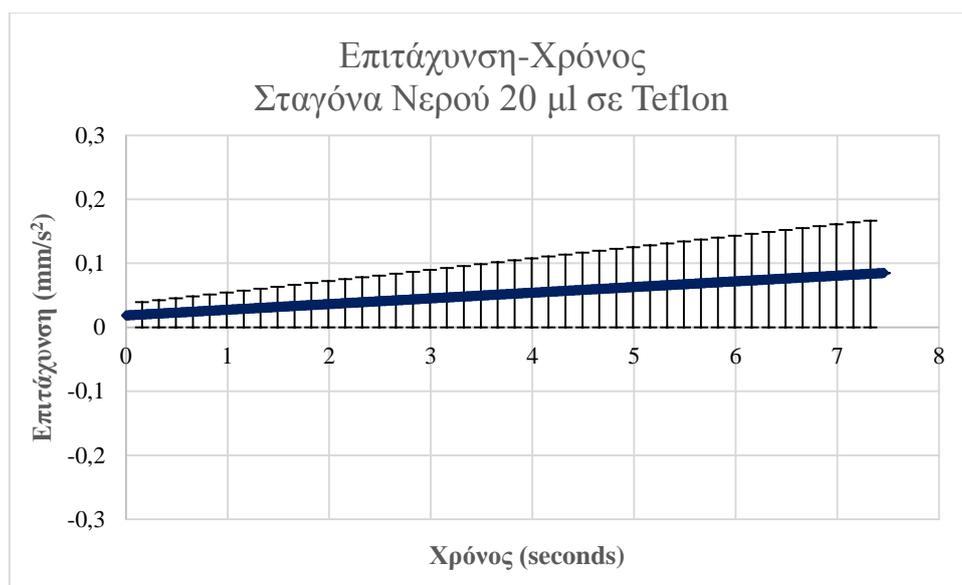


Διάγραμμα 4.2.1-10: Αεροδυναμική δύναμη- χρόνος, σταγόνα νερού

Συνεχίζοντας την ανάλυση της κίνησης των σταγόνων νερού πάνω στις επιφάνειες που μελετήθηκαν, παρατίθενται, στη συνέχεια, τα διαγράμματα των επιταχύνσεων που

αποκτούν οι σταγόνες κινούμενες πάνω στις επιφάνειες. Οι επιταχύνσεις αυτές προκύπτουν από την δεύτερη παραγωγή της εξίσωσης της μετατόπισης σε σχέση με τον χρόνο.

Αρχικά παρατίθεται το διάγραμμα που προκύπτει από τις μετρήσεις που έγιναν πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια η οποία έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8 . Παρακάτω θα αναφέρουμε την επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση ως Teflon για συντομία. Το διάγραμμα αυτό προκύπτει από τουλάχιστον δύο μετρήσεις για κάθε επιφάνεια.

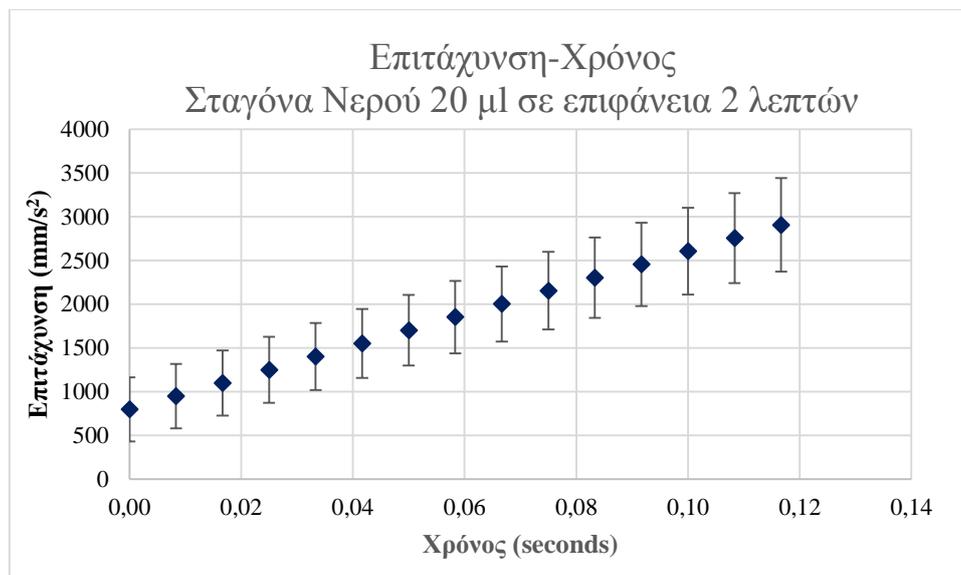


Διάγραμμα 4.4.2-9: Επιτάχυνση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια teflon

Αυτό που παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι η τιμή της επιτάχυνσης είναι αρκετά μικρή, σε σημείο που θα μπορούσε να θεωρηθεί και μηδενική. Παρατηρούμε και στην περίπτωση αυτή, όπως και στις γλυκερίνης, μια μικρή αύξηση στην τιμή της επιτάχυνσης σε σχέση με τον χρόνο. Αυτό, όπως είπαμε, συμβαίνει διότι η δύναμη που προκαλεί αυτή την επιτάχυνση είναι γραμμικά αύξουσα με τον χρόνο. και επομένως θα προκαλείται και αύξηση της τιμής της επιτάχυνσης. Το σφάλμα της μέτρησης αυτής είναι 50%. Εξαιτίας του γεγονότος όμως ότι οι τιμές είναι πολύ κοντά στο μηδέν, θα μπορούσε να θεωρηθεί, με μεγάλη συνέπεια, ότι η κίνηση της σταγόνας νερού 20 μλ πάνω σε επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με C_4F_8 , προσεγγίζει την ευθύγραμμη ομαλή κίνηση μετά την εκκίνησή της.

Συνεχίζουμε με το διάγραμμα που προκύπτει από την κίνηση σταγόνας νερού πάνω στην επιφάνεια των δύο λεπτών. Παρατηρούμε ότι στην επιφάνεια αυτή, οι σταγόνες νερού αποκτούν πολύ μεγάλη τιμή επιτάχυνσης που ξεπερνάει τα $2500 \pm 700 \text{ mm/s}^2$. Το σφάλμα των μετρήσεων αυτών εμφανίζεται αρκετά μεγάλο λόγω της διασποράς των τιμών ανάμεσα στις μετρήσεις γεγονός που οφείλεται στο ότι η επιβαλλόμενη δύναμη δεν έχει απόλυτα σταθερή τιμή για τους ίδιους χρόνους μετρήσεων. Επιπλέον, ατέλειες στις επιφάνειες μπορεί να προκαλέσουν συγκράτηση της σταγόνας γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη διασπορά των τιμών μεταξύ των μετρήσεων. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ακόμα και κατεργασία 2 λεπτών μετατρέπει την επιφάνεια σε πλήρως

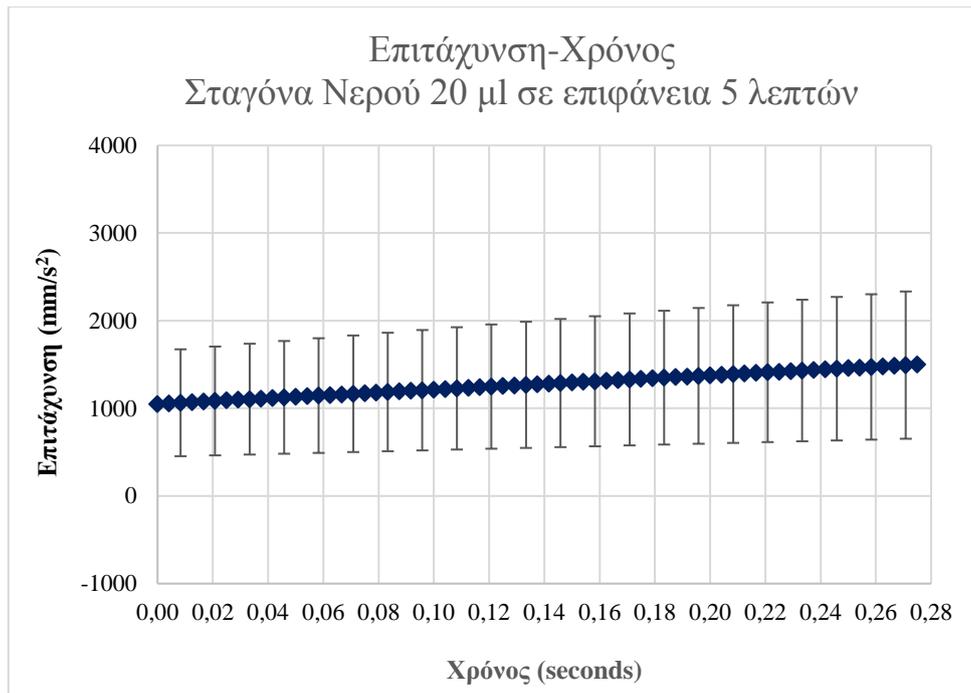
αποθητική για το νερό απομακρύνοντας τις σταγόνες σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα όταν εφαρμόζεται μεταβαλλόμενη δύναμη πάνω σε αυτές.



Διάγραμμα 4.4.2-10: Επιτάχυνση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 λεπτών

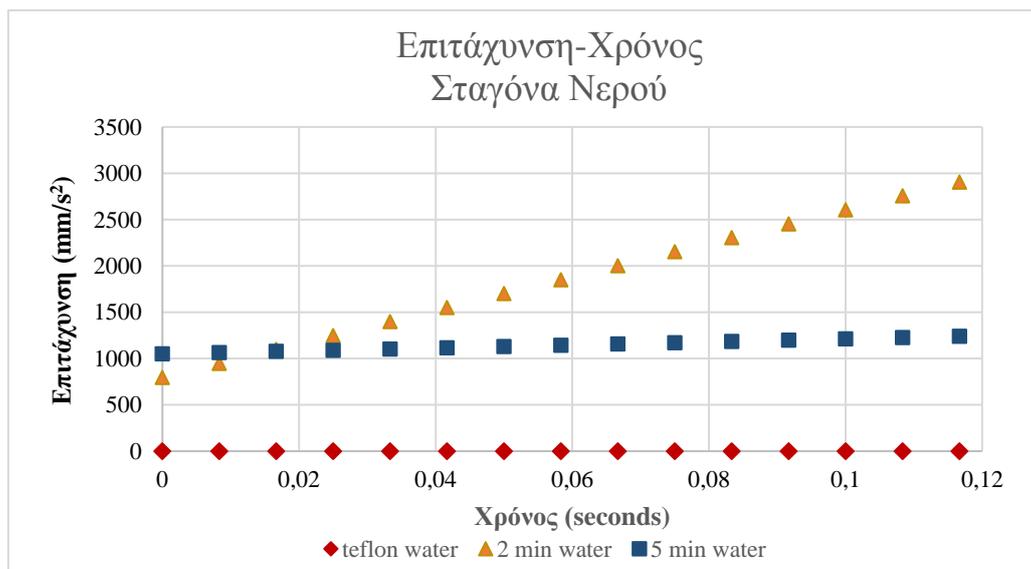
Παρατηρούμε, σε αυτήν την περίπτωση, ότι η επιτάχυνση της σταγόνας έχει σημαντικά υψηλότερη τιμή από την περίπτωση της γλυκερίνης και εμφανίζει μια αύξουσα τάση. Η επιφάνεια των δύο λεπτών χαρακτηρίζεται από σχετικά μικρές γωνίες επαφής και μεγάλη υστέρηση με τις σταγόνες γλυκερίνης, όσον αφορά την υπερυδρόφοβη συμπεριφορά. Μια σταγόνα νερού σε επιφάνεια δύο λεπτών εμφανίζει πολύ καλύτερες υπερυδρόφοβες ιδιότητες σε σχέση με μία σταγόνα γλυκερίνης. Καθώς η επιτάχυνση που θα αποκτήσει η σταγόνα εξαρτάται άμεσα από την τριβή που αναπτύσσει αυτή με την επιφάνεια, οι σταγόνες γλυκερίνης είναι λογικό να εμφανίζουν μικρότερη επιτάχυνση από τις σταγόνες νερού καθώς η γλυκερίνη έχει λίγο μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από το νερό και μεγαλύτερη διεπιφάνεια επαφής. Ένας άλλος παράγοντας που επιδράει στην επιτάχυνση είναι η μάζα των σταγόνων. Μία σταγόνα μάζας m θα αποκτήσει επιτάχυνση $a = \frac{\Sigma F}{m}$ κατά την εφαρμογή συνισταμένης δύναμης ΣF . Συνεπώς η μεγαλύτερη πυκνότητα της γλυκερίνης, που για τον ίδιο όγκο σταγόνας, συνεπάγεται μεγαλύτερη μάζα από την αντίστοιχη σταγόνα νερού, θα μειώσει την επιτάχυνση κατά ένα παράγοντα που ισούται με την διαφορά αυτών των μαζών κατά την εφαρμογή ίδιων δυνάμεων.

Συνεχίζοντας με τις μετρήσεις που προέκυψαν από την κίνηση σταγόνας νερού πάνω στην επιφάνεια των 5 λεπτών προκύπτει το ακόλουθο συνολικό διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.4.2-11: Επιτάχυνση-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 5 λεπτών

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι οι σταγόνες νερού αποκτούν, και σε αυτή την περίπτωση, πολύ υψηλές τιμές επιτάχυνσης. Το σφάλμα της συγκεκριμένης μέτρησης είναι αρκετά μεγάλο, καθώς υπάρχει μεγάλη διακύμανση μεταξύ των μετρήσεων στις επιφάνειες των 5 λεπτών κατά την μελέτη του νερού. Παρόλα αυτά η τάξη μεγέθους της επιτάχυνσης συμπεραίνεται ότι είναι κοντά στα $1000 \pm 500 \text{ mm/s}^2$ ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει μια μικρή αύξηση μέχρι τα $1500 \pm 500 \text{ mm/s}^2$. Συγκρίνοντας τις παραπάνω τιμές επιταχύνσεως καταλήγουμε στο συγκεντρωτικό πίνακα που ακολουθεί:



Διάγραμμα 4.4.2-12: Επιτάχυνση-χρόνος, συγκεντρωτικό διάγραμμα κίνηση σταγόνας νερού

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι στην συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων οι σταγόνες νερού αποκτούν υψηλές επιταχύνσεις όταν κινούνται σε υπερυδροφικές επιφάνειες κατεργασμένες με πλάσμα. Αντίθετα, φαίνεται ότι στην ακατέργαστη επιφάνεια, η οποία έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με C_4F_8 , οι σταγόνες κινούνται με σταθερή ταχύτητα μετά την εκκίνησή τους. Επιπλέον, παρατηρείται πως στις επιφάνειες των δύο λεπτών αναπτύσσονται μεγαλύτερες επιταχύνσεις από ότι στην πέντε κατά την διάρκεια της κίνησης. Το αποτέλεσμα αυτό έχει προκύψει από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Συγκεκριμένα, εξαιτίας του γεγονότος ότι η αεροδυναμική δύναμη μέσα στην αεροσήραγγα έχει μια αύξουσα τάση με τον χρόνο, και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι σταγόνες στις επιφάνειες των δύο λεπτών αρχίζουν την κίνηση σε μεγαλύτερες τιμές οριακής δύναμης από ότι στις επιφάνειες των πέντε λεπτών, θα ασκούνται μεγαλύτερες δυνάμεις στον σχετικό χρόνο της κίνησης των σταγόνων νερού όταν αυτές κινούνται σε επιφάνειες δύο λεπτών από ότι κατά την κίνηση στις επιφάνειες των πέντε λεπτών. Συνεπώς, η οριακή δύναμη εκκίνησης των σταγόνων θα είναι η ελάχιστη που ασκείται κατά την διάρκεια της κίνησης. Έτσι, εφόσον η αεροδυναμική δύναμη αυξάνεται συνεχώς και με μεταβαλλόμενο ρυθμό, η τιμή και η κλίση της δύναμης ως προς τον χρόνο θα είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση των δύο λεπτών.



Διάγραμμα 4.2.1-13: Αεροδυναμική δύναμη- χρόνος, σταγόνα νερού

Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε επίσης ότι για την έναρξη της κίνησης μιας σταγόνα νερού πάνω σε μια επιφάνεια απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη από αυτή που απαιτείται για την διατήρηση της κίνησης. Αυτό προκύπτει κυρίως από τις επιφάνειες των δύο λεπτών, στις οποίες η σταγόνα νερού είναι προσκολλημένη στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλη δύναμη για να κινηθεί. Αυτό σημαίνει ότι η σταγόνα νερού στην επιφάνεια των δύο λεπτών θα είναι ακίνητη για μεγαλύτερο χρόνο από ότι στην επιφάνεια των πέντε λεπτών. Σε αυτόν τον χρόνο η αεροδυναμική δύναμη μέσα στην αεροσήραγγα έχει αποκτήσει μεγάλη τιμή και επομένως όταν ξεκινήσει να κινείται η σταγόνα, τότε αυτή θα δέχεται την επίδραση αυτής της αυξημένης τιμής στην μάζα της. Για τον λόγο αυτό παρατηρούνται υψηλές τιμές μεταβαλλόμενης επιτάχυνσης στην επιφάνεια των δύο λεπτών, καθώς η σταγόνα ουσιαστικά εκτοξεύεται μετά την αποκόλλησή της από την επιφάνεια. Αυτό σημαίνει

ότι η συνολική δύναμη που ασκείται πάνω στην σταγόνα είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται ώστε να πραγματοποιήσει κίνηση με σταθερή επιτάχυνση.

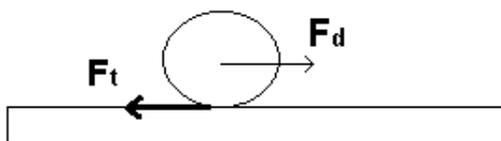
Από τα διαγράμματα των επιταχύνσεων παρατηρούμε ότι η κίνηση της σταγόνας νερού στην επιφάνεια των πέντε λεπτών, προσεγγίζει την ευθύγραμμη ομαλά επιταχυνόμενη κίνηση καθώς η επιτάχυνση εμφανίζεται σχεδόν σταθερή. Τέλος, η κίνηση της σταγόνας νερού στην επιφάνεια των 2 λεπτών είναι ευθύγραμμη ομαλά επιταχυνόμενη με μεταβαλλόμενη επιτάχυνση. Παρατηρούμε επίσης ότι στους πρώτους χρόνους κίνησης η επιτάχυνση της επιφάνειας των πέντε λεπτών είναι μεγαλύτερη από αυτή κατά την κίνηση στην επιφάνεια των δύο λεπτών. Πολύ σύντομα όμως, η τελευταία υπερβαίνει την επιτάχυνση που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των πέντε λεπτών και αυτό γίνεται, όπως εξηγήσαμε και παραπάνω, λόγω της μεγαλύτερης δύναμης που της ασκείται.

4.5 Δυνάμεις τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού και γλυκερίνης σε επιφάνειες κατεργασμένες με πλάσμα

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα αποτελέσματα της σύγκρισης των επιταχύνσεων που αποκτούν οι σταγόνες κινούμενες πάνω σε επιφάνειες είναι συνάρτηση των δυνάμεων που ασκούνται σε αυτές και επομένως θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την μελέτη της κίνησής τους, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την ευκολία κίνησης των σταγόνων πάνω στις επιφάνειες.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, έχει ως αποτέλεσμα την εφαρμογή δύο δυνάμεων στην διεύθυνση της κίνησης της σταγόνας. Η μία από αυτές είναι η αεροδυναμική δύναμη, που θεωρούμε ότι ασκείται, στις περισσότερες περιπτώσεις, στο κέντρο μάζας της σταγόνας, ενώ η άλλη είναι η δύναμη τριβής η οποία εφαρμόζεται στην επιφάνεια επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια. Από αυτά προκύπτει ότι το ισοζύγιο των δυνάμεων που ασκούνται στην σταγόνα κατά την κίνησή της θα είναι:

$$F_d - F_t = m \cdot a$$



Γνωρίζοντας πλέον την επιτάχυνση της σταγόνας κάθε χρονική στιγμή και την αεροδυναμική δύναμη κατά την διάρκεια της κίνησης, μπορούμε να βρούμε την δύναμη τριβής της σταγόνας με την επιφάνεια. Οπότε:

$$F_t = F_d - (m_{\text{σταγόνας}} + m_{\text{αέρα}}) \cdot a$$

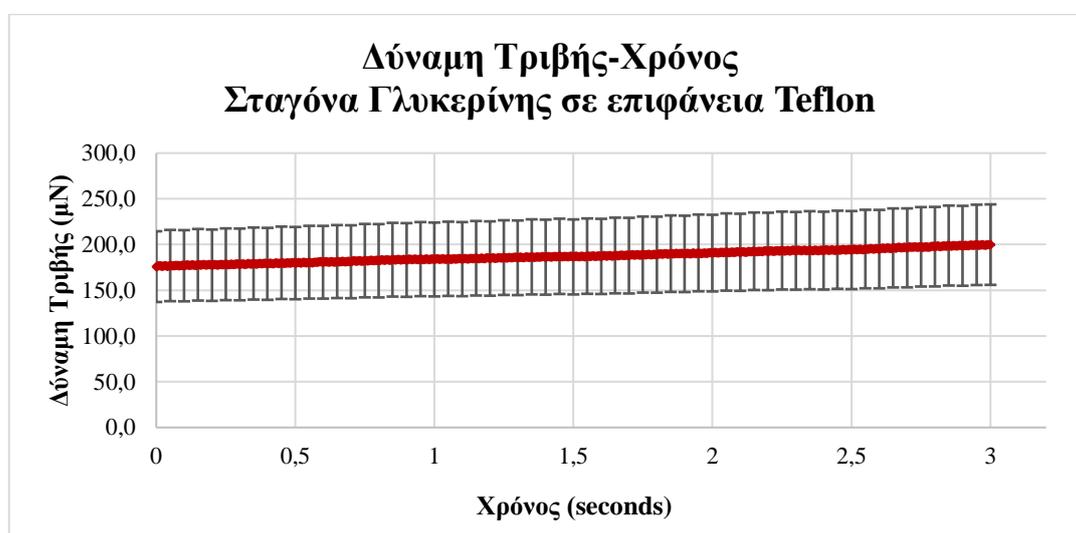
Στο ισοζύγιο δυνάμεων η συνολική μάζα ισούται με το άθροισμα της μάζας της σταγόνας και μίας μάζας αέρα που την συνοδεύει, όπως αναφέραμε και προηγουμένως.

Η προστιθέμενη αυτή μάζα αέρα για τη περίπτωση σφαίρας θα είναι $m_{αέρα} = \frac{2}{3}\rho\pi R^3$. Στην περίπτωση μας, για τις σταγόνες του νερού και της γλυκερίνης, η μάζα του αέρα που συνοδεύει την κίνηση της σταγόνας θα είναι: $m_{αέρα} = 1,125 \cdot 10^{-8}kg$. Η μάζα του αέρα που προστίθεται είναι ουσιαστικά δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την μάζα των σταγόνων που μελετώνται και για το λόγο αυτό θεωρείται αμελητέα. Επομένως $m \cong m_{σταγόνας}$.

Με τον τρόπο αυτό εξάγουμε διαγράμματα της δύναμη τριβής για κάθε χρονική στιγμή κατά την διάρκεια της κίνησης.

Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα της τριβής που αναπτύσσει μια σταγόνα γλυκερίνης με επιφάνειες διαφορετικής κατεργασίας συναρτήσει του χρόνου κίνησης.

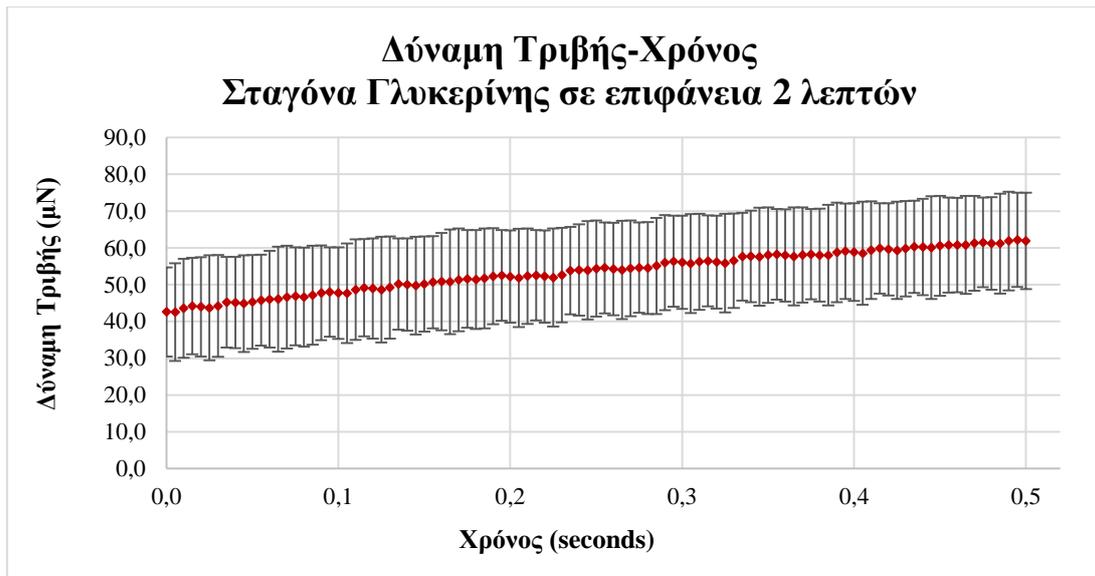
Ξεκινάμε από την περίπτωση της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ σταγόνας γλυκερίνης 20 μl με μια ακατέργαστη επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση μέσω πλάσματος C₄F₈.



Διάγραμμα 4.5-1: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας γλυκερίνης σε επιφάνεια teflon

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης με την ακατέργαστη επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με πλάσμα C₄F₈ εμφανίζει μια σταθερή τιμή στα $187,3 \pm 6,45 \mu N$. Αυτή είναι η δύναμη που αντιστέκεται στην κίνηση της σταγόνας και σε συνδυασμό με την αεροδυναμική δύναμη προκαλούν την επιτάχυνσή της.

Συνεχίζουμε με την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ την σταγόνας γλυκερίνης 20 μl και την επιφάνεια που έχει υποστεί τράχυνση πλάσματος για δύο λεπτά καθώς και εναπόθεση C₄F₈.

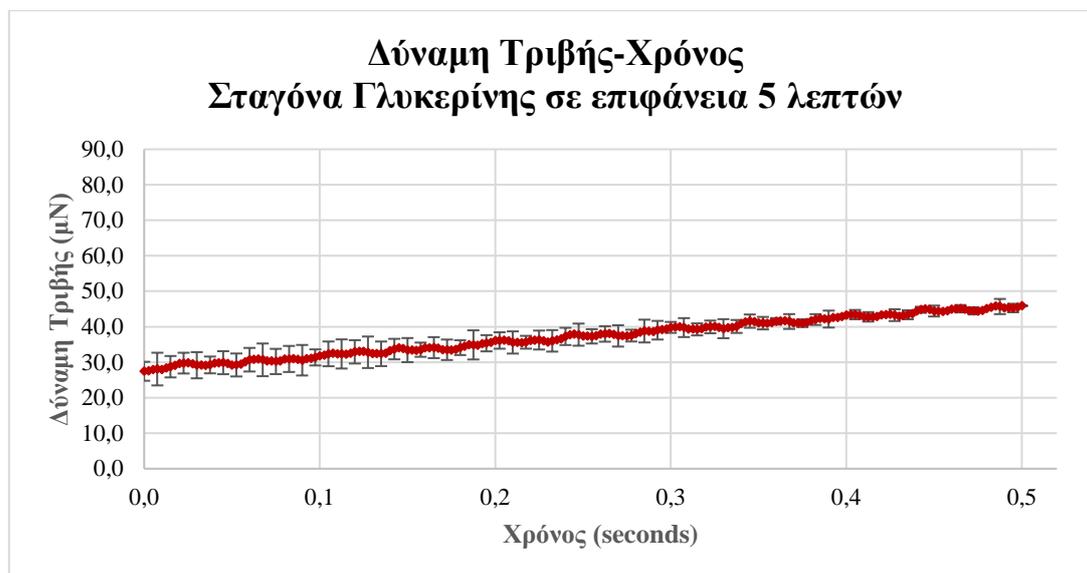


Διάγραμμα 4.5-2: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας γλυκερίνης σε επιφάνεια 2 λεπτών

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται καθόλη την διάρκεια της κίνησης είναι φανερά μικρότερη, τέσσερις με πέντε φορές, της δύναμης που αναπτύσσεται μεταξύ της ίδιας σταγόνας και της ακατέργαστης επιφάνειας. Για τον λόγο αυτό η επιτάχυνση της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια των δύο λεπτών εμφανίστηκε μεγαλύτερη από την επιτάχυνση που ανέπτυξε η σταγόνα γλυκερίνης κινούμενη πάνω στην ακατέργαστη επιφάνεια. Επιπλέον, παρατηρούμε πως η δύναμη εμφανίζει μια αύξουσα τάση κατά την διάρκεια της κίνησης της σταγόνας. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιτάχυνση της σταγόνας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου κατά την κίνησή της πάνω στην επιφάνεια, ενώ σε αυτήν ασκείται αύξουσα δύναμη. Συνεπώς η αύξηση της δύναμης τριβής είναι αναμενόμενη αφού αυτή ισούται με $F_t = F_d - m \cdot a$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα pinning events που λαμβάνουν χώρα κατά την κίνηση της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια των δύο λεπτών. Η επιφάνεια των δύο λεπτών χαρακτηρίζεται ως οριακά υπερυδροφοβή καθώς η γωνία υστέρησής της είναι αρκετά μεγάλη, με τιμή γύρω στις 12° . Το γεγονός της αύξησης της τριβής κατά την διάρκεια της κίνησης δεν σημαίνει ότι η επιφάνεια χάνει τα υπερυδροφοβικά χαρακτηριστικά της κατά το μήκος της, αλλά προκύπτει από την επιβράδυνση της σταγόνας πάνω στα pinning points. Έτσι, καθώς η σταγόνα κινείται κατά μήκος της επιφάνειας, συναντάει όλο και περισσότερα pinning points που μειώνουν την ταχύτητά της και παραμορφώνουν ελαφρώς το σχήμα της. Επειδή, όμως, ταυτόχρονα ασκείται στην σταγόνα η αεροδυναμική δύναμη που τείνει να την επιταχύνει, το συνολικό αποτέλεσμα θα είναι η σταγόνα να επιταχύνεται αλλά με μειούμενο ρυθμό, δηλαδή η σταγόνα έχει επιτάχυνση λόγω της ασκούμενης δύναμης αλλά αυτή η επιτάχυνση θα μειώνεται συνεχώς εξαιτίας της τριβής που προκαλούν τα pinning points.

Εάν θέλουμε να ποσοτικοποιήσουμε την δύναμη της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ μιας σταγόνας γλυκερίνης και επιφάνειας κατεργασμένης με πλάσμα οξυγόνου για δύο λεπτά σε μία σταθερή τιμή, θα λέγαμε ότι αυτή είναι $53,5 \pm 14,2 \mu\text{N}$.

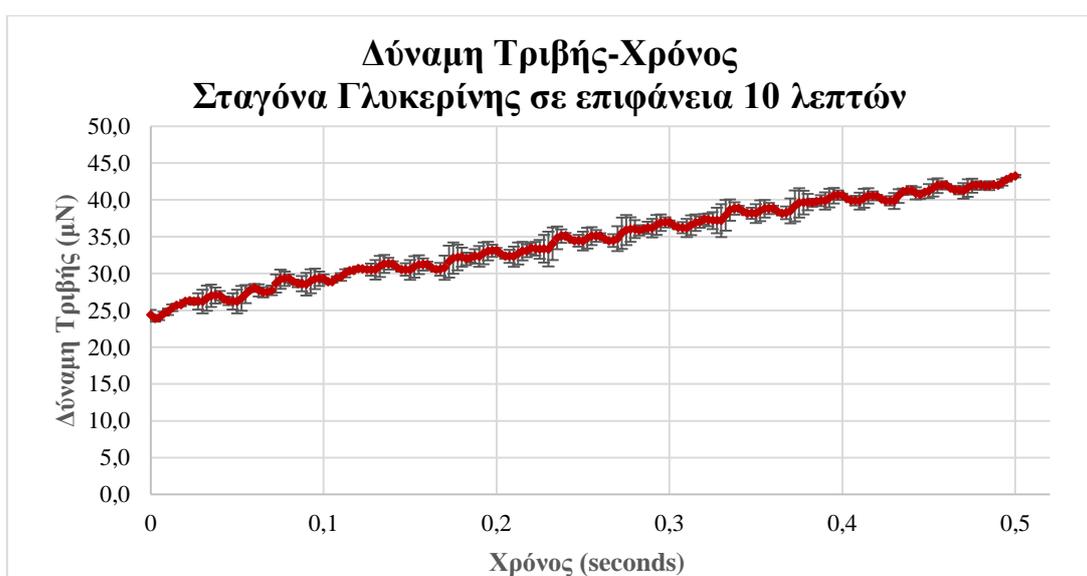
Συνεχίζουμε με την ανάλυση της δύναμης τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ σταγόνας γλυκερίνης και επιφάνειας 5 λεπτών. Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα της δύναμης τριβής συναρτήσει του χρόνου κίνησης.



Διάγραμμα 4.5-3: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας γλυκερίνης σε επιφάνεια 5 λεπτών

Η δύναμη τριβής που υπολογίζεται για την επιφάνεια των πέντε λεπτών εμφανίζει μια μικρή μείωση με την πάροδο του χρόνου, αν και αυτό μπορεί να οφείλεται στο μεγάλο σφάλμα των δεδομένων στις πρώτες χρονικές στιγμές της κίνησης. Κατά μέσο όρο, η δύναμη τριβής μεταξύ σταγόνας γλυκερίνης και επιφάνειας πέντε λεπτών έχει τιμή $46,5 \pm 7,7$ μN. Η δύναμη αυτή της τριβής είναι μικρότερη από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ της σταγόνας και της επιφάνειας των δύο λεπτών όπως επίσης και της ακατέργαστης.

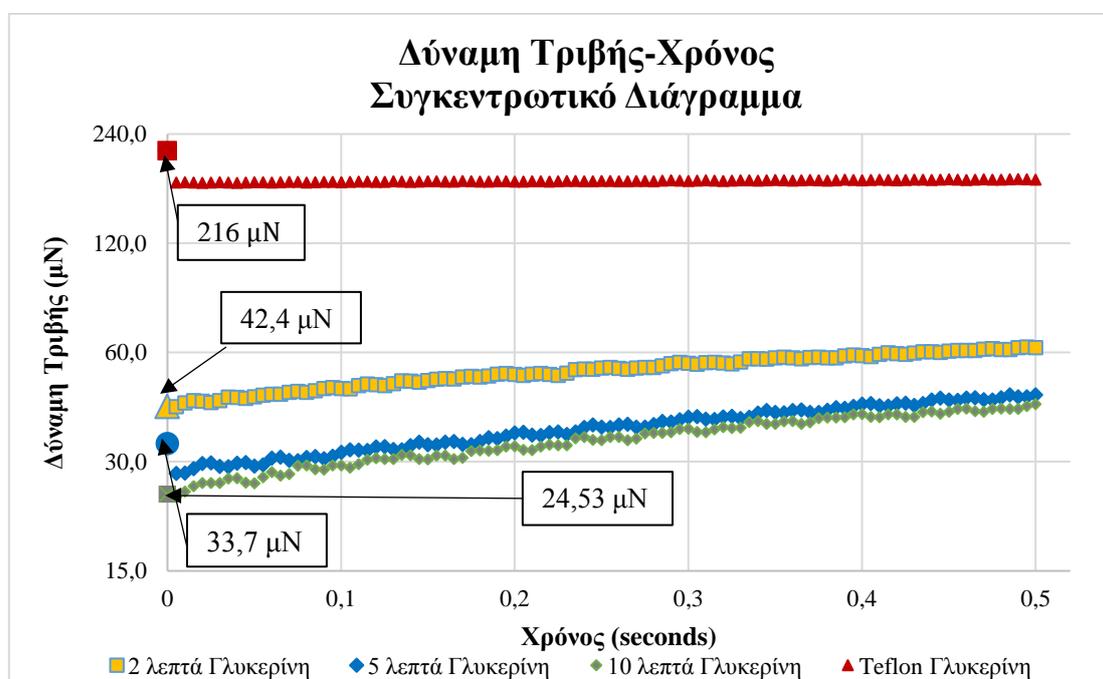
Συνεχίζουμε με τα δεδομένα για την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της σταγόνας γλυκερίνης και της επιφάνειας των δέκα λεπτών.



Διάγραμμα 4.5-4: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας γλυκερίνης σε επιφάνεια 10 λεπτών

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η δύναμη της τριβής για την επιφάνεια των δέκα λεπτών και της σταγόνας γλυκερίνης εμφανίζει μια αυξητική τάση με σχετικά μικρό ρυθμό. Η μέση τιμή της τριβής που αναπτύσσεται είναι $34,45 \pm 5,3 \mu\text{N}$. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ σταγόνας γλυκερίνης και της επιφάνειας των δέκα λεπτών είναι μικρότερη από όλες τις επιφάνειες που εξετάστηκαν με σταγόνα γλυκερίνης. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως όσο περισσότερο χρόνο τράχυνσης μέσω πλάσματος υφίσταται μια επιφάνεια, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, τόσο μικρότερη είναι η τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ αυτής και μιας σταγόνας γλυκερίνης που κινείται σε αυτή.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα όπου απεικονίζονται τα αποτελέσματα της δύναμης τριβής μεταξύ σταγόνας γλυκερίνης 20 μl και επιφανειών διαφορετικής τοπογραφίας. Στο κατακόρυφο λογαριθμικό άξονα αναγράφονται οι τιμές της δύναμης, ενώ στον οριζόντιο ο χρόνος κίνησης της σταγόνας.



Διάγραμμα 4.5-5: Δύναμη τριβής-χρόνος, συγκεντρωτικό διάγραμμα κίνηση σταγόνας γλυκερίνης. Οι οριακές τιμές εκκίνησης παρουσιάζονται με μεγαλύτερα σύμβολα για κάθε περίπτωση. Teflon: οριακή: 216 μN, αρχική: 176 μN, 2 λεπτά: οριακή δύναμη: 42,4 μN, αρχική: 42,4 μN, 5 λεπτά: οριακή: 33,7 μN, αρχική: 27,88 μN, 10 λεπτά: οριακή: 24,53 μN, αρχική: 23,97 μN.

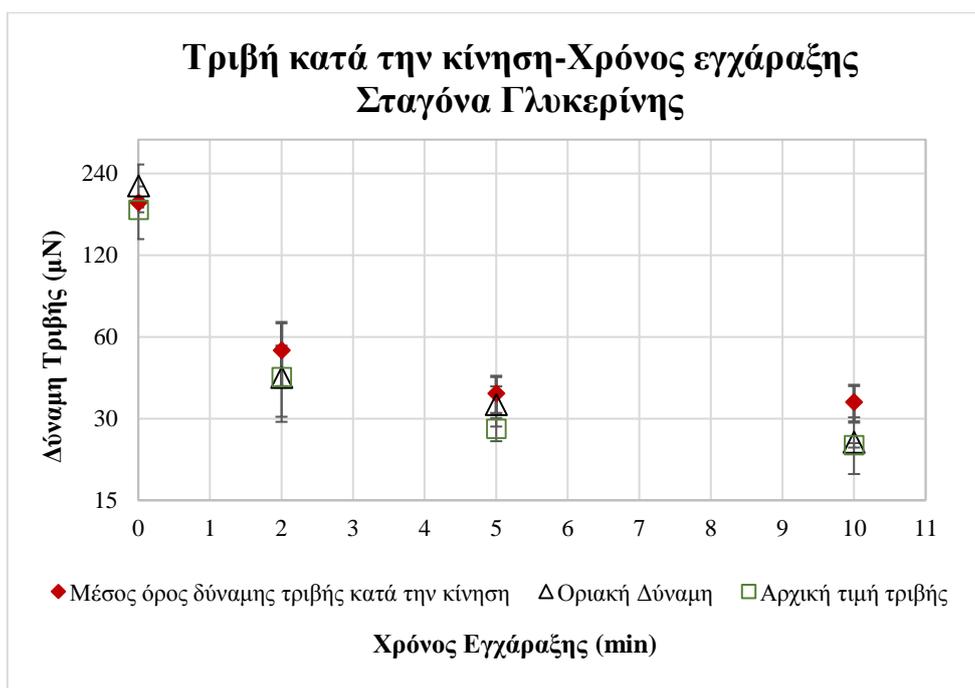
Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται οι δυνάμεις τριβής για κάθε χρονική στιγμή κατά την διάρκεια της κίνησης, ενώ μέσα στα κουτάκια φαίνονται οι δυνάμεις που απαιτούνται για την εκκίνηση των σταγόνων αυτών πάνω στις συγκεκριμένες επιφάνειες. Από το διάγραμμα αυτό βλέπουμε πως η μικρότερη δύναμη τριβής αναπτύσσεται για την επιφάνεια των δέκα λεπτών ενώ η μεγαλύτερη εμφανίζεται για την περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας. Παρατηρούμε επίσης, ότι η δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της επιφάνειας των πέντε λεπτών φαίνεται να συγκλίνει με την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των δέκα λεπτών

για μεγαλύτερους χρόνους κίνησης, καθώς οι επιταχύνσεις που αναπτύσσονται σε αυτές τις επιφάνειες έχουν πολύ κοντινές τιμές, όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τέλος, βλέπουμε ότι στις επιφάνειες των 2, 5 και 10 λεπτών η τιμή της τριβής εμφανίζει μια μικρή αύξηση με την πάροδο του χρόνου, ενώ στην ακατέργαστη, η δύναμη τριβής εμφανίζει σταθερές τιμές, με μικρές αποκλίσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται, όπως εξηγήσαμε, στα pinning points που εμφανίζονται κατά την διάρκεια της κίνησης τα οποία αυξάνουν την συνολική τριβή μειώνοντας ταυτόχρονα την επιτάχυνση της σταγόνας. Παρόλα αυτά, το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στην επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση με πλάσμα C₄F₈, παρότι η τριβή της σταγόνας με αυτή είναι μεγαλύτερη, καθώς η σταγόνα από την έναρξη της κίνησης έχει μηδενική επιτάχυνση και επομένως η εμφάνιση των pinning points δεν μπορεί να μειώσει περαιτέρω το μέτρο της επιτάχυνσης. Στην περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας, τα pinning events έχουν επίδραση μόνο στην αύξηση του μέτρου της τριβής. Έτσι, εφόσον η δύναμη της τριβής υπολογίζεται από την διαφορά μεταξύ της αεροδυναμικής δύναμης και του γινομένου μάζας και επιτάχυνσης, η μεταβολή της δύναμης τριβής θα ναι ανάλογη της αεροδυναμικής δύναμης και επομένως θα εμφανίζεται σταθερή καθώς ο ρυθμός αύξησή της είναι πολύ μικρός.

Συνοψίζοντας τις τιμές της τριβής για κάθε επιφάνεια κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης πάνω σε αυτές, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας καθώς και το παρακάτω διάγραμμα.

Πίνακας 4.5-1-Τριβή κατά την κίνηση ανά επιφάνεια

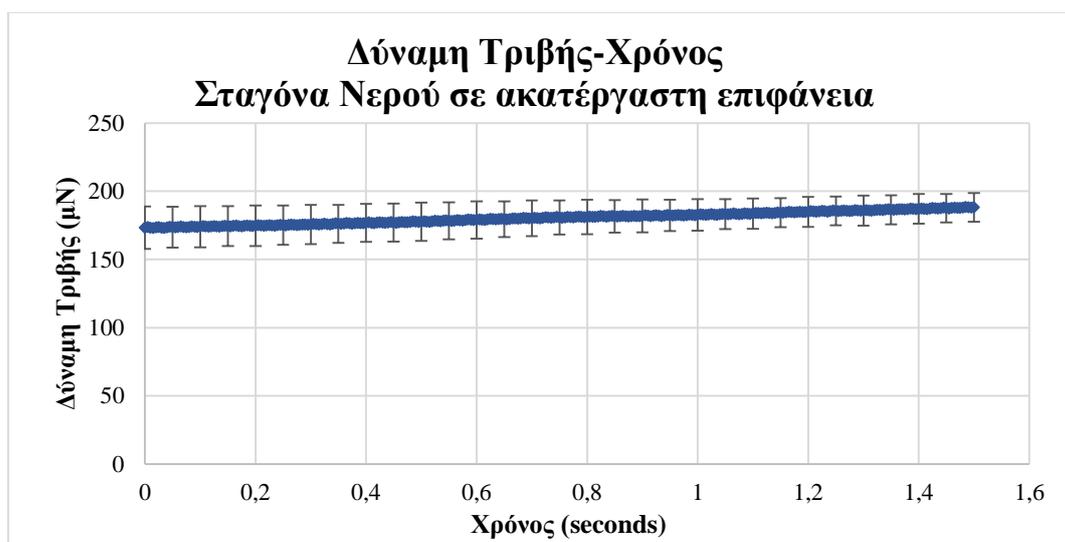
Επιφάνεια	Τριβή κατά την κίνηση (μέση τιμή)
Μόνο Teflon	187,3 ± 6,45 μN
2 λεπτών	53,5 ± 14,2 μN
5 λεπτών	37,1 ± 5,8 μN
10 λεπτών	34,45 ± 5,3 μN



Διάγραμμα 4.5-6: Τριβή κατά την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης συναρτήσει του χρόνου εγχάραξης.

Συνεχίζουμε την ανάλυση της κίνησης σταγόνων πάνω σε υπερυδροφώβες επιφάνειες με τη μελέτη της κίνησης σταγόνων νερού. Ξεκινάμε από την περίπτωση της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ σταγόνας νερού 20 μl με μια ακατέργαστη επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση μέσω πλάσματος C₄F₈.

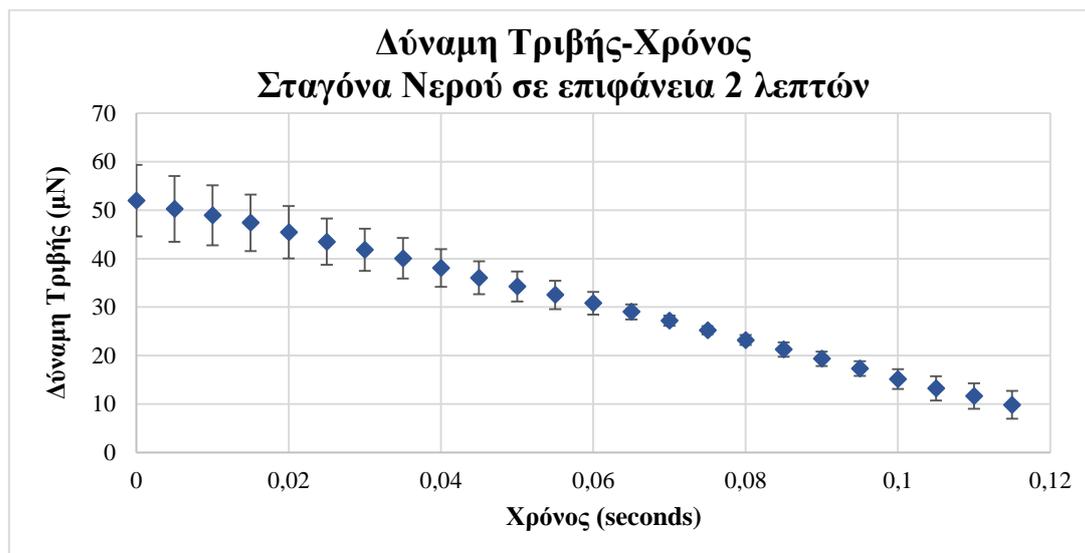
Ξεκινάμε με την περίπτωση κίνησης σταγόνας νερού πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια η οποία έχει υποστεί μόνο εναπόθεση μέσω πλάσματος C₄F₈.



Διάγραμμα 4.5-7: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε ακατέργαστη επιφάνεια

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της σταγόνας νερού και της ακατέργαστης επιφάνειας εμφανίζει μια σταθερή τιμή γύρω στα $180,24 \pm 13,54 \mu\text{N}$ και είναι ανάλογη με αυτή που αναπτύσσεται κατά την κίνηση σταγόνων γλυκερίνης.

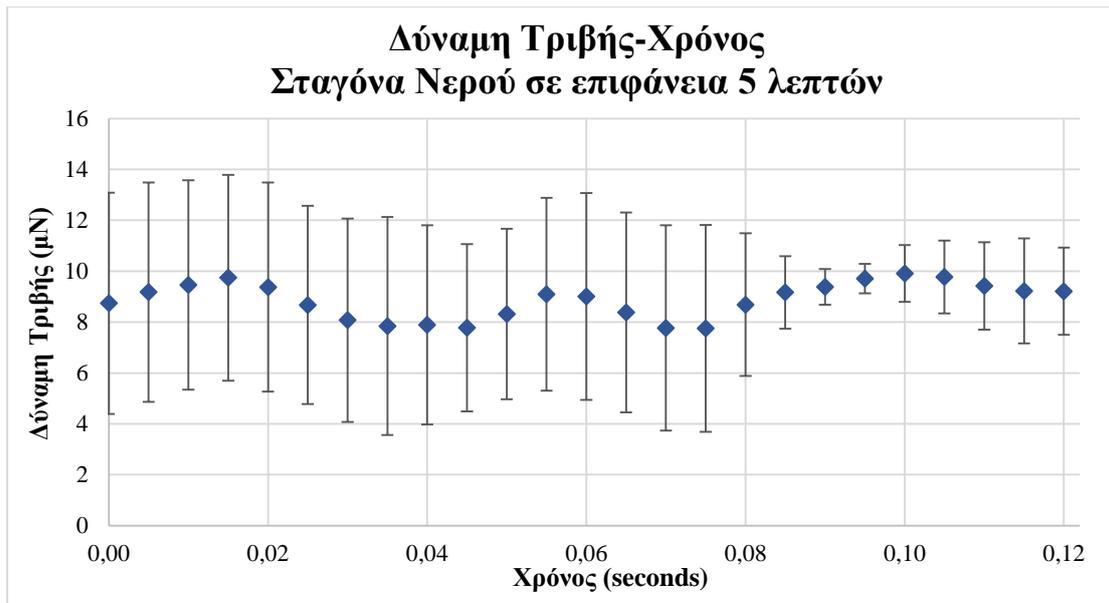
Συνεχίζουμε με την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της σταγόνας νερού και της επιφάνειας των 2 λεπτών.



Διάγραμμα 4.5-7: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 λεπτών

Παρατηρούμε ότι η δύναμη τριβής μεταξύ της σταγόνας νερού και της επιφάνειας των 2 λεπτών εμφανίζει μια μικρή μείωση συναρτήσει του χρόνου εξαιτίας των υψηλών επιταχύνσεων που εμφανίζονται κατά την κίνηση. Το γεγονός αυτό οφείλεται ενδεχομένως στην μέθοδο υπολογισμού της επιτάχυνσης, η οποία προκύπτει από την προσαρμογή πολυωνύμου τρίτης τάξης στην μετατόπιση σε σχέση με τον χρόνο ή από την ενδεχόμενη περιστροφή της σταγόνας μετά από κάποιο χρονικό σημείο και επομένως την μικρότερη επίδραση της τριβής στην κίνηση. Επιπλέον σημαντική συνεισφορά στην πτώση της δύναμης τριβής έχει η πυκνότερη τοπογραφία της επιφάνειας των δύο λεπτών σε σχέση με τις υπόλοιπες. Η πυκνότερη αυτή τοπογραφία δεν διευκολύνει την σταγόνα να συλληφθεί εύκολα από τα σημεία προσκόλλησης. Υπολογίζοντας τον μέσο όρο της δύναμης τριβής για την διάρκεια της κίνησης λαμβάνουμε την τιμή $31,4 \pm 13,4 \mu\text{N}$.

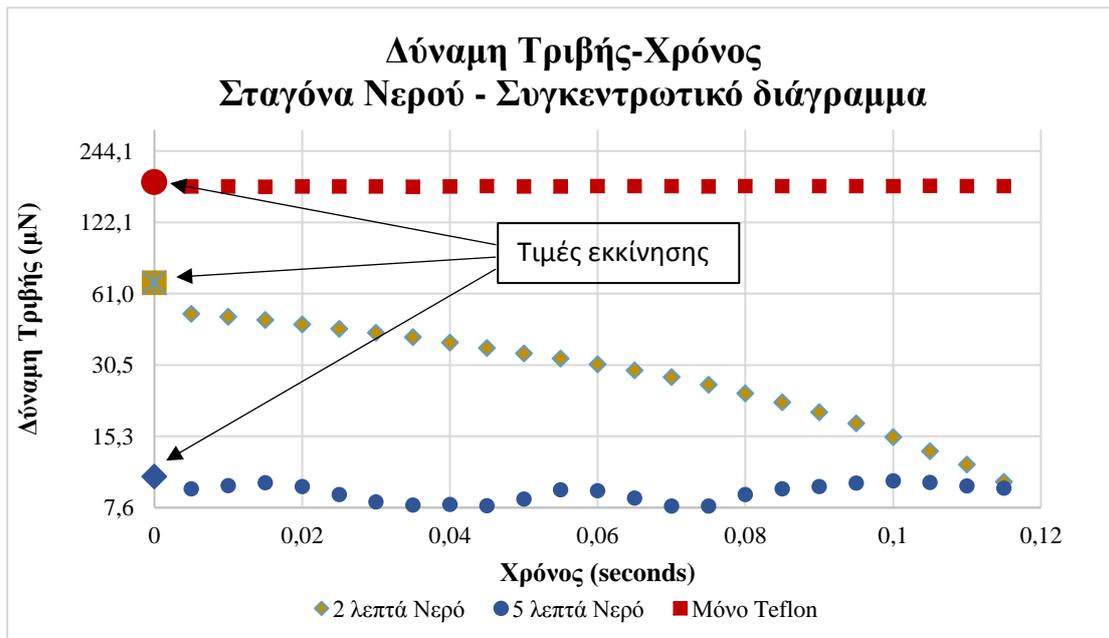
Συνεχίζοντας με την τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ μιας σταγόνας νερού και της επιφάνειας των 5 λεπτών, προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.5-8: Δύναμη τριβής-χρόνος, κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 5 λεπτών

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η δύναμη τριβής για την περίπτωση κίνησης σταγόνας νερού στην επιφάνεια των 5 λεπτών είναι περίπου σταθερή χωρίς να παρουσιάζει κάποια αύξουσα ή μειούμενη τάση. Η μέση τιμή της δύναμης αυτής ανέρχεται στα $8,86 \pm 3,4 \mu\text{N}$.

Συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα της δύναμης τριβής που αναπτύσσεται στις επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία, συναρτήσε του χρόνου προκύπτει το παρακάτω συνολικό διάγραμμα για την περίπτωση του νερού.



Διάγραμμα 4.5-9 Συγκεντρωτικό διάγραμμα τριβής-χρόνου για κίνηση σταγόνας νερού. Οι οριακές τιμές εκκίνησης παρουσιάζονται με μεγαλύτερα σύμβολα για κάθε περίπτωση. Teflon:

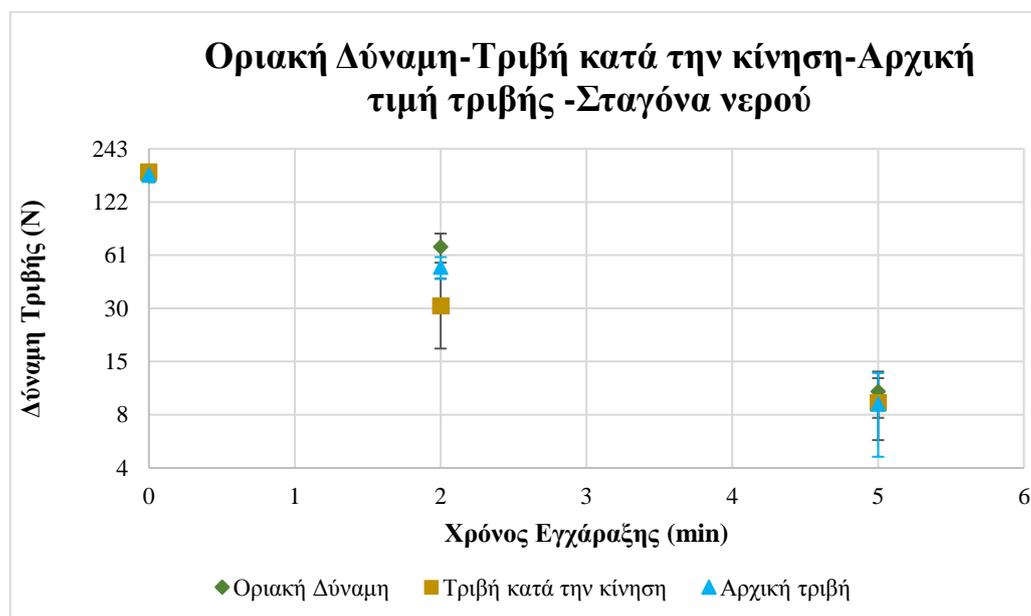
οριακή:180,24 μN , αρχική:173,5 μN , 2 λεπτά: οριακή δύναμη:67,9 μN , αρχική:50,24 μN , 5 λεπτά: οριακή: 10,31 μN , αρχική: 9,18 μN .

Οι μέσες τιμές της τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού πάνω στις επιφάνειες κατεργασίας με πλάσμα για 2 και 5 λεπτά, όπως επίσης και για την κίνηση στην ακατέργαστη που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8 , μπορούν να συνοψιστούν στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 4.5-2 Τριβή κατά την κίνηση συναρτήσει της επιφάνειας

Επιφάνεια	Τριβή κατά την κίνηση (μέση τιμή)
Μόνο Teflon	$180,24 \pm 13,54 \mu\text{N}$
2 λεπτών	$31,4 \pm 13,4 \mu\text{N}$
5 λεπτών	$8,86 \pm 3,4 \mu\text{N}$

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι δυνάμεις που απαιτούνται για την έναρξη της κίνησης καθώς και οι δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται κατά την κίνηση σταγόνας νερού πάνω σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία.

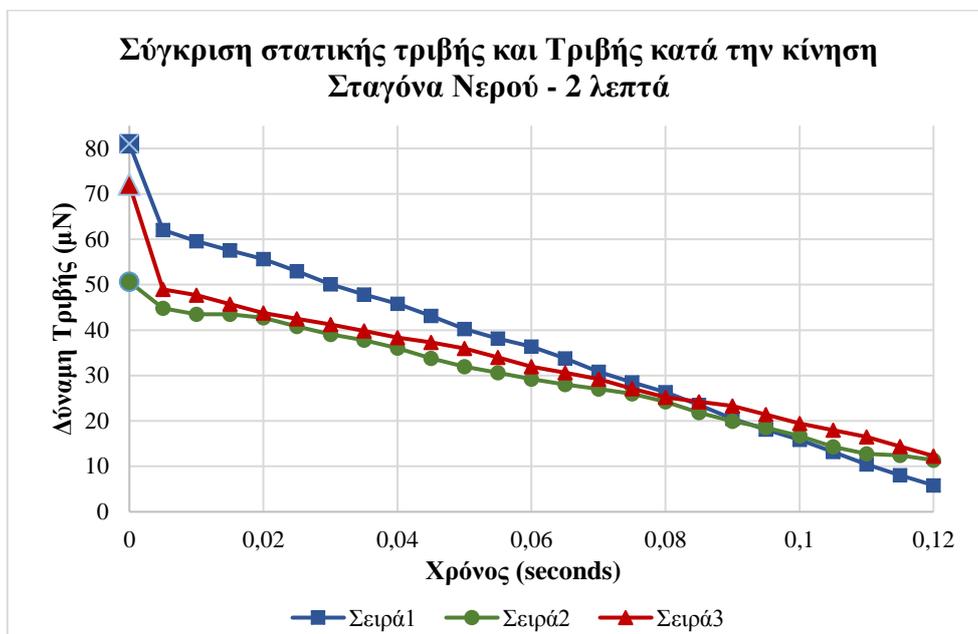


Διάγραμμα 4.5-11 Οριακή δύναμη, τριβή κατά την κίνηση και αρχική τιμή τριβής συναρτήσει του χρόνου εγγάραξης

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι η δύναμη τριβής κατά την κίνηση είναι μικρότερη από την στατική τριβή που πρέπει να υπερνικηθεί προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα. Αυτό σημαίνει ότι για την έναρξη της κίνησης της σταγόνας απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη από αυτή που χρειάζεται ώστε να διατηρηθεί η κίνησή της. Το εύρημα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Butt et al. ο οποίος είχε αποδείξει ότι η εκκίνηση σταγόνων πάνω σε επιφάνειες παρουσιάζει μια αναλογία με

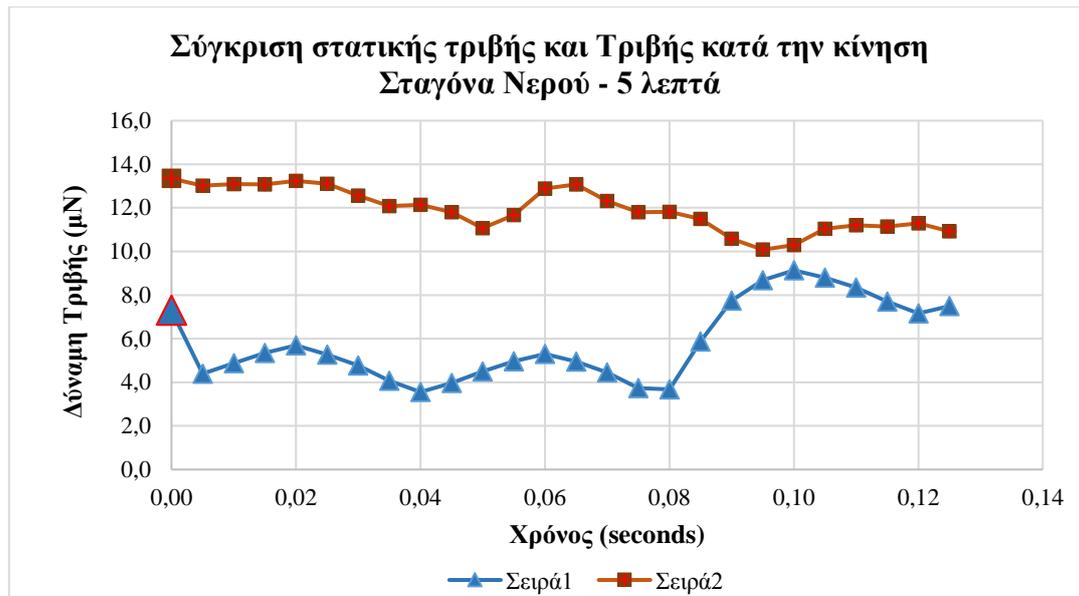
την εκκίνηση των στερεών σωμάτων, δηλαδή η δύναμη που απαιτείται ώστε να αρχίσει η κίνηση μιας σταγόνας είναι μεγαλύτερη αυτής που απαιτείται για την διατήρηση της κίνησης [56].

Στα διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η οριακή δύναμη κατά την έναρξη της κίνησης καθώς και η δύναμη τριβής για όλα τα χρονικά σημεία της κίνησης για τρεις διαφορετικές μετρήσεις στην επιφάνεια των δύο λεπτών.



Διάγραμμα 4.5-12: Σύγκριση στατικής τριβής και Τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 λεπτών για τρεις διαφορετικές μετρήσεις

Ακολουθεί το διάγραμμα όπου απεικονίζονται οι δύο μετρήσεις κατά την κίνηση σταγόνας νερού στην επιφάνεια των πέντε λεπτών. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ότι η δύναμη που απαιτείται για την εκκίνηση της σταγόνας είναι μεγαλύτερη από αυτή που χρειάζεται ώστε να διατηρηθεί η κίνηση, τουλάχιστον για τους πρώτους χρόνους κίνησης.



Διάγραμμα 4.5-13: Σύγκριση στατικής τριβής και τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 5 λεπτών για δύο διαφορετικές μετρήσεις

Το παραπάνω συμπέρασμα είναι περισσότερο εμφανές για την περίπτωση του νερού στις επιφάνειες των 2 και 5 λεπτών. Το συμπέρασμα αυτό δεν μπορεί να εξαχθεί από την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης καθώς και από την κίνηση σταγόνας νερού πάνω στην ακατέργαστη επιφάνεια εξαιτίας των μικρών επιταχύνσεων που αναπτύσσονται. Συγκεκριμένα, επειδή η δύναμη τριβής υπολογίζεται έμμεσα από την σχέση

$$F_t = F_d - m \cdot a$$

και επειδή η F_d αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό, η αύξηση της F_d επισκιάζει την αύξηση της επιτάχυνσης όταν το γινόμενο μάζας και επιτάχυνσης είναι μικρό σε σχέση με την τιμή της F_d . Για τον λόγο αυτό, κατά την κίνηση σταγόνων γλυκερίνης σε όλες τις επιφάνειες όπως και νερού κατά την κίνησή του στην ακατέργαστη, η δύναμη τριβής παρουσιάζει μια συνεχή αύξουσα τάση, με αποτέλεσμα η τιμή της κατά την εκκίνηση να είναι μικρότερη από τον μέσο όρο που αποκτάει αυτή κατά την διάρκεια της κίνησης. Ουσιαστικά, η σταγόνα δεν προλαβαίνει να αποκτήσει τόση επιτάχυνση όση χρειάζεται για να παραμείνει σταθερή η δύναμη της τριβής κατά την διάρκεια της κίνησης, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη αδράνεια της σταγόνας γλυκερίνης από αυτής του νερού, καθώς και στα pinning events αυτής με τις επιφάνειες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την γρηγορότερη αύξηση της αεροδυναμικής δύναμης σε σχέση με την επιτάχυνση. Τα γεγονότα προσκόλλησης (pinning events) εμφανίζονται κατά κύριο λόγο στην ακατέργαστη επιφάνεια, εξαιτίας της μικρής γωνίας επαφής και της μεγάλης υστέρησης. Εμφανίζονται επίσης και στην περίπτωση κίνησης σταγόνων γλυκερίνης, καθώς λόγω της μικρότερης επιφανειακής της τάσης από το νερό, προκύπτει μεγαλύτερη υστέρηση από ότι κατά την κίνηση σταγόνων νερού. Να σημειώσουμε ότι στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, η δύναμη που ασκείται αυξάνεται ανεξάρτητα από την κίνηση της σταγόνας σε σχέση με την πειραματική διαδικασία του Butt και της Aizenberg, στην περίπτωση των οποίων η δύναμη ήταν άμεση συνάρτηση

της κίνησης της σταγόνας, καθώς αυτή υποβαλλόταν σε ευθύγραμμη ομαλή κίνηση από άλλο μέσο και όχι από την μετρούμενη δύναμη.

Εύρεση συντελεστή k

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο προσδιορισμός της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ μιας σταγόνας που κινείται πάνω σε μια επιφάνεια μπορεί να προσδιοριστεί από την γωνία υστέρησης, το πλάτος επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, την επιφανειακή ενέργεια του υγρού της σταγόνας και από έναν συντελεστή k . Διάφοροι ερευνητές έχουν προσπαθήσει να προσδιορίσουν τον συντελεστή αυτό, δίνοντας έτσι τιμές που αποκλείουν σημαντικά μεταξύ τους.

Έχοντας ως δεδομένα τις γωνίες υστέρησης του νερού και της γλυκερίνης στις υπερυδροφικές επιφάνειες, το πλάτος επαφής, την επιφανειακή ενέργεια καθώς και την δύναμη τριβής ανά περίπτωση, ο συντελεστής k μπορεί να προσδιοριστεί λύνοντας την παρακάτω εξίσωση ως προς αυτό.

$$F_t = kL\gamma(\cos\theta_{Reseding} - \cos\theta_{advancing})$$

οπότε

$$k = \frac{F_t}{L\gamma(\cos\theta_{Reseding} - \cos\theta_{advancing})}$$

Εφαρμόζοντας την σχέση αυτή για τις τιμές υστέρησης και τριβής που έχουν προκύψει από την επαφή σταγόνας γλυκερίνης πάνω στις εξεταζόμενες επιφάνειες βρίσκουμε ότι η τιμή του k για την περίπτωση της σταγόνας γλυκερίνης ανέρχεται στα $4,39 \pm 1,5$.

Η τιμή αυτή προέκυψε ως ο μέσος όρος των τιμών του k για την περίπτωση κίνησης σταγόνας γλυκερίνης πάνω σε επιφάνεια Teflon και κατεργασίας με πλάσμα για 2, 5 και 10 λεπτά.

Για την περίπτωση κίνησης σταγόνας νερού πάνω σε ακατέργαστη επιφάνεια η οποία έχει υποστεί μόνο εναπόθεση C_4F_8 καθώς και για την περίπτωση κίνησης σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 και 5 λεπτών η τιμή του k ανέρχεται στα $3,66 \pm 1,43$.

Από τα παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε σε ένα συνολικό k για όλες τις περιπτώσεις το οποίο ανέρχεται στα $4,08 \pm 1,51$.

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι τιμές του συντελεστή k για νερό και γλυκερίνη για την αρχή της κίνησης, το τέλος καθώς και για τον μέσο όρο δυνάμεων και ταχυτήτων.

Πίνακας 4.5-3

Τιμές k	Αρχή κίνησης	Μέση	Τέλος κίνησης
Γλυκερίνη	$3,39 \pm 0,91$	$4,39 \pm 1,5$	$5,15 \pm 2,04$
Νερό	$4,57 \pm 2,23$	$3,66 \pm 1,43$	$2,631,56$
Μέσος όρος k	$3,89 \pm 1,72$	$4,08 \pm 1,51$	$4,075 \pm 2,23$

Παρατηρούμε ότι η τιμή του συντελεστή k μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της κίνησης γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τον Butt και την ομάδα του. [56]

4.6 Προσδιορισμός Κύλισης-Ολίσθησης

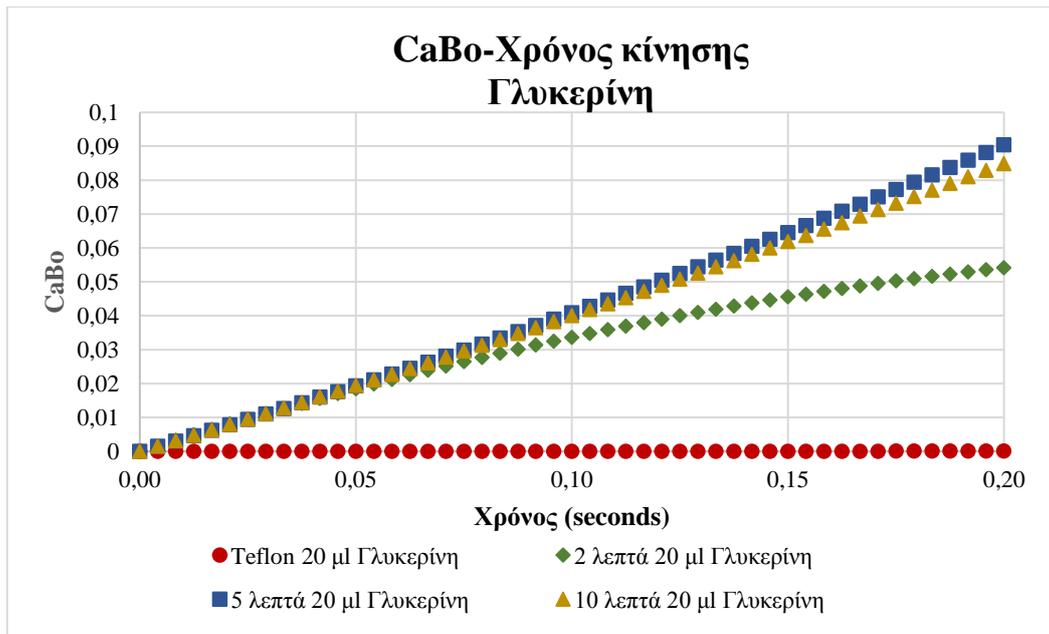
Προκειμένου να προσδιορίσουμε το είδος κίνησης που πραγματοποιούν οι σταγόνες νερού και γλυκερίνης θα πρέπει πρώτα να κατανοήσουμε τον μηχανισμό απώλειας ενέργειας. Ένας άλλος τρόπος για τον προσδιορισμό του είδους κίνησης, είναι αυτός που ακολουθούν οι Olin et al. στην ερευνά τους [61]. Οι ερευνητές καταλήγουν στον έμμεσο προσδιορισμό του είδους κίνησης μέσω της κατανόησης της αιτίας διασποράς της ενέργειας μέσω της τριβής. Συγκεκριμένα αναφέρουν ότι εάν $Ca \cdot Bo \gg 1 + \cos \tilde{\theta}_r$ τότε η απώλειες ενέργειας οφείλονται κυρίως στην ροή στο εσωτερικό της σταγόνας, ενώ εάν $Ca \cdot Bo \ll 1 + \cos \tilde{\theta}_r$ οι απώλειες οφείλονται στις προσκόλλησεις και αποκόλλησεις της σταγόνας στα σημεία προσκόλλησης (pinning points). Η γωνία $\tilde{\theta}_r$ πρόκειται για την μικροσκοπική γωνία υποχώρησης της σταγόνας, στα σημεία προσκόλλησης, και όχι για την μακροσκοπική γωνία επαφής. Οι Olin et al. παρουσίασαν την μεταβολή του γινομένου $Ca \cdot Bo$ ως προς τα Ca και Bo , δηλαδή για διαφορετικές σταγόνες, όπως έχουμε δείξει στο κεφάλαιο 2.2.1. Στην περίπτωση μας, ο αριθμός Bond παίρνει μόνο δύο τιμές. Για την περίπτωση της σταγόνας γλυκερίνης $Bo=0,547$, ενώ για την περίπτωση του νερού $Bo=0,378$. Οι δύο αυτές τιμές υποδηλώνουν ότι το σχήμα των σταγόνων προσεγγίζει το σφαιρικό, ενώ επίσης δείχνουν ότι η σταγόνα νερού είναι ελαφρώς πιο σφαιρική από την σταγόνα γλυκερίνης.

Παρακάτω υπολογίζουμε το γινόμενο

$$Ca \cdot Bo = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2 \cdot \mu}{\gamma^2} \cdot v$$

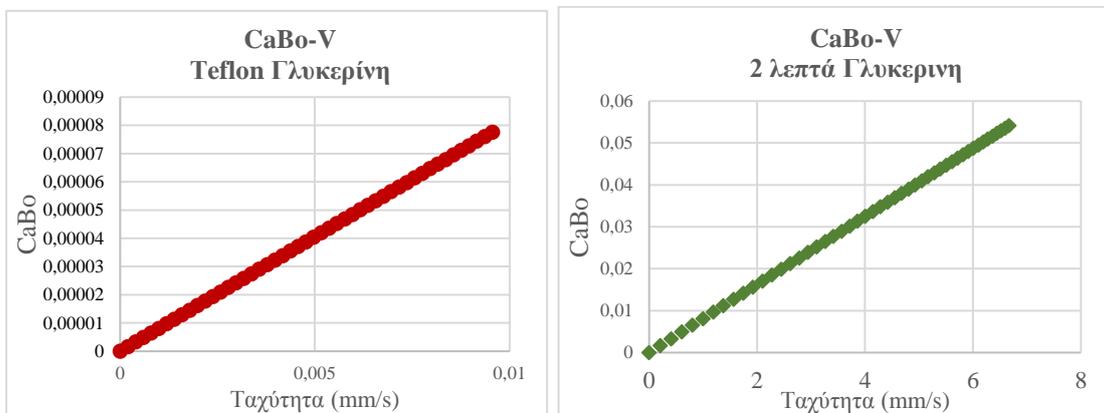
ως προς τον χρόνο, για την περίπτωση σταγόνων νερού και γλυκερίνης όταν αυτές κινούνται πάνω στις επιφάνειες που έχουν μελετηθεί. Στην παραπάνω εξίσωση $\Delta\rho$ είναι η διαφορά πυκνοτήτων του υγρού της σταγόνας και του αέρα, g η επιτάχυνση της βαρύτητας, R η ακτίνα της σταγόνας, μ το δυναμικό ιξώδες, γ η επιφανειακή τάση και v η ταχύτητα κίνησης της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια.

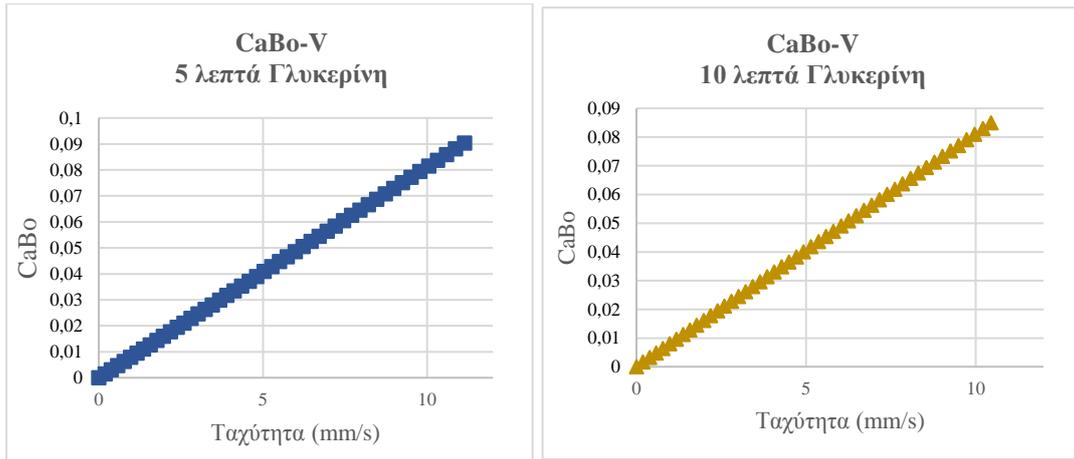
Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής του λόγου $Ca \cdot Bo$ ως προς τον χρόνο κίνησης για την περίπτωση σταγόνας γλυκερίνης κινούμενης στις μελετηθείσες επιφάνειες.



Διάγραμμα 4.6-1: Μεταβολή του γινομένου CaBo των σταγόνων γλυκερίνης ως προς τον χρόνο κατά την κίνησή τους σε ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και σε επιφάνειες 2, 5 και 10 λεπτών.

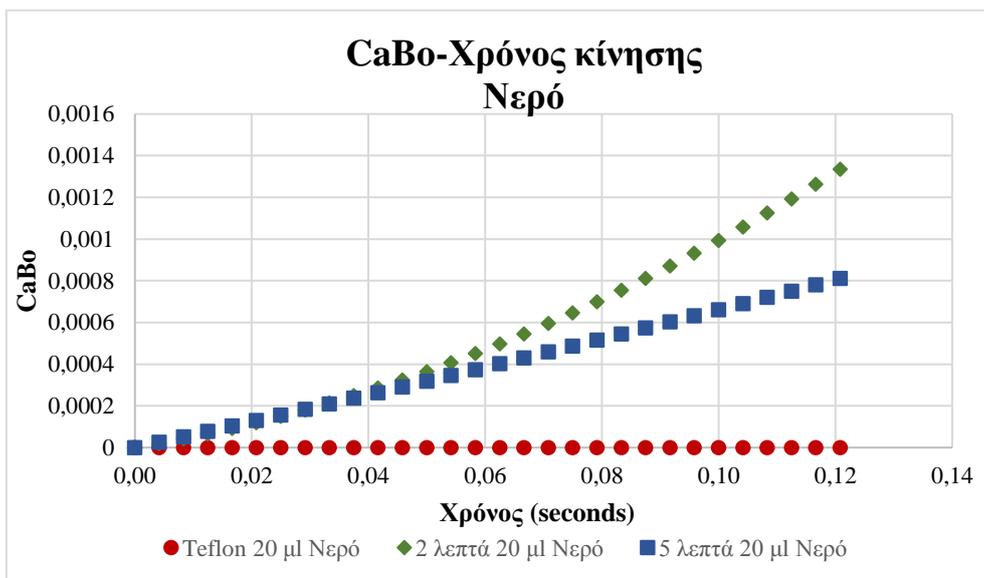
Ακολουθούν τα διαγράμματα μεταβολής του CaBo ως προς την ταχύτητα κίνησης της σταγόνας.





Διάγραμμα 4.6-2: Μεταβολή του γινομένου CaBo των σταγόνων γλυκερίνης ως προς τον ταχύτητα κατά την κίνησή τους σε ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και σε επιφάνειες 2, 5 και 10 λεπτών.

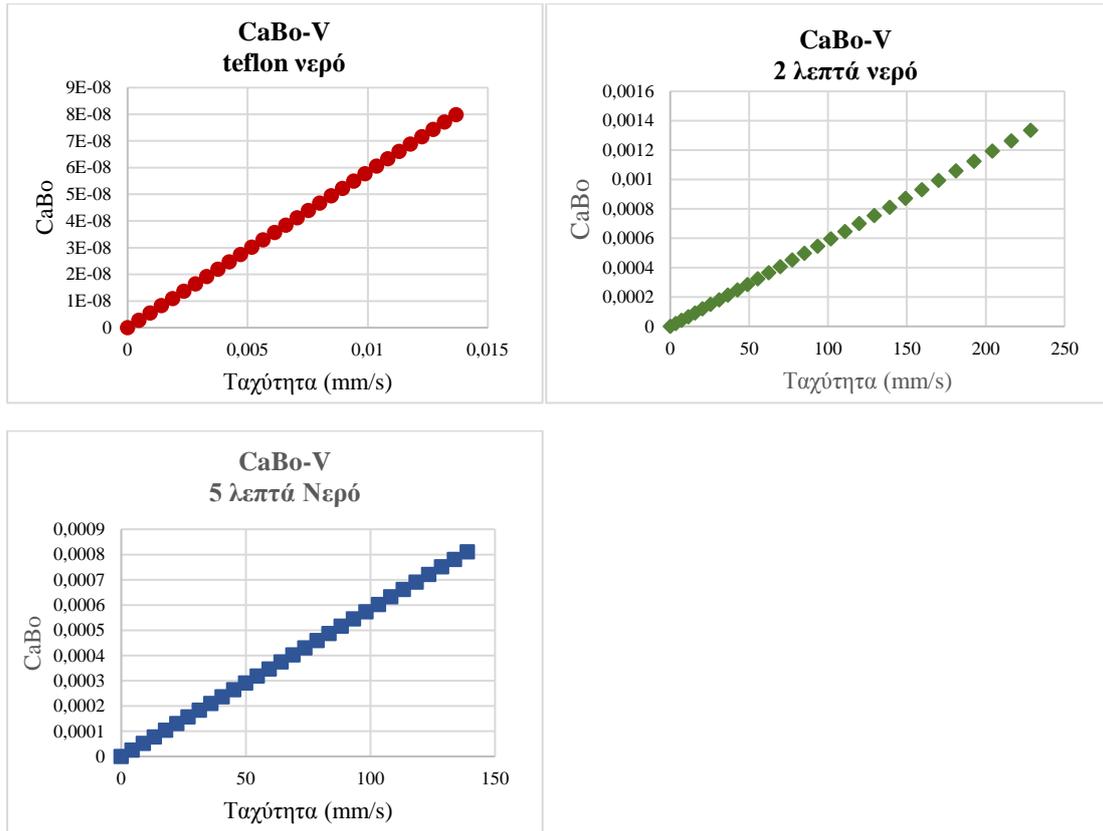
Αντίστοιχα για την περίπτωση της σταγόνας νερού, παρουσιάζεται το παρακάτω διάγραμμα



Διάγραμμα 4.6-3: Μεταβολή του γινομένου CaBo των σταγόνων νερού ως προς τον χρόνο κατά την κίνησή τους σε ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και σε επιφάνειες 2, 5 και 10 λεπτών.

Παρατηρούμε ότι η μορφή των διαγραμμάτων αυτών είναι ίδια με αυτή των ταχυτήτων. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς απλά πολλαπλασιάζεται ένας σταθερός όρος στις ταχύτητες για την περίπτωση του νερού και της γλυκερίνης.

Ακολουθούν τα διαγράμματα μεταβολής του λόγου CaBo ως προς την ταχύτητα κίνησης της σταγόνας.

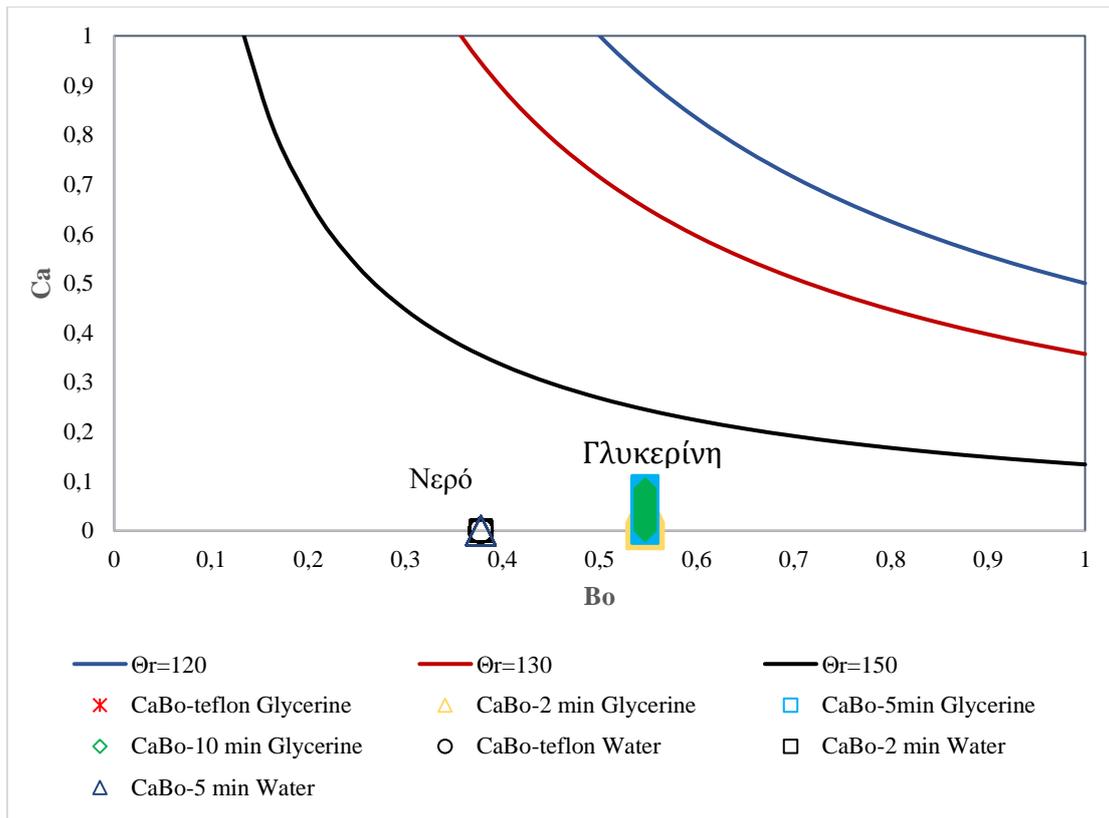


Διάγραμμα 4.6-4: Μεταβολή του γινομένου CaBo των σταγόνων νερού ως προς την ταχύτητα κατά την κίνησή τους σε ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και σε επιφάνειες 2 και 5λεπτών.

Η μικροσκοπική γωνία επαφής της σταγόνας με ένα σημείο προσκόλλησης δεν είναι γνωστή. Εάν θεωρήσουμε ότι αυτή κυμαίνεται από 50° έως 190° , το $1 + \cos \tilde{\theta}_r$ θα μεταβάλλεται όπως φαίνεται φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.6-1 Μεταβολή του $1 + \cos \theta_r$ ως προς την μεταβολή του θ_r

$\tilde{\theta}_r$ (Μοίρες)	$1 + \cos \tilde{\theta}_r$
50	1,642788
70	1,34202
90	1
110	0,65798
130	0,357212
150	0,133975



Διάγραμμα 4.6-5 Μεταβολή του γινομένου CaBo για δύο τιμές του Bond Number.

Παρατηρούμε ότι για την περίπτωση του νερού θα ισχύει πάντα $Ca \cdot Bo \ll 1 + \cos \tilde{\theta}_r$ και συνεπώς οι απώλειες ενέργειας λόγω τριβής θα οφείλονται στις μεταβάσεις της σταγόνας στα σημεία προσκόλλησης-αποκόλλησης.

Αντίστοιχα για την περίπτωση της σταγόνας γλυκερίνης, όταν η ταχύτητα της σταγόνας αυξάνεται, ισχύει για κάθε περίπτωση $Ca \cdot Bo \ll 1 + \cos \tilde{\theta}_r$. Καθώς η ταχύτητα αυξάνεται, και για οποιαδήποτε μικροσκοπική γωνία επαφής, οι απώλειες ενέργειας λόγω τριβής κυριαρχούνται από τις μεταβάσεις στα σημεία προσκόλλησης – αποκόλλησης.

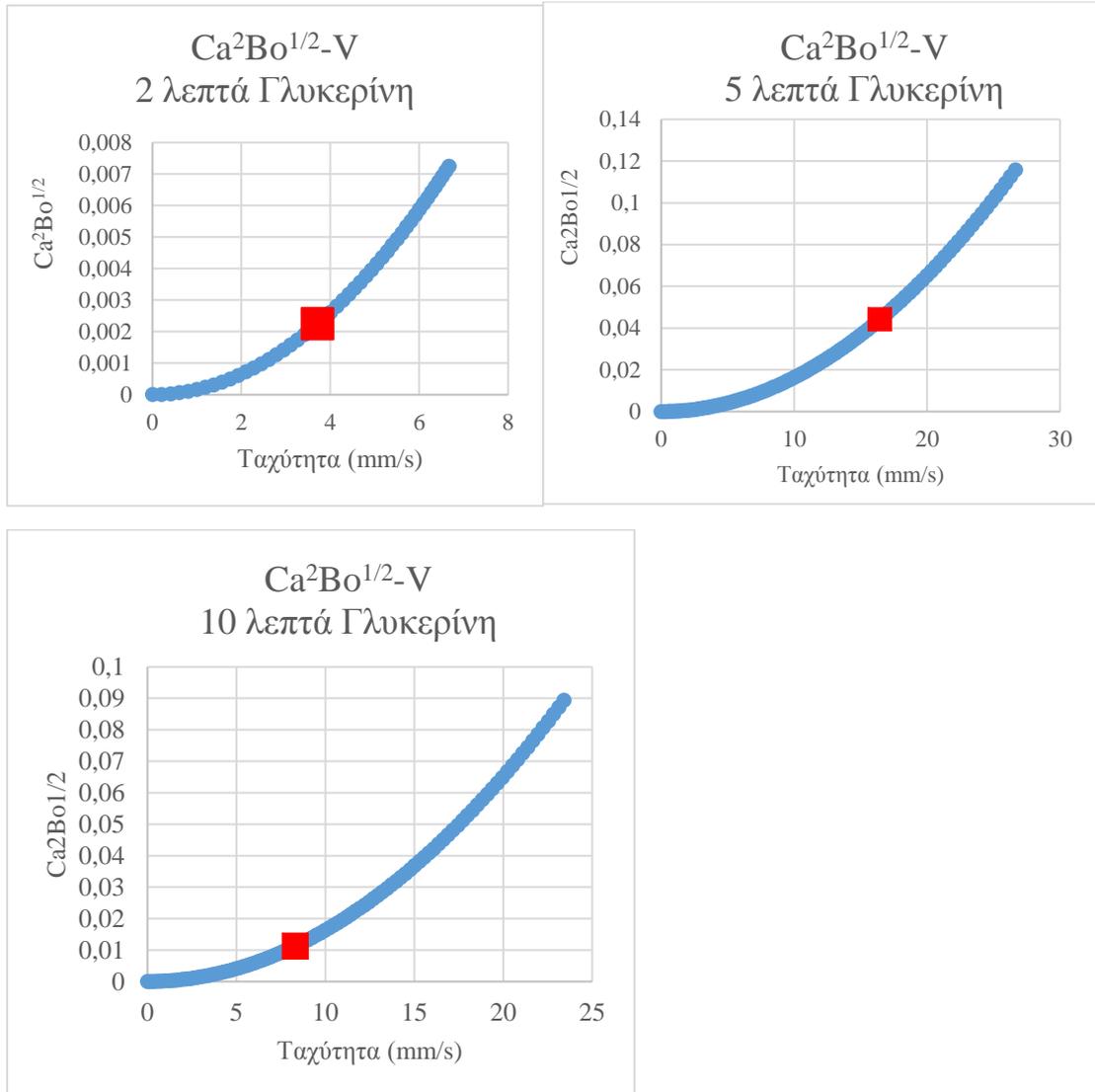
Για να προσδιορίσουμε εάν η κίνηση των σταγόνων νερού και γλυκερίνης είναι ομαλή πάνω στις επιφάνειες χρησιμοποιούμε το κριτήριο

$$Ca^2 Bo^{1/2} = \frac{\mu^2 \cdot \dot{s}^2 \cdot R \cdot (\Delta\rho \cdot g)^{1/2}}{\gamma^{3/2}} \gg \frac{\mu^2 g \lambda}{\gamma^2}$$

όπου λ η απόσταση μεταξύ των σημείων προσκόλλησης.

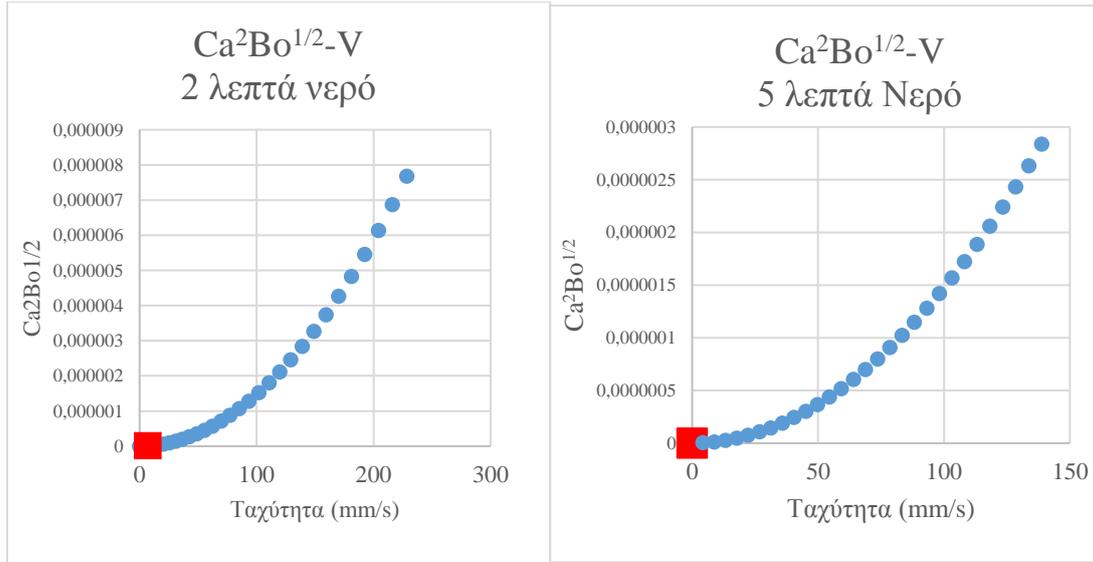
Πίνακας 4.6-2

Χρόνος Εγγάραξης	λ
2 λεπτά	1 μm
5 λεπτά	2 μm
10 λεπτά	5 μm



Διάγραμμα 4.6-6: Μεταβολή του $Ca^2Bo^{1/2}$ με την ταχύτητα. Στο κόκκινο σημείο ισχύει $Ca^2Bo^{1/2} \gg \frac{\mu^2 g \lambda}{\gamma^2}$.

Αντίστοιχα για το νερό



Διάγραμμα 4.6-7: Μεταβολή του $Ca^2Bo^{1/2}$ με την ταχύτητα. Στο κόκκινο σημείο ισχύει $Ca^2Bo^{1/2} \gg \frac{\mu^2 g \lambda}{\gamma^2}$.

Παρατηρούμε ότι η κίνηση των σταγόνων νερού είναι από την αρχή ομαλή. Αντίθετα η κίνηση των σταγόνων γλυκερίνης γίνεται ομαλή στο μέσον περίπου του χρόνου κίνησης.

Προκειμένου να διαπιστώσουμε εάν οι σταγόνες νερού και γλυκερίνης εκτελούν μόνο μεταφορική κίνηση (ολίσθηση), ή συνδυασμένη (περιστροφή και μεταφορά), ακολουθούμε παρόμοια υπολογιστική διαδικασία με αυτή που χρησιμοποίησαν οι Smith et al. [36] για την περίπτωση των SLIP επιφανειών, επεκτείνοντας την για την περίπτωση των υπερυδροφόβων επιφανειών που έχουν υποστεί νανοτράχυνση.

Κατά την επαφή μίας σταγόνα με μια επιφάνεια δημιουργείται μια διεπιφάνεια μεταξύ των δύο αυτών υλικών. Η διατμητική τάση που δέχεται η σταγόνα στην διεπιφάνεια αυτή θα ισούται με

$$\tau_{liquid} = \mu_{liquid} \frac{(V - V_i)}{R}$$

όπου V είναι η ταχύτητα του κέντρου μάζας της σταγόνας, V_i η ταχύτητα του τμήματος της σταγόνας που βρίσκεται στην διεπιφάνεια, μ_{liquid} το ιξώδες του υγρού της σταγόνας και R η ακτίνα της σταγόνας, δηλαδή η απόσταση του κέντρου μάζας από την διεπιφάνεια. Προκειμένου να υπάρξει σχετική κίνηση μεταξύ των δύο αυτών σωμάτων θα πρέπει η διατμητική τάση από την πλευρά του νερού να ισούται με την διατμητική τάση που δέχεται η επιφάνεια. Εάν θεωρήσουμε προσεγγιστικά ότι η διατμητική αυτή τάση είναι περίπου ίση με την τάση που προκαλεί η δύναμη της τριβής κατά την κίνηση της σταγόνας με την επιφάνεια, τότε θα ισχύει:

$$\tau_{wall} \approx \frac{F_t}{A}$$

όπου F_t η δύναμη της τριβής και A η επιφάνεια επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, η οποία ισούται με $A = \pi \frac{W^2}{4}$ όπου W το πλάτος επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια. Εξισώνοντας τις δύο αυτές τάσεις προκύπτει:

$$\tau_{wall} \cong \tau_{liquid}$$

οπότε

$$V - V_i = \frac{F_t \cdot R}{A \cdot \mu_{liquid}}$$

ή διαφορετικά

$$\frac{V_i}{V} = 1 - \frac{F_t \cdot R}{A \cdot \mu_{liquid} \cdot V}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι εάν $V - V_i \cong 0$ ή εάν $\frac{V_i}{V} \cong 1$, τότε το κέντρο μάζας της σταγόνας με την διεπιφάνεια θα έχουν περίπου την ίδια ταχύτητα και επομένως αυτό σημαίνει ότι η σταγόνα ολισθαίνει. Σε αντίθετη περίπτωση, εάν η ταχύτητα της διεπιφάνειας με την ταχύτητα του κέντρου μάζας διαφέρουν σημαντικά, τότε αναγκαστικά η σταγόνα περιστρέφεται.

Για να υπολογιστεί ο λόγος πρέπει να γνωρίζουμε τις ταχύτητες κίνησης των σταγόνων γλυκερίνης και νερού πάνω στις επιφάνειες που μελετώνται.

Στους δύο παρακάτω πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των ταχυτήτων που αναπτύσσονται κατά την κίνηση των σταγόνων πάνω στις επιφάνειες όπως και ο λόγος V_i/V που προκύπτει από την εφαρμογή της παρακάτω σχέσης.

Πίνακας 4.6.2

Επιφάνεια (Σταγόνα Γλυκερίνης)	Μέσες ταχύτητες (mm/s)	$ V_i/V $
Ακατέργαστη	0,039185753	0,009437219
2 λεπτών	3,864074797	0,996014
5 λεπτών	11,88931231	0,999062
10 λεπτών	10,88931606	0,998968

Πίνακας 4.6.3

Επιφάνεια (Σταγόνα Νερού)	Μέσες ταχύτητες (mm/s)	$ V_i/V $
Ακατέργαστη	0,502370958	85,2699
2 λεπτών	92,95141463	0,879617
5 λεπτών	168,169694	0,979101

Από τα υπολογιζόμενα δεδομένα παρατηρούμε ότι για την κίνηση σταγόνας γλυκερίνης στην ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και στις επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί με πλάσμα για 2, 5 και 10 λεπτά, η ταχύτητα του κέντρου μάζας της σταγόνας είναι συγκρίσιμη με την ταχύτητα της διεπιφάνειας, δηλαδή:

$$V \cong V_i$$

Βλέπουμε ότι η όσο περισσότερο χρόνο έχει κατεργαστεί η επιφάνεια τόσο μικρότερη είναι η διαφορά των ταχυτήτων του κέντρου μάζας και της διεπιφάνειας μέχρι την κατεργασία για 5 λεπτά. Περαιτέρω κατεργασία με πλάσμα δεν φαίνεται να μεταβάλλει σημαντικά αυτήν την διαφορά ταχυτήτων. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κίνηση της σταγόνας γλυκερίνης πάνω στις επιφάνειες που μελετήθηκαν είναι κατά κύριο λόγο ολίσθηση και ίσως κατά ένα μικρό ποσοστό περιστροφή, κυρίως για την περίπτωση του Teflon.

Αντίθετα, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της σταγόνας νερού, οι δύο ταχύτητες διαφέρουν, γεγονός που συνεπάγεται στο ότι η σταγόνα ίσως πραγματοποιεί και περιστροφή κατά ένα ποσοστό. Όπως και στην περίπτωση της γλυκερίνης έτσι και στην περίπτωση της σταγόνας νερού παρατηρούμε ότι η αύξηση του χρόνου εγχάραξης μειώνει την κλίση ταχύτητας στην διάμετρο της σταγόνας.

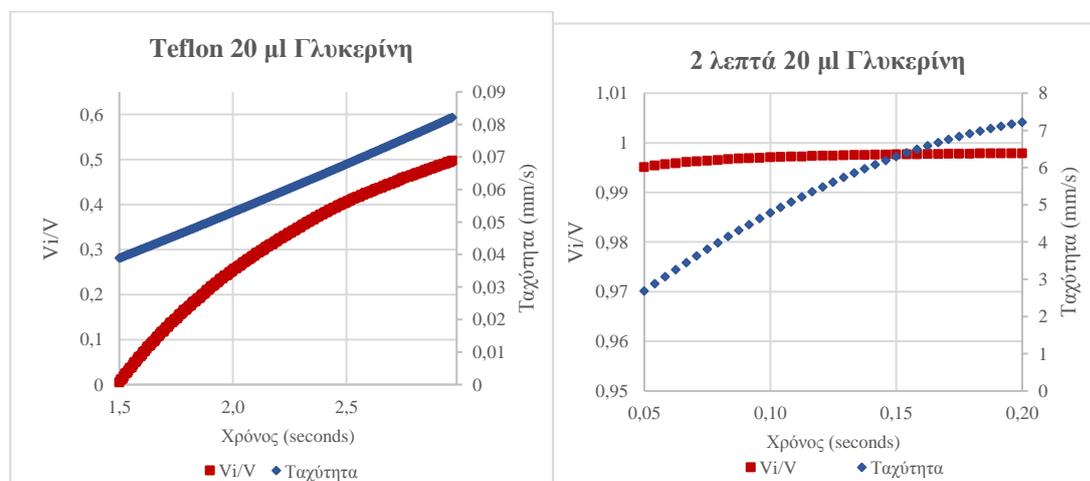
Παρατηρούμε ότι ο λόγος μας δίνει πληροφορίες ως προς την κύλιση και ολίσθηση. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι σταγόνες νερού τείνουν να περιστραφούν όταν κινούνται σε επιφάνειες, με την τάση αυτή να μειώνεται όσο περισσότερο υπερυδρόφοβη είναι αυτή και επομένως όσο μικρότερη τριβή αναπτύσσεται μεταξύ της σταγόνας και της επιφάνειας κατά την διάρκεια της κίνησης. Για τον λόγο αυτό φαίνεται ότι οι ταχύτητες του κέντρου μάζας και της διεπιφάνειας είναι ίσες στην περίπτωση του νερού κατά την κίνησή του στην επιφάνεια των 5 λεπτών, ενώ διαφέρουν σημαντικά κατά την κίνηση στην ακατέργαστη. Η κίνηση της σταγόνας νερού πάνω στην ακατέργαστη επιφάνεια είναι κατά ένα μεγάλο ποσοστό περιστροφική, ενώ στην επιφάνεια των δύο λεπτών φαίνεται ότι συνυπάρχουν κύλιση και ολίσθηση, καθώς οι ταχύτητες του κέντρου μάζας και της διεπιφάνειας δεν διαφέρουν σημαντικά. Επίσης, βλέπουμε πως οι σταγόνες γλυκερίνης εκτελούν κατά κύριο λόγο μεταφορική κίνηση, δηλαδή ολισθαίνουν πάνω στις επιφάνειες. Παρατηρούμε επίσης ότι στην περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση από την ισότητα των δύο ταχυτήτων, εξαιτίας της μεγάλης τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ της σταγόνας και της επιφάνειας αυτής. Η περιστροφή των σταγόνων νερού σε σχέση με τις σταγόνες γλυκερίνης συμβαίνει εξαιτίας της μικρότερης ροπής αδράνειας του ίδιου όγκου σταγόνων νερού σε σχέση με τις αντίστοιχες γλυκερίνης, καθώς το νερό εμφανίζει μικρότερη πυκνότητα από την γλυκερίνη. Από την σχέση υπολογισμού του λόγου των ταχυτήτων μεταξύ του κέντρου μάζας και του σημείου επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια, βλέπουμε ότι σημαντική συνεισφορά στο κριτήριο κύλισης-ολίσθησης έχει το δυναμικό ιξώδες του υγρού. Από τον ορισμό του δυναμικού ιξώδους μπορούμε να εξηγήσουμε τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα το δυναμικό ιξώδες ορίζεται ως η αντίσταση του ρευστού στις διατμητικές δυνάμεις. Συνεπώς, καθώς το ιξώδες της γλυκερίνης είναι περίπου 835 φορές μεγαλύτερο από αυτό του νερού, συμπεραίνουμε ότι η γλυκερίνη αντιστέκεται περισσότερο στις διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται

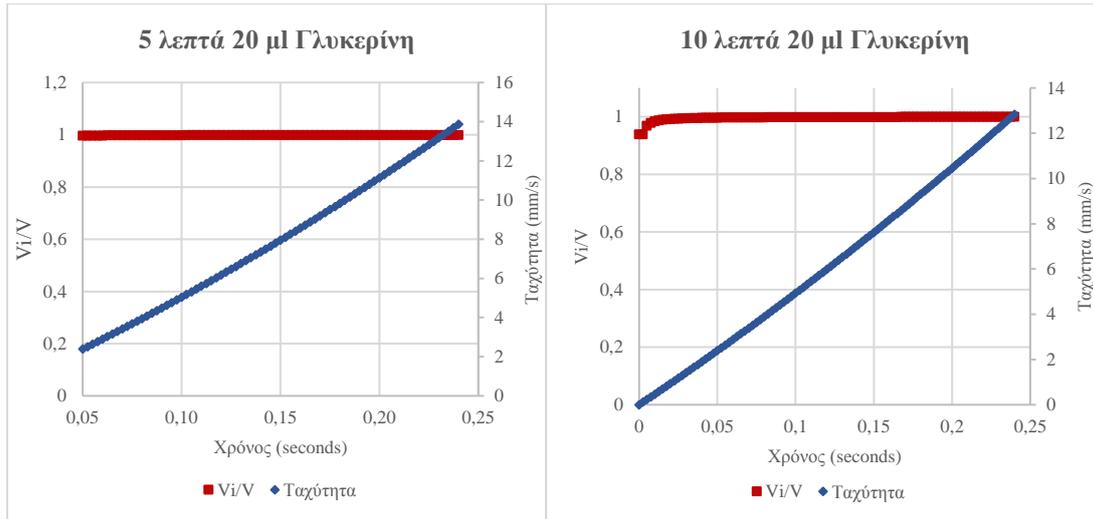
κατά μήκος της σταγόνας. Έτσι, καθώς τα μόρια της γλυκερίνης έχουν μεγαλύτερη συνοχή μεταξύ τους από τα μόρια του νερού, η διατμητική τάση που αναπτύσσεται εσωτερικά της σταγόνας γλυκερίνης, εξαιτίας της τριβής, δε είναι ικανή να δημιουργήσει κλίση ταχύτητας σε αυτήν και έτσι τα μόρια του κέντρου μάζας συμπαρασύρουν αυτά τα οποία βρίσκονται σε επαφή με την επιφάνεια, σχεδόν με την ίδια ταχύτητα, εξαναγκάζοντας την σταγόνα να ολισθήσει. Αντίθετα, στην περίπτωση του νερού, τα μόρια μεταξύ τους δεν έχουν τόσο μεγάλη συνοχή ώστε να μην επηρεαστούν από την διατμητική τάση που προκαλεί η τριβή. κατά αυτό τον τρόπο, τα μόρια του κέντρου μάζας συμπαρασύρουν αυτά της διεπιφάνειας με μια μικρή καθυστέρηση η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία κλίσης ταχύτητας μέσα στην σταγόνα και επομένως την περιστροφή της.

Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη τριβής τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση που δημιουργεί και επομένως και η κλίση ταχύτητας εσωτερικά της σταγόνας. Για τον λόγο αυτό, στις επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί για περισσότερο χρόνο, οι σταγόνες εμφανίζουν μικρότερη τάση περιστροφής σε σχέση με τις λιγότερο εκτραχυμένες, αφού οι τελευταίες εμφανίζουν μεγαλύτερη τριβή κατά την κίνηση της σταγόνας.

Συνοψίζοντας η αύξηση της δύναμης τριβής προκαλεί την τάση περιστροφής της σταγόνας και στις δύο περιπτώσεις των υγρών που μελετώνται. Επιπλέον, η αύξηση του ιξώδους έχει ως αποτέλεσμα την ολίσθηση των σταγόνων. Στην περίπτωση των σταγόνων γλυκερίνης η τριβή με τις επιφάνειες έχει μεγαλύτερη τιμή από την τριβή μεταξύ των επιφανειών με τις σταγόνες νερού. Από αυτό θα συμπεραίναμε ότι οι σταγόνες γλυκερίνης θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη τάση περιστροφής από ότι οι σταγόνες νερού. Η διαφορά μεταξύ των τριβών, όμως, είναι πολύ μικρή σε σχέση με την διαφορά του ιξώδους των δύο υγρών. Για τον λόγο αυτό, το ιξώδες έχει μεγαλύτερη επίδραση στην συμπεριφορά της κίνησης όταν συγκρίνονται δύο διαφορετικά υγρά μεταξύ τους. Κατά την σύγκριση όμως σταγόνων του ίδιου υγρού, η δύναμη της τριβής έχει καθοριστικό ρόλο στο εάν η σταγόνα θα περιστραφεί ή θα ολισθήσει.

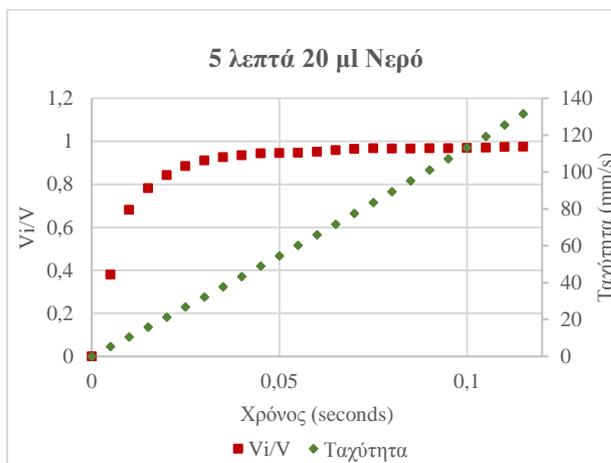
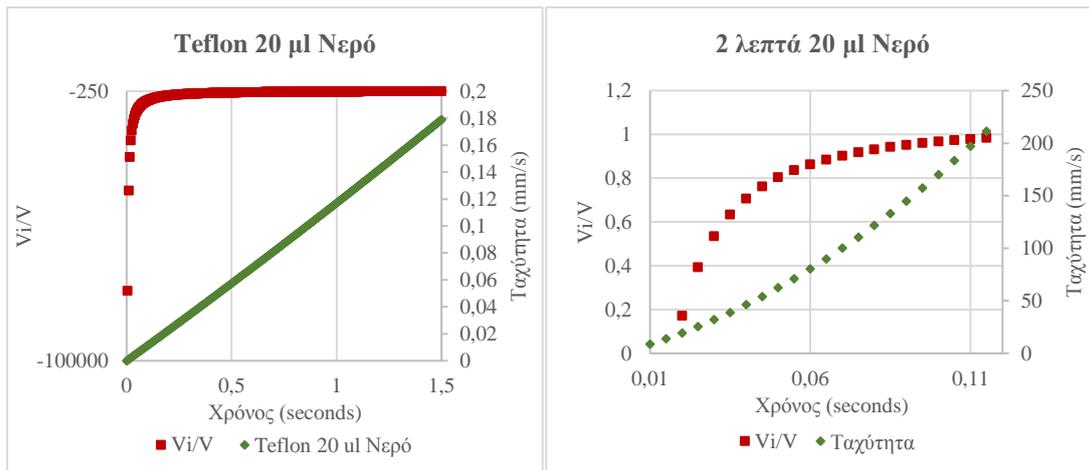
Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα μεταβολής του λόγου V_i/V ως προς τον χρόνο κίνησης. Ταυτόχρονα παρουσιάζεται και η μεταβολή της ταχύτητας για κάθε περίπτωση.





Διάγραμμα 4.6-2: Μεταβολή του λόγου Vi/V και της ταχύτητας κίνησης των σταγόνων γλυκερίνης ως προς τον χρόνο.

Αντίστοιχα παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του λόγου των ταχυτήτων στο κέντρο μάζας και στην διεπιφάνεια για την περίπτωση του νερού, ενώ ταυτόχρονα απεικονίζονται και τα διαγράμματα μεταβολής της ταχύτητας για κάθε περίπτωση.



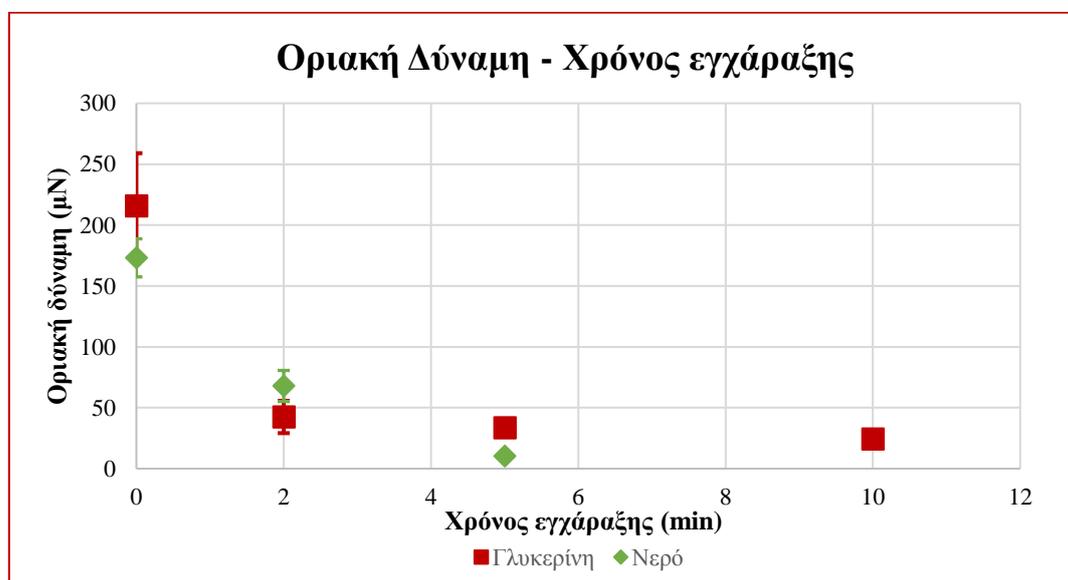
Διάγραμμα 4.6-3: Μεταβολή του λόγου Vi/V και της ταχύτητας κίνησης των σταγόνων νερού ως προς τον χρόνο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε ότι οι σταγόνες καταλήγουν να ολισθαίνουν πάνω στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες ενώ για τις ακατέργαστες φαίνεται πως πραγματοποιούν κύλιση. Συμπεραίνουμε επίσης ότι οι σταγόνες νερού αρχίζουν να ολισθαίνουν σε πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες σε σχέση με τις σταγόνες γλυκερίνης. Το γεγονός της μετάβασης στην ολίσθηση κατά την αύξηση της ταχύτητας οφείλεται στο ότι οι σταγόνες κινούμενες γρήγορα πάνω στις επιφάνειες έχουν περισσότερη κινητική ενέργεια και επομένως υπερπηδούν πιο εύκολα τα σημεία προσκόλλησης, κάτι το οποίο μειώνει την τριβή τους με την επιφάνεια ενώ ταυτόχρονα η ώθηση τους από την αεροδυναμική δύναμη τις εξαναγκάζει να ολισθήσουν.

4.7 Σύγκριση θεωρίας και πειραματικών δεδομένων για την κίνηση σταγόνων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της κίνησης σταγόνων γλυκερίνης και νερού 20 μl σε επιφάνειες PMMA που έχουν υποστεί τράχυνση μέσω πλάσματος O_2 και εναπόθεσης C_4F_8 , προκειμένου να αποκτήσουν ιεραρχική δομή η οποία συνεπάγεται υπερυδρόφοβες ιδιότητες.

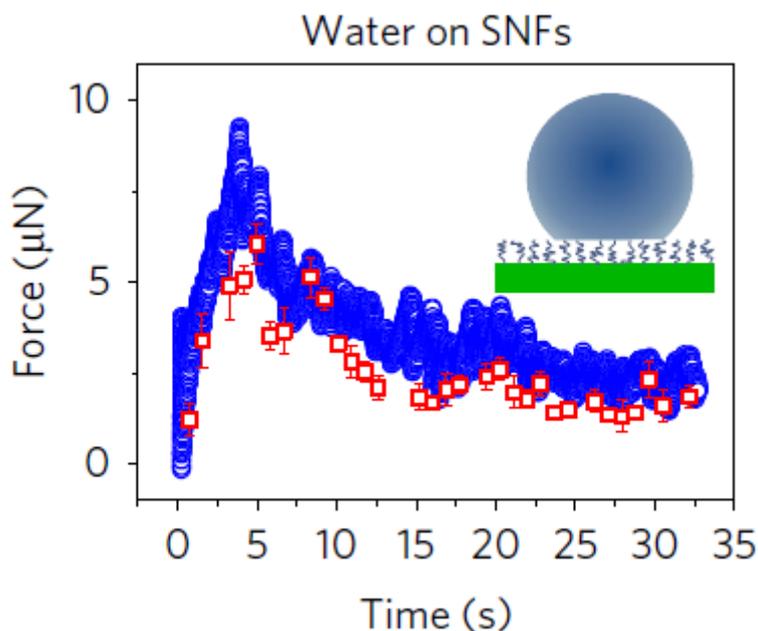
Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της δύναμης που απαιτείται προκειμένου να αρχίσει η κίνηση των σταγόνων πάνω στις επιφάνειες. Από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα της οριακής δύναμης σε σχέση με τον χρόνο εγχάραξης των επιφανειών, για νερό και γλυκερίνη. Στο ακόλουθο διάγραμμα τα αποτελέσματα του νερού απεικονίζονται με πράσινο χρώμα, ενώ της γλυκερίνης με κόκκινο.



Διάγραμμα 4.7-1 Οριακή δύναμη συναρτήσει του χρόνου εγχάραξης για νερό και γλυκερίνη

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα αποτελέσματα του Butt et al. [56], οι οποίοι μελέτησαν τις δυνάμεις εκκίνησης σε μια πληθώρα υλικών, μεταξύ αυτών και υλικών με υπερυδρόφοβες ιδιότητες, προκύπτει ότι οι δυνάμεις που βρέθηκαν σε αυτή την εργασία είναι συγκρίσιμες με αυτές που μετρήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Butt. Οι Butt et al. μελέτησαν μεταξύ άλλων, τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ

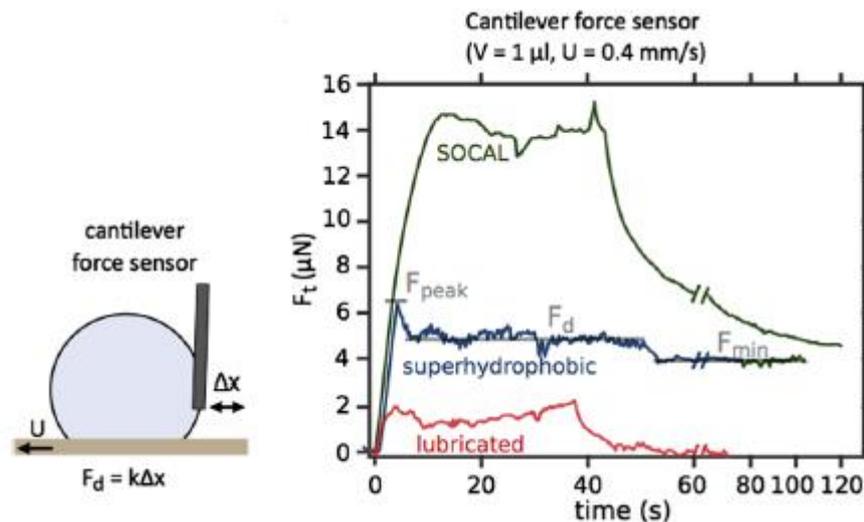
σταγόνες νερού και SNFs με γωνίες πρόωσης και υποχώρησης $171^\circ \pm 1^\circ$ και $164^\circ \pm 1^\circ$ αντίστοιχα, δηλαδή γωνία υστέρησης στις 7° .



Διάγραμμα 4.7-2 Διάγραμμα δύναμης κατά την έναρξη και την διάρκεια της κίνησης όπως προσδιορίστηκε από τους Butt et al.

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, η μέγιστη δύναμη που μετράται για την εκκίνηση της σταγόνας νερού στα SNFs είναι κοντά στα $9 \mu\text{N}$. **Η περίπτωση αυτή είναι αντίστοιχη με την περίπτωση της κίνησης σταγόνας νερού στην επιφάνεια των 5 λεπτών στις δικές μας μετρήσεις. Παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση η δύναμη που βρίσκουμε προκειμένου να κινηθεί η σταγόνα ανέρχεται στα $8,86 \pm 3,4 \mu\text{N}$.**

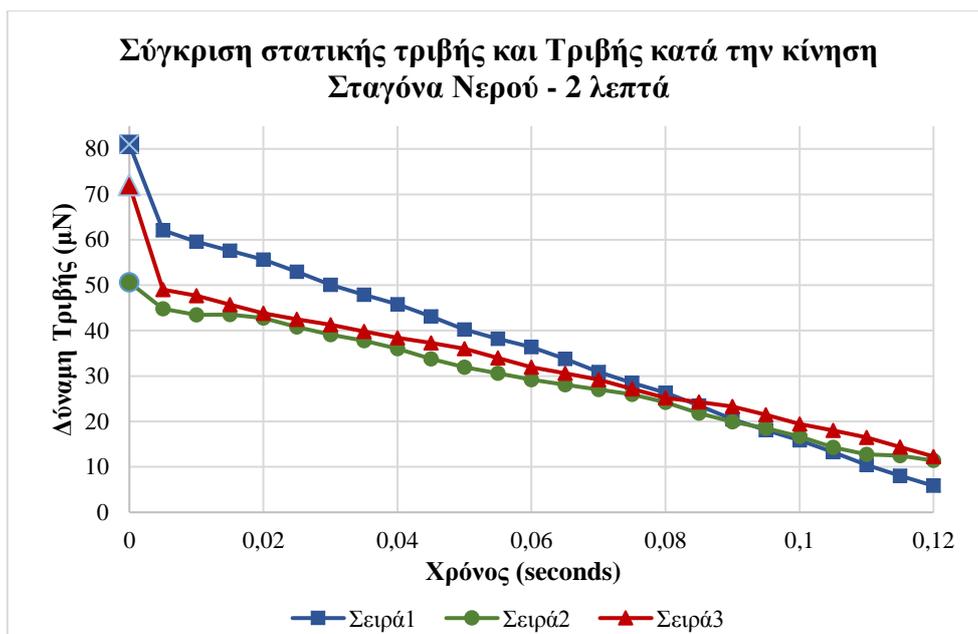
Οι Aizenberg et al. [75], μελέτησαν τις δυνάμεις εκκίνησης σταγόνων νερού σε SOCAL, SLIP και υπερυδροφικές επιφάνειες με τράχυνση, και βρήκαν ότι στην περίπτωση των υπερυδροφικών επιφανειών, με γωνίες επαφής άνω των 150° και γωνίες υστέρησης μεταξύ των 2° και 10° , η μέγιστη δύναμη που απαιτείται για την έναρξη της κίνησης ανέρχεται στα $6,6 \mu\text{N}$.



Διάγραμμα 4.7-3 Διάγραμμα δύναμης κατά την έναρξη και την διάρκεια της κίνησης όπως προσδιορίστηκε από τους Aizenberg et al.

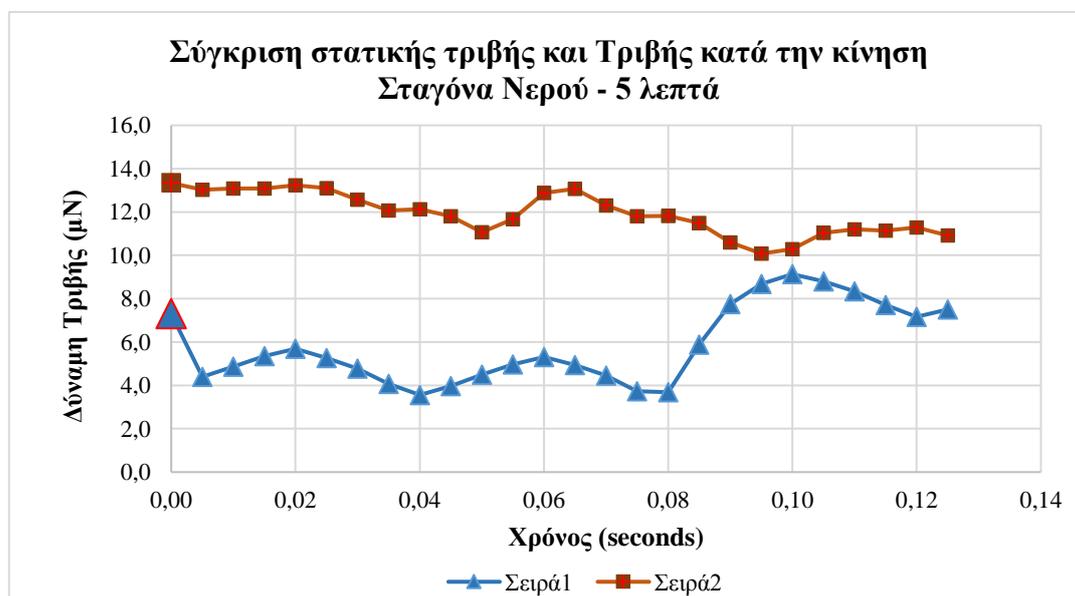
Παρατηρούμε λοιπόν ότι τα ευρήματα της παρούσας εργασίας για τις δυνάμεις εκκίνησης των σταγόνων εμφανίζουν τιμές αρκετά κοντά με τις τιμές άλλων ερευνητών αλλά με μεγαλύτερο σφάλμα μετρήσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τόσο η ομάδα του Butt όσο και της Aizenberg, μέτρησαν την δύναμη χρησιμοποιώντας μια ακίδα η οποία έσπρωχνε ή συγκρατούσε την σταγόνα. Κατά συνέπεια, όντας η ακίδα προσαρμοσμένη στην σταγόνα, την εξανάγκαζε να πραγματοποιήσει εξολοκλήρου κύλιση με μηδενικό ποσοστό περιστροφής. Αντίθετα, στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική, η σταγόνα ήταν ελεύθερη, γεγονός που της επέτρεπε να πραγματοποιήσει είτε κύλιση είτε ολίσθηση. Από τα δεδομένα που προέκυψαν από τον υπολογισμό των ταχυτήτων κέντρου μάζας και διεπιφάνειας, είδαμε ότι σε καμία περίπτωση η σταγόνα δεν εκτελεί εξολοκλήρου ολίσθηση. Εξαιτίας λοιπόν της δυνατότητας της σταγόνας να εκτελέσει και περιστροφή σε οποιοδήποτε ποσοστό, θεωρούμε πως τα ευρήματα της παρούσας εργασίας προσεγγίζουν την πραγματικότητα με μικρότερο σφάλμα.

Ένα άλλο αποτέλεσμα που προέκυψε από τη παρούσα εργασία είναι το γεγονός ότι η δύναμη που απαιτείται για έναρξη της κίνησης των σταγόνων πάνω σε επιφάνειες και πιο συγκεκριμένα σε υπερυδροφικές, είναι μεγαλύτερη από την δύναμη που απαιτείται ώστε να διατηρηθεί η κίνηση της σταγόνας. Το εύρημα αυτό παρουσιάζεται προκύπτει από το διάγραμμα της δύναμης σε σχέση με τον χρόνο για τις σταγόνες νερού εξαιτίας των μεγαλύτερων επιταχύνσεων που αναπτύσσουν κατά την κίνησή τους. Το εύρημα αυτό φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα κίνησης σταγόνας νερού στις επιφάνειες των 2 και 5 λεπτών. Παρακάτω απεικονίζεται η δύναμη τριβής σταγόνας νερού σε επιφάνειες κατεργασίας 2 λεπτών για τρεις σειρές μετρήσεων. Οι δυνάμεις που απαιτούνται για την εκκίνηση της σταγόνας απεικονίζονται με έντονους δείκτες στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.7-4: Σύγκριση στατικής τριβής και Τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 2 λεπτών για τρεις διαφορετικές μετρήσεις

Αντίστοιχα, για την περίπτωση κίνησης σταγόνας νερού στην επιφάνεια των πέντε λεπτών παρουσιάζεται το διάγραμμα που ακολουθεί.

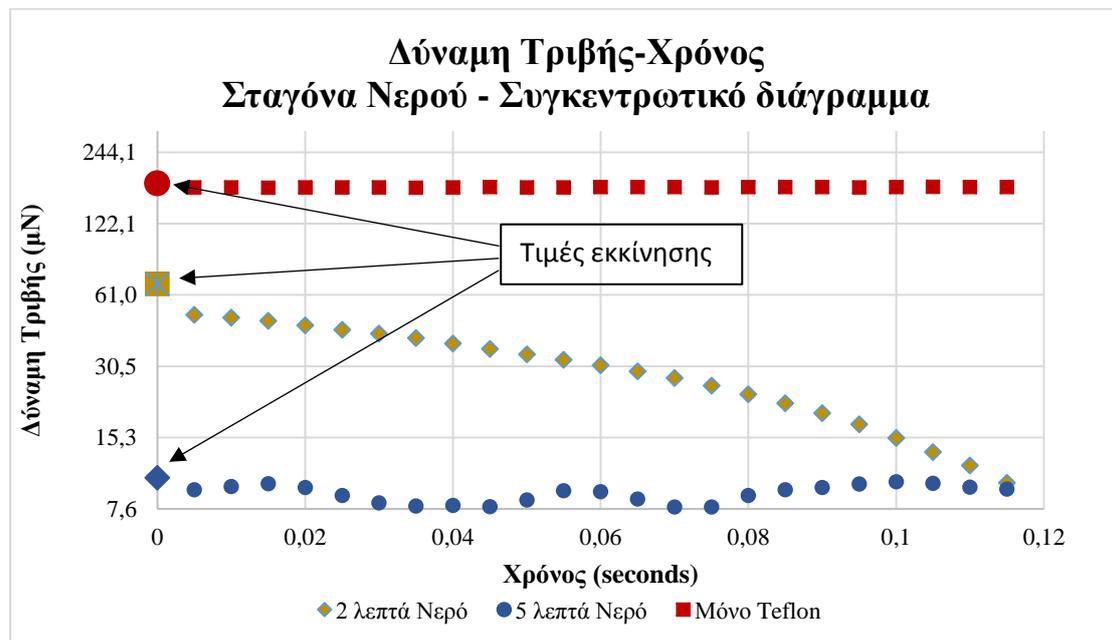


Διάγραμμα 4.7-6: Σύγκριση στατικής τριβής και τριβής κατά την κίνηση σταγόνας νερού σε επιφάνεια 5 λεπτών για δύο διαφορετικές μετρήσεις

Το γεγονός ότι η δύναμη που απαιτείται για την εκκίνηση είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται προκειμένου να διατηρηθεί η κίνηση φαίνεται και κατά την κίνηση σταγόνας νερού στην επιφάνεια των πέντε λεπτών. Τα αποτελέσματα για την επιφάνεια των πέντε λεπτών επιβεβαιώνουν το εύρημα αυτό για τα πρώτα κλάσματα του

δευτερολέπτου, αν και δεν είναι τόσο ξεκάθαρα όπως για την επιφάνεια των δύο λεπτών.

Το γεγονός ότι απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη για την έναρξη της κίνησης από αυτή που απαιτείται για την διατήρησή της επιβεβαιώνεται πλήρως από την ομάδα του Butt και της Aizenberg [56], [75], όπως φαίνεται στα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω για τις αντίστοιχες μελέτες. Επιπλέον, και οι δύο ομάδες ερευνητών έδειξαν ότι η δύναμη που απαιτείται για την διατήρηση της κίνησης της σταγόνας έχει μια περίπου σταθερή ή και μειούμενη τιμή, κάτι το οποίο συμφωνεί, σε μεγάλο ποσοστό, με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας όπως φαίνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ σταγόνας νερού και επιφάνειας σε σχέση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 4.7-8 Συγκεντρωτικό διάγραμμα τριβής-χρόνου για κίνηση σταγόνας νερού. Οι οριακές τιμές εκκίνησης παρουσιάζονται με μεγαλύτερα σύμβολα για κάθε περίπτωση. Teflon: οριακή:180,24 μN, αρχική:173,5 μN, 2 λεπτά: οριακή δύναμη:67,9 μN, αρχική:50,24 μN, 5 λεπτά: οριακή: 10,31 μN, αρχική: 9,18 μN.

Συνεχίζοντας με τον υπολογισμό της δύναμης τριβής, αυτή προσδιορίστηκε έμμεσα μέσω της σχέσης $F_t = F_d - m \cdot a$, αφού πρώτα είχε υπολογιστεί η αεροδυναμική δύναμη και η επιτάχυνση της κάθε σταγόνας. Από την βιβλιογραφία είδαμε ότι πολλοί ερευνητές προσδιορίζουν την δύναμη τριβής σε σχέση με την διαβροχή της σταγόνας με την επιφάνεια, μέσω της σχέσης

$$F_t = kL\gamma(\cos\theta_{Reseding} - \cos\theta_{advancing})$$

Γνωρίζοντας λοιπόν όλους τους όρους της παραπάνω εξίσωσης εκτός του k , λύνουμε ως προς αυτό

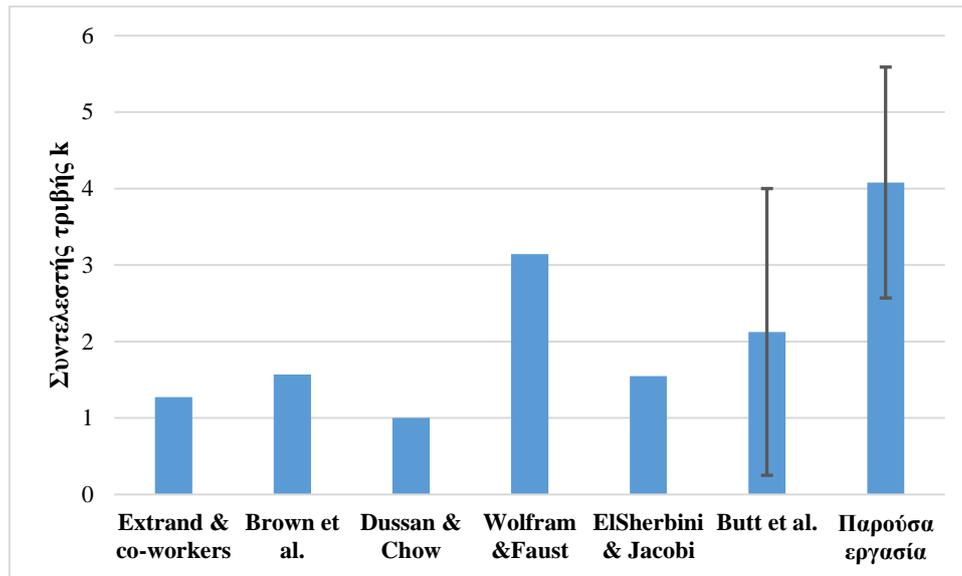
$$k = \frac{\frac{1}{2}\rho u^2 \cdot \left(\frac{24}{Re}(1 + 0,27Re)^{0,43} + 0,47[1 - e^{(-0,04Re^{0,38})}]\right) A - m \cdot a_{cm}}{\gamma \cdot L(\cos\theta_R - \cos\theta_A)}$$

και λαμβάνουμε την συνολική τιμή

$$k = 4,079 \pm 1,51$$

ή πιο αναλυτικά: $k = 4,39 \pm 1,49$ για σταγόνα γλυκερίνης και $k = 3,65 \pm 1,43$ για σταγόνα νερού.

Οι εκτιμήσεις του συντελεστή k διαφέρουν κατά πολύ στις μελέτες μεταξύ ερευνητών. Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας όπου αναγράφονται οι τιμές του k που έχουν δώσει ορισμένοι ερευνητές.



Διάγραμμα 4.7-9 Τιμές του k που έχουν προκύψει από διαφορετικές έρευνες και σύγκριση με την παρούσα.

Από το παραπάνω ραβδοδιάγραμμα βλέπουμε ότι οι τιμές του k που έχουν δοθεί διαφέρουν αρκετά από έρευνα σε έρευνα. Συγκεκριμένα οι Butt et al. δίνουν τιμές για το k μεταξύ του 0,25 και του 4. Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι η τιμή του k που δόθηκε στη συγκεκριμένη εργασία βρίσκεται μεταξύ 2,78 και 5,75, τιμές μεγαλύτερες από άλλους ερευνητές. Το γεγονός αυτό προκύπτει από το ότι οι δυνάμεις τριβής που υπολογίστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι κατά κανόνα μεγαλύτερες από τις τιμές που έχουν βρει άλλοι ερευνητές. Συνεπώς, ο παράγοντας τριβής για αυτές τις επιφάνειες είναι λογικό να είναι μικρότερος.

Συνεχίζοντας με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι οι σταγόνες γλυκερίνης εκτελούν κατά κύριο λόγο ολίσθηση πάνω στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες που μελετήθηκαν, ενώ στις ακατέργαστες η κίνησή τους περιέχει και περιστροφή. Για την περίπτωση κίνησης σταγόνων νερού πάνω στις ακατέργαστες υδρόφοβες επιφάνειες βρέθηκε ότι αυτές εκτελούν κατά κύριο λόγο κύλιση. Οι σταγόνες νερού πάνω στην επιφάνεια των πέντε λεπτών βρέθηκε ότι πραγματοποιούν έναν συνδυασμό κύλισης και ολίσθησης, ενώ στην επιφάνεια που έχει κατεργαστεί για πέντε λεπτά με πλάσμα οξυγόνου πραγματοποιούν μόνο ολίσθηση. Το εύρημα αυτό επιβεβαιώνεται από τους Smith et al. [36], ο οποίοι μελέτησαν την κίνηση σταγόνων νερού πάνω σε SLIP επιφάνειες και έδειξαν ότι αυτές εκτελούν

περιστροφική κίνηση, ενώ επιβεβαιώνεται επίσης και από τους Chao et al. [60] οι οποίοι μελέτησαν την κίνηση και την παρομόρφωση σταγόνων γλυκερίνης πάνω σε επιφάνειες PMMA υπό την επίδραση αεροδυναμικής δύναμης και βρήκαν ότι οι σταγόνες γλυκερίνης εκτελούν ολίσθηση. Το εύρημα των Nakajima et al. έρχεται σε αντίθεση με αυτό των Smith et al. οι οποίοι έδειξαν μέσω PIV ότι η αύξηση του ιξώδους της σταγόνας προκαλεί μετάβαση από την ολίσθηση στην κύλιση, όταν οι σταγόνες κινούνται σε επιφάνειες εμποτισμένες με λιπαντικό [85].

4.8 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν οι ιδιότητες διαβροχής, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται και το είδος της κίνησης σταγόνων γλυκερίνης και νερού, όγκου 20 μl πάνω σε επιφάνειες που έχουν εκτραχυνθεί με πλάσμα οξυγόνου για 2, 5 και 10 λεπτά καθώς και σε επιφάνεια που έχει υποστεί μόνο εναπόθεση C₄F₈. Από την παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν ορισμένα αποτελέσματα τα οποία θα συνοψιστούν στο κεφάλαιο αυτό.

Αρχικά παρατηρήθηκε ότι η νανοτράχυνση μέσω πλάσματος οξυγόνου και η μετέπειτα εναπόθεση C₄F₈ έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή επιφάνειας PMMA σε υπερυδροφοβή με μεγάλες γωνίες επαφής. Είδαμε επίσης ότι η εναπόθεση C₄F₈ χωρίς νανοτράχυνση μετατρέπει μία επιφάνεια PMMA σε υδρόφοβη με γωνίες επαφής γύρω στις 115°. Ένα άλλο βασικό εύρημα της παρούσας μελέτης είναι ότι οι μεγαλύτεροι χρόνοι τράχυνσης μέσω πλάσματος οξυγόνου και η μετέπειτα εναπόθεση των επιφανειών με C₄F₈, βελτιώνει τις ιδιότητες υπερυδροφοβικότητας μέχρι και την κατεργασία για 10 λεπτά. Περαιτέρω τράχυνση δεν μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες διαβροχής των επιφανειών με το νερό.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να αρχίσει η κίνηση σταγόνων γλυκερίνης και νερού πάνω σε επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία καθώς και σε επιφάνειες που έχουν υποστεί μόνο εναπόθεση C₄F₈. Παρατηρήθηκε πως η αύξηση του χρόνου τράχυνσης μέσω πλάσματος οξυγόνου μειώνει την δύναμη που απαιτείται για την εκκίνηση των σταγόνων. Δείχθηκε επίσης ότι η δύναμη αυτή που απαιτείται για την εκκίνηση σταγόνων γλυκερίνης είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή που απαιτείται για την εκκίνηση σταγόνων νερού, συγκεκριμένου όγκου, πάνω στις ίδιες επιφάνειες. Εκτός της οριακής δύναμης που απαιτείται για την εκκίνηση των σταγόνων, υπολογίστηκε και η δύναμη τριβής που αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της κίνησης, σταγόνων νερού και γλυκερίνης, πάνω στις επιφάνειες των 2, 5 και 10 λεπτών, όπως επίσης και στην ακατέργαστη. Αυτό που βρέθηκε από την εξέταση της δύναμης τριβής είναι ότι αυτή μειώνεται με την αύξηση του χρόνου κατεργασίας των επιφανειών και ότι η δύναμη αυτή παρουσιάζεται μικρότερη για την περίπτωση του νερού σε σχέση με της γλυκερίνης κατά την κίνηση στις ίδιες επιφάνειες. Επιπλέον, για την περίπτωση κίνησης σταγόνων νερού σε επιφάνειες που έχουν κατεργαστεί για 2 και 5 λεπτά, βρέθηκε ότι η δύναμη που απαιτείται για την έναρξη της κίνησης είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται προκειμένου να διατηρηθεί η ευθύγραμμη ομαλή κίνηση της σταγόνας, εύρημα που επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές.

Ένα ακόμη σημαντικό εύρημα που προέκυψε από την παρούσα εργασία είναι ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής k . Από τις μετρήσεις και τους υπολογισμούς που διεξάχθηκαν ο συντελεστής αυτός προσδιορίζεται στα $4,08 \pm 1,51$, τιμή λίγο μεγαλύτερη από αυτή που υπολογίζουν άλλοι ερευνητές.

Τέλος, προσδιορίστηκε υπολογιστικά εάν οι σταγόνες γλυκερίνης και νερού εκτελούν μεταφορική ή και περιστροφική κίνηση πάνω στις επιφάνειες με διαφορετική τοπογραφία. Αυτό που προέκυψε είναι ότι η μείωση της τριβής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της περιστροφικής κίνησης. Επιπλέον σταγόνες μεγαλύτερου ιξώδους φαίνεται να εκτελούν ολίσθηση έναντι της κύλισης, καθώς αυτές αποκλίνουν από το σφαιρικό σχήμα, οπότε είναι και δυσκολότερο να περιστραφούν. Σε κάθε περίπτωση όμως, η αύξηση της τριβής τείνει να προκαλέσει περιστροφή στις σταγόνες. Στην περίπτωση της γλυκερίνης οι δυνάμεις τριβής είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από την περίπτωση του νερού. Η διαφορά του ιξώδους όμως μεταξύ των δύο αυτών υγρών υπερκαλύπτει την διαφορά των τριβών τους. Για τον λόγο αυτό οι σταγόνες της γλυκερίνης εμφανίζονται να ολισθαίνουν πάνω στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες, ενώ οι σταγόνες του νερού πραγματοποιούν και περιστροφή κατά την κίνησή τους σε υπερυδρόφοβες μικρών χρόνων. Επιπλέον, οι σταγόνες γλυκερίνης εκτελούν και περιστροφή κατά την κίνησή τους σε επιφάνειες όπου αναπτύσσονται υψηλές τιμές τριβής, όπως στην περίπτωση της ακατέργαστης επιφάνειας.

Γ. Μέρος

5. Επίλογος

Τα ευρήματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία συμβάλλουν στην κατανόηση του μηχανισμού και των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την έναρξη και την διάρκεια της κίνησης σταγόνων πάνω σε επιφάνειες και κυρίως σε επιφάνειες με τοπογραφία στην μικρο και νάνο κλίμακα με ιδιαίτερες ιδιότητες διαβροχής. Επίσης έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των δυνάμεων στατικής τριβής και τριβής κατά την κίνηση, όπως επίσης και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής κατά την κίνηση υγρών σε επιφάνειες, ενώ ταυτόχρονα διερευνήθηκε το είδος της κίνησης των σταγόνων ως προς την ολίσθηση και την περιστροφή, ευρήματα που μπορούν να βοηθήσουν μελλοντικές υπολογιστικές μελέτες και να δώσουν ένα ποσοτικό μέτρο στην διερεύνηση των δυνάμεων τριβής. Από την εργασία αυτή φάνηκε πως η μέθοδος της νανοτράχυνσης μέσω πλάσματος έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ του υγρού και της επιφάνειας. Το εύρημα αυτό θα μπορούσε να έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην ναυτιλία, όπου η κατάλληλη επεξεργασία των τοιχωμάτων του πλοίου θα είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη αντίσταση κατά την πλεύση και επομένως εξοικονόμηση καυσίμου. Επιπλέον, αγωγοί υγρών θα μπορούσαν να επεξεργαστούν κατάλληλα ώστε να αποκτήσουν υπερυδρόφοβη συμπεριφορά με αποτέλεσμα η τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ υγρού και αγωγού να είναι μειωμένη ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πτώση πίεσης κατά την κίνηση του ρευστού, και επομένως να μειωθεί η ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά του υγρού μέσω αγωγών. Μία άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή θα μπορούσε να είναι η νανοτράχυνση των εσωτερικών

επιφανειών εδράνων κύλισης και ολίσθησης προκειμένου να αναπτύσσονται μικρότερες τριβές και επομένως να αυξάνεται ο χρόνος ζωής των εδράνων.

5.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η παρούσα έρευνα θα μπορούσε να επεκταθεί με την μελέτη σταγόνων διαφορετικού όγκου, όπως 5μl, για παράδειγμα, όπου οι βαρυτικές δυνάμεις επιδρούν στην σταγόνα σε μικρό ποσοστό σε σχέση με τις επιφανειακές, και 50 μl όπου οι βαρυτικές έχουν τον κύριο λόγο έναντι των επιφανειακών. Επιπλέον, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια μεγαλύτερη ποικιλία υγρών με διαφορετικές επιφανειακές ενέργειες, ενώ ταυτόχρονα μπορούν να μελετηθούν και επιφάνειες με δομημένη τοπογραφία. Ακόμη, η ίδια μεθοδολογία θα μπορούσε να εφαρμοστεί και για την μελέτη της τριβής σε SLIP επιφάνειες.

Τέλος, η προσθήκη κόκκων καφέ στις σταγόνες, ή ακόμα και η χρήση micro-PIV, χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο εξοπλισμό, θα μπορούσαν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για το αν οι σταγόνες κυλίσουν ή ολισθαίνουν πάνω στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες, κάτι που θα συμπλήρωνε τα υπολογιστικά ευρήματα της παρούσας εργασίας.

5.2 Παράρτημα

Πίνακας 5.2-1: Γωνίες επαφής σταγόνας νερού 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία πλάσματος για 1 και 2 λεπτά με εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα νερού PMMA $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{F}_8$	1 λεπτό		2 λεπτά	
	A	B	A	B
	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής
	157°	153°	152°	153°
	161°	153°	154°	152°
	156°	149°	150°	152°
Μέση Γωνία Επαφής	158,00°	151,67°	152,00°	152,33°
Τυπική απόκλιση	2,16°	1,89°	1,63°	0,47°
Γωνία κύλισης	7,00°	6,00°	4,00°	4,00°

Για τις ίδιες μετρήσεις παρουσιάζεται ο πίνακας του πλάτους της διεπιφάνειας στερεού-υγρού των σταγόνων με τις επιφάνειες.

Πίνακας 5.2-2: Πλάτος διεπιφάνειας σταγόνας νερού 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος για 1 και 2 λεπτά με εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα νερού PMMA $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{F}_8$	1 λεπτό		2 λεπτά	
	A	B	A	B
	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)
	2,12	2,35	2,33	2,19
	2,3	2,18	2,17	2,28
	2,5	2,42	2,4	2,42
Μέσο Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	2,31	2,32	2,30	2,30
Τυπική απόκλιση	0,16	0,10	0,10	0,09

Ακολουθώς παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των γωνιών επαφής για χρόνους εγχάραξης 10 και 20 λεπτά με πλάσμα οξυγόνου και εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8 .

Πίνακας 5.2-3: Γωνίες επαφής σταγόνας νερού 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία πλάσματος για 5 και 10 λεπτά με εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα νερού PMMA $\text{O}_2 + \text{C}_4\text{F}_8$	5 λεπτά		10 λεπτά	
	A	B	A	B

	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής
	156°	159°	153°	151°
	156°	157°	156°	151°
	159°	158°	152°	151°
Μέση Γωνία Επαφής	157,00°	158,00°	153,67°	151,00°
Τυπική απόκλιση	1,41	0,82	1,70	0,00
Γωνία κύλισης	3,00°	3,00°	3,00°	3,00°

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πλάτους επαφής των σταγόνων νερού με τις επιφάνειες.

Πίνακας 5.2-4: Πλάτος επαφής σταγόνας νερού 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία πλάσματος για 5 και 10 λεπτά με εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα νερού PMMA O ₂ +C ₄ F ₈	5 λεπτά		10 λεπτά	
	A	B	A	B
	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος διεπιφάνειας (mm)
	2,03	2,03	2,09	2,02
	2,5	2,07	2,16	2,09
	1,94	2,4	2,02	2,06
Μέσο Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	2,16	2,17	2,09	2,06
Τυπική απόκλιση	0,25	0,17	0,06	0,03

Παρατηρούμε ότι οι γωνίες επαφής δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές με την αλλαγή του όγκου της σταγόνας.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελεσμάτων των μετρήσεων γωνίας επαφής, πλάτους διεπιφάνειας και γωνίας ολίσθησης για επιφάνειες κατεργασίας ενός και δύο λεπτών με πλάσμα οξυγόνου και εναπόθεσης μέσω πλάσματος C_4F_8 για 45 δευτερόλεπτα.

Πίνακας 5.2-5: Γωνίες επαφής σταγόνας γλυκερίνης 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί κατεργασία μέσω πλάσματος για 1 και 2 λεπτά με εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα γλυκερίνης PMMA O ₂ +C ₄ F ₈	1 λεπτό		2 λεπτά	
	A	B	A	B
	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής
	141°	140°	145°	142°

	142°	143°	147°	145°
	144°	141°	142°	144°
Μέση Γωνία Επαφής	142,33°	141,33°	144,67°	143,67°
Τυπική απόκλιση	1,25	1,25	2,05	1,25
Γωνία κύλισης	17,00°		12,00°	

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πλάτους της διεπιφάνειας στερεού-υγρού των σταγόνων γλυκερίνης με τις επιφάνειες.

Πίνακας 5.2-6: Πλάτος επαφής σταγόνας γλυκερίνης 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος για 1 και 2 λεπτά με προσθήκη C_4F_8

20 μl σταγόνα γλυκερίνης PMMA $\text{O}_2+\text{C}_4\text{F}_8$	1 λεπτό		2 λεπτά	
	A	B	A	B
	Πλάτος Διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος Διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος Διεπιφάνειας (mm)	Πλάτος Διεπιφάνειας (mm)
	2,80	2,74	2,70	2,79
	2,83	2,78	2,73	2,80
	2,75	2,81	2,86	2,90
Μέσο Πλάτος Διεπιφάνειας (mm)	2,79	2,78	2,76	2,83
Τυπική απόκλιση	0,03	0,03	0,07	0,05

Συνεχίζουμε με τα αποτελέσματα των γωνιών επαφής σταγόνας γλυκερίνης με τις επιφάνειες των 5 και 10 λεπτών.

Πίνακας 5.2-7:: Γωνίες επαφής σταγόνας γλυκερίνης 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτράχυνση μέσω πλάσματος για 5 και 10 λεπτά και εναπόθεση μέσω πλάσματος C_4F_8

20 μl σταγόνα γλυκερίνης PMMA $\text{O}_2+\text{C}_4\text{F}_8$	5 λεπτά		10 λεπτά	
	A	B	A	B
	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής	Γωνία επαφής
	151	154	158	158
	150°	152°	157°	157°
	153°	150°	159°	156°
Μέση Γωνία Επαφής	151,33	152°	158°	157°
Τυπική απόκλιση	1,25°	1,63°	0,82°	0,82°

Γωνία κύλισης	4,00°	3,00°
---------------	-------	-------

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πλάτους διεπιφάνειας των σταγόνων γλυκερίνης με τις επιφάνειες των 5 και 10 λεπτών.

Πίνακας 5.2-8: Πλάτος επαφής σταγόνας γλυκερίνης 20 μl με επιφάνειες που έχουν υποστεί εκτρέχηση μέσω πλάσματος για 5 και 10 λεπτά με προσθήκη C_4F_8

20 μl σταγόνα γλυκερίνης PMMA $\text{O}_2+\text{C}_4\text{F}_8$	5 λεπτά		10 λεπτά	
	A Πλάτος επαφής (mm)	B Πλάτος επαφής (mm)	A Πλάτος επαφής (mm)	B Πλάτος επαφής (mm)
	2,81	2,77	2,72	2,23
	2,75	2,69	2,73	2,30
	2,70	2,73	2,71	2,33
Μέσο Πλάτος διεπιφάνειας (mm)	2,75	2,73	2,72	2,29
Τυπική απόκλιση	0,04	0,03	0,01	0,04

Παρατηρούμε πως οι γωνίες επαφής στην περίπτωση της γλυκερίνης εμφανίζουν λίγο μικρότερες τιμές από τις σταγόνες του νερού για τις ίδιες επιφάνειες αλλά και ελαφρώς μεγαλύτερο πλάτος διεπιφάνειας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην λίγο μικρότερη επιφανειακή ενέργεια και στο μεγαλύτερο βάρος των σταγόνων γλυκερίνης σε σχέση με αυτές του νερού, αντίστοιχα.

6. Βιβλιογραφία

- [1] L. Mahadevan and Y. Pomeau, “Rolling droplets,” *Phys. Fluids*, vol. 11, no. 9, p. 2449, Aug. 1999.
- [2] I. U. Vakarelski, N. A. Patankar, J. O. Marston, D. Y. C. Chan, and S. T. Thoroddsen, “Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces,” *Nature*, vol. 489, no. 7415, pp. 274–277, Sep. 2012.
- [3] S. Herminghaus, “Roughness-induced non-wetting,” *Europhys. Lett.*, vol. 52, no. 2, pp. 165–170, Oct. 2000.
- [4] V. Mortazavi and M. M. Khonsari, “On the degradation of superhydrophobic surfaces: A review,” *Wear*, vol. 372–373, pp. 145–157, Feb. 2017.
- [5] S. A. Brewer and C. R. Willis, “Structure and oil repellency: Textiles with liquid repellency to hexane,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 20, pp. 6450–6454, Aug. 2008.
- [6] Z.-Z. Gu *et al.*, “Artificial silver ragwort surface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 20, p. 201915, May 2005.
- [7] *,† Lin Feng *et al.*, “Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force,” 2008.
- [8] T. Wagner, C. Neinhuis, and W. Barthlott, “Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures,” *Acta Zool.*, vol. 77, no. 3, pp. 213–225, Jul. 1996.
- [9] W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, “A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 339, no. 1, pp. 208–216, Nov. 2009.
- [10] E. Ueda and P. A. Levkin, “Emerging Applications of Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 9, pp. 1234–1247, Mar. 2013.
- [11] O. Kylián *et al.*, “Deposition of nanostructured fluorocarbon plasma polymer films by RF magnetron sputtering of polytetrafluoroethylene,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 19, pp. 6426–6431, Jul. 2011.
- [12] B. Balu, V. Breedveld, and D. W. Hess, “Fabrication of ‘Roll-off’ and ‘Sticky’ Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing,” *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 4785–4790, May 2008.
- [13] N. Vourdas, A. Tserepi, and E. Gogolides, “Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 12, p. 125304, Mar. 2007.
- [14] J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne, “Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 3, pp. 1553–1558, May 1995.
- [15] W. K. Cho and I. S. Choi, “Fabrication of Hairy Polymeric Films Inspired by

- Geckos: Wetting and High Adhesion Properties,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1089–1096, Apr. 2008.
- [16] E. Puukilainen, T. Rasilainen, M. Suvanto, and T. A. Pakkanen, “Superhydrophobic Polyolefin Surfaces: Controlled Micro- and Nanostructures,” *Langmuir*, vol. 23, no. 13, pp. 7263–7268, Jun. 2007.
- [17] H.-M. Bok, T.-Y. Shin, and S. Park, “Designer Binary Nanostructures toward Water Slipping Superhydrophobic Surfaces,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 6, pp. 2247–2251, Mar. 2008.
- [18] C.-T. Hsieh and W.-Y. Chen, “Water/oil repellency and drop sliding behavior on carbon nanotubes/carbon paper composite surfaces,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 3, pp. 612–619, Mar. 2010.
- [19] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K. K. Gleason, and G. C. Rutledge, “Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9742–9748, Nov. 2005.
- [20] Z. Wu, D. Lee, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, “Structural Color in Porous, Superhydrophilic, and Self-Cleaning SiO₂/TiO₂ Bragg Stacks,” *Small*, vol. 3, no. 8, pp. 1445–1451, Aug. 2007.
- [21] † Daeyeon Lee, *, ‡ and Michael F. Rubner, and † Robert E. Cohen*, “All-Nanoparticle Thin-Film Coatings,” 2006.
- [22] J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, “Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 23, no. 13, pp. 7293–7298, Jun. 2007.
- [23] P. N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, “Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates,” *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 11225–11232, Oct. 2008.
- [24] D. Kim, J. Kim, H. C. Park, K.-H. Lee, and W. Hwang, “A superhydrophobic dual-scale engineered lotus leaf,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 18, no. 1, p. 015019, Jan. 2008.
- [25] A. Tuteja *et al.*, “Designing Superoleophobic Surfaces,” *Science (80-.)*, vol. 318, no. 5856, pp. 1618–1622, Dec. 2007.
- [26] S. H. Anastasiadis, “Development of Functional Polymer Surfaces with Controlled Wettability,” *Langmuir*, vol. 29, no. 30, pp. 9277–9290, Jul. 2013.
- [27] Z. Chu, Y. Feng, and S. Seeger, “Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 8, pp. 2328–2338, Feb. 2015.
- [28] N. Valipour Motlagh, R. Khani, and S. Rahnema, “Super dewetting surfaces: Focusing on their design and fabrication methods,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 484, pp. 528–546, Nov. 2015.
- [29] E. Gogolides, K. Ellinas, and A. Tserepi, “Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in microfluidics, microarrays and lab on chip microsystems,” *Microelectron. Eng.*, vol. 132, pp. 135–155, Jan. 2015.

- [30] C. Zhang, D. A. Mcadams, and J. C. Grunlan, “Nano/Micro-Manufacturing of Bioinspired Materials: a Review of Methods to Mimic Natural Structures,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 30, pp. 6292–6321, Aug. 2016.
- [31] W.-G. Bae, H. N. Kim, D. Kim, S.-H. Park, H. E. Jeong, and K.-Y. Suh, “25th Anniversary Article: Scalable Multiscale Patterned Structures Inspired by Nature: the Role of Hierarchy,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 675–700, Feb. 2014.
- [32] P. S. Brown and B. Bhushan, “Designing bioinspired superoleophobic surfaces,” *APL Mater.*, vol. 4, no. 1, p. 015703, Jan. 2016.
- [33] K. Liu, Y. Tian, and L. Jiang, “Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 4, pp. 503–564, May 2013.
- [34] A. Steele, I. Bayer, and E. Loth, “Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 501–505, Jan. 2009.
- [35] A. Grinthal and J. Aizenberg, “Mobile Interfaces: Liquids as a Perfect Structural Material for Multifunctional, Antifouling Surfaces,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 698–708, Jan. 2014.
- [36] J. D. Smith *et al.*, “Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 6, pp. 1772–1780, 2013.
- [37] M. Morra, E. Occhiello, and F. Garbassi, “Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene),” *Langmuir*, vol. 5, no. 3, pp. 872–876, May 1989.
- [38] J. Fresnais, L. Benyahia, and F. Poncin-Epaillard, “Dynamic (de)wetting properties of superhydrophobic plasma-treated polyethylene surfaces,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, no. 3, pp. 144–149, Mar. 2006.
- [39] A. D. Tserepi, M.-E. Vlachopoulou, and E. Gogolides, “Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3977–3983, Aug. 2006.
- [40] K. Ellinas, M. Chatzipetrou, I. Zergioti, A. Tserepi, and E. Gogolides, “Superamphiphobic Polymeric Surfaces Sustaining Ultrahigh Impact Pressures of Aqueous High- and Low-Surface-Tension Mixtures, Tested with Laser-Induced Forward Transfer of Drops,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 2231–2235, Apr. 2015.
- [41] K. Ellinas, A. Tserepi, and E. Gogolides, “Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 250, pp. 132–157, Dec. 2017.
- [42] B. Cortese, S. D’Amone, M. Manca, I. Viola, R. Cingolani, and G. Gigli, “Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces,” *Langmuir*, vol. 24, no. 6, pp. 2712–2718, Mar. 2008.
- [43] P. S. Brown, E. L. Talbot, T. J. Wood, C. D. Bain, and J. P. S. Badyal, “Superhydrophobic Hierarchical Honeycomb Surfaces,” *Langmuir*, vol. 28, no. 38, pp. 13712–13719, Sep. 2012.

- [44] A. Checco, A. Rahman, and C. T. Black, “Robust Superhydrophobicity in Large-Area Nanostructured Surfaces Defined by Block-Copolymer Self Assembly,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 6, pp. 886–891, Feb. 2014.
- [45] S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, and M. Stamm, “Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 13, pp. 3896–3900, Apr. 2003.
- [46] X. Deng *et al.*, “Transparent, Thermally Stable and Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Made from Porous Silica Capsules,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 26, pp. 2962–2965, Jul. 2011.
- [47] H. Zhao and K.-Y. Law, “Directional Self-Cleaning Superoleophobic Surface,” *Langmuir*, vol. 28, no. 32, pp. 11812–11818, Aug. 2012.
- [48] H. Zhao, K.-C. Park, and K.-Y. Law, “Effect of Surface Texturing on Superoleophobicity, Contact Angle Hysteresis, and ‘Robustness,’” *Langmuir*, vol. 28, no. 42, pp. 14925–14934, Oct. 2012.
- [49] K. Ellinas, A. Tserepi, and E. Gogolides, “From Superamphiphobic to Amphiphilic Polymeric Surfaces with Ordered Hierarchical Roughness Fabricated with Colloidal Lithography and Plasma Nanotexturing,” *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3960–3969, Apr. 2011.
- [50] L. Li, V. Breedveld, and D. W. Hess, “Design and Fabrication of Superamphiphobic Paper Surfaces,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 11, pp. 5381–5386, Jun. 2013.
- [51] L. Jiang, Z. Tang, R. M. Clinton, V. Breedveld, and D. W. Hess, “Two-Step Process To Create ‘Roll-Off’ Superamphiphobic Paper Surfaces,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 9195–9203, Mar. 2017.
- [52] P. Dimitrakellis, A. Travlos, V. P. Psycharis, and E. Gogolides, “Superhydrophobic Paper by Facile and Fast Atmospheric Pressure Plasma Etching,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 14, no. 3, p. 1600069, Mar. 2017.
- [53] D. Richard and D. Quéré, “Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid,” *Europhys. Lett.*, vol. 48, no. 3, pp. 286–291, 1999.
- [54] C. W. Extrand and A. N. Gent, “Retention of liquid drops by solid surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 138, no. 2, pp. 431–442, 1990.
- [55] R. Goodwin, D. Rice, and S. Middleman, “A model for the onset of motion of a sessile liquid drop on a rotating disk,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 125, no. 1, pp. 162–169, Sep. 1988.
- [56] N. Gao *et al.*, “How drops start sliding over solid surfaces,” *Nat. Phys.*, vol. 14, no. 2, pp. 191–196, 2018.
- [57] V. Liimatainen *et al.*, “Mapping microscale wetting variations on biological and synthetic water-repellent surfaces,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2017.
- [58] M. Mahé, M. Vignes-Adler, A. Rousseau, C. . Jacquin, and P. . Adler, “Adhesion of droplets on a solid Wall and detachment by a shear flow: I. Pure systems,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 126, no. 1, pp. 314–328, Nov. 1988.

- [59] A. K. Gupta and S. Basu, “Deformation of an oil droplet on a solid substrate in simple shear flow,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 22, pp. 5496–5502, Nov. 2008.
- [60] S. C. Fu, W. T. Leung, and C. Y. H. Chao, “Detachment of Droplets in a Fully Developed Turbulent Channel Flow,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 48, no. 9, pp. 916–923, 2014.
- [61] P. Olin, S. B. Lindström, T. Pettersson, and L. Wågberg, “Water drop friction on superhydrophobic surfaces,” *Langmuir*, vol. 29, no. 29, pp. 9079–9089, 2013.
- [62] P. Aussillous and D. Quéré, “Liquid marbles,” *Nature*, vol. 411, no. 6840, pp. 924–927, Jun. 2001.
- [63] P. Aussillous and D. Quéré, “Properties of liquid marbles,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 462, no. 2067, pp. 973–999, Mar. 2006.
- [64] M. Abolghasemibizaki, C. J. Robertson, C. P. Fergusson, R. L. McMasters, and R. Mohammadi, “Rolling viscous drops on a non-wettable surface containing both micro- and macro-scale roughness,” *Phys. Fluids*, vol. 30, no. 2, 2018.
- [65] B. K. and and †,‡ Abraham Marmur*, “Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate,” 2005.
- [66] F. Milinazzo and M. Shinbrot, “A numerical study of a drop on a vertical wall,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 121, no. 1, pp. 254–264, Jan. 1988.
- [67] G. Macdougall and C. Ockrent, “Surface Energy Relations in Liquid/Solid Systems. I. The Adhesion of Liquids to Solids and a New Method of Determining the Surface Tension of Liquids,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 180, no. 981, pp. 151–173, Jun. 1942.
- [68] A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, “Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, no. 2, pp. 841–849, 2006.
- [69] N. K. Adam and G. Jessop, “CCL.—Angles of contact and polarity of solid surfaces,” *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 127, no. 0, pp. 1863–1868, Jan. 1925.
- [70] C. G. . Furmidge, “Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention,” *J. Colloid Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 309–324, Apr. 1962.
- [71] E. B. Dussan V. and R. T.-P. Chow, “On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids,” *J. Fluid Mech.*, vol. 137, no. 1, p. 1, Dec. 1983.
- [72] R. . Brown, F. . Orr, and L. . Scriven, “Static drop on an inclined plate: Analysis by the finite element method,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 73, no. 1, pp. 76–87, Jan. 1980.
- [73] Y. Rotenberg, L. Boruvka, and A. . Neumann, “The shape of nonaxisymmetric drops on inclined planar surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 102, no. 2, pp. 424–434, Dec. 1984.

- [74] J. J. Bikerman, "Sliding of drops from surfaces of different roughnesses," *J. Colloid Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 349–359, Aug. 1950.
- [75] D. Daniel *et al.*, "Origins of Extreme Liquid Repellency on Structured, Flat, and Lubricated Hydrophobic Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, no. 24, p. 244503, 2018.
- [76] W. C. Hinds, *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley, 1999.
- [77] J. Q. Feng and O. A. Basaran, "Shear flow over a translationally symmetric cylindrical bubble pinned on a slot in a plane wall," *J. Fluid Mech.*, vol. 275, no. 1, p. 351, Sep. 1994.
- [78] X. Li and C. Pozrikidis, "Shear flow over a liquid drop adhering to a solid surface," *J. Fluid Mech.*, vol. 307, no. 1, p. 167, Jan. 1996.
- [79] S. Yon and C. Pozrikidis, "Deformation of a liquid drop adhering to a plane wall: Significance of the drop viscosity and the effect of an insoluble surfactant," *Phys. Fluids*, vol. 11, no. 6, p. 1297, May 1999.
- [80] P. DIMITRAKOPOULOS, "Deformation of a droplet adhering to a solid surface in shear flow: onset of interfacial sliding," *J. Fluid Mech.*, vol. 580, p. 451, Jun. 2007.
- [81] G. Kokkoris, V. Constantoudis, P. Angelikopoulos, G. Boulousis, and E. Gogolides, "Dual nanoscale roughness on plasma-etched Si surfaces: Role of etch inhibitors," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 19, p. 193405, Nov. 2007.
- [82] E. Gogolides *et al.*, "Controlling roughness: From etching to nanotexturing and plasma-directed organization on organic and inorganic materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 17, 2011.
- [83] K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, and C. Cardinaud, "Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: From stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 25, no. 19, pp. 11748–11759, 2009.
- [84] "Comparison of formulas for drag coefficient and settling velocity of spherical particles," *Powder Technol.*, vol. 189, no. 3, pp. 395–398, Feb. 2009.
- [85] K. Yokoyama, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, and A. Nakajima, "Droplet viscosity effects on dynamic hydrophobicity of a solid–liquid bulk composite prepared from porous glass," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 595–604, 2017.