



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τζιάνου Μάρθα-Μαρία

**Συμπύκνωση ατμών και αντιθαμβωτικές
ιδιότητες μικρο και νανο δομημένων
υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων
επιφανειών**

Επιβλέπων Ερευνητής:
Ευάγγελος Γογγολίδης
Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

Αθήνα, Ιούλιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τζιάνου Μάρθα-Μαρία

Συμπύκνωση ατμών και αντιθαμβωτικές ιδιότητες μικρο και νανο δομημένων υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων επιφανειών

Επιβλέπων Ερευνητής:
Ευάγγελος Γογγολίδης
Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

Δαβάζογλου Δημήτριος, Ερευνητής Α, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος

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

Μάρθα-Μαρία Τζιάνου

© (2019) 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

Περίληψη.....	7
Abstract	8
Γενική εισαγωγή.....	9
A. ΜΕΡΟΣ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Θεωρητική εισαγωγή.....	12
1.1 Διεπιφάνεια και διαβροχή	12
1.1.1 Διαβροχή	12
1.1.2 Υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	17
1.2 Εγχάραξη με πλάσμα- μικρο και νανο ύφανση επιφανειών	18
1.2.1 Πλάσμα.....	18
1.2.2 Τεχνολογία πλάσματος.....	19
1.2.3 Εγχάραξη με πλάσμα.....	19
1.2.4 Τροποποίηση επιφανειών με πλάσμα.....	20
1.2.5 Μικρο-νανο ύφανση	20
1.3 Συμπύκνωση σε επιφάνεια	21
1.3.1 Τα είδη συμπύκνωσης.....	21
1.3.2 Συμπύκνωση σε φιλμ	23
1.3.3 Συμπύκνωση σε σταγόνες.....	23
1.3.3 Σταγόνες που αναπηδούν	25
1.4 Οπτικές ιδιότητες επιφανειών	26
1.4.1 Το φως και η οπτική του αντίληψη	26
1.4.2 Ανάκλαση – διάθλαση.....	27
1.4.3 Επιπτώσεις της έντονης υγρασίας στις οπτικές ιδιότητες διάφανης επιφάνειας.....	28
1.5 Σκοπός της εργασίας	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ.....	31
2.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση στη μελέτη της συμπύκνωσης σε σταγόνες	31
2.1.1 Συμπύκνωση σε σταγόνες.....	31
2.1.2 Συμπύκνωση σε υπερυδρόφοβες	33
2.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση στις αντιθαμβωτικές επιφάνειες.....	37
2.2.1 Υδρόφιλες και υδρόφοβες αντιθαμβωτικές επιφάνειες	37
2.2.2 Παράμετροι ελέγχου και κατασκευής υδρόφιλων και υδρόφοβων αντιθαμβωτικών επιφανειών	38
2.2.3 Αντιθαμβωτικές επιφάνειες με εναπόθεση επίστρωσης	39
2.2.4 Αντιθαμβωτικές επιφάνειες με εκτράχυνση επιφάνειας	47

B. ΜΕΡΟΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	58
3.1 Υλικά	58
3.2 Αντιδραστήρας πλάσματος	58
3.3 Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (SEM)	62
3.4 Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής	63
3.5 Πειραματική διάταξη προσομοίωσης συνθηκών έντονης υγρασίας	64
3.5.1 Πειραματική διαδικασία για τη μελέτη της συμπύκνωσης σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	66
3.6 Πειραματική διάταξη μέτρησης οπτικών ιδιοτήτων.....	67
3.6.1 Πειραματική διαδικασία για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων σε υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟ ΔΟΜΗΜΕΝΩΝ, ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΙΛΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΝΤΟΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	72
4.1 Διεργασίες κατασκευής υπερυδρόφιλων και υπερυδρόφοβων επιφανειών.	72
4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των μικρο και νανο δομημένων επιφανειών.....	74
4.2 - Ιδιότητες διαβροχής επιφανειών εγχαραγμένων με πλάσμα	79
4.3 Μελέτη της συμπύκνωσης σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	80
4.3.1 Ποιοτική παρατήρηση των φαινόμενων συμπύκνωσης.....	80
4.3.2 Ποσοτική παρατήρηση της συμπύκνωσης σε μη κατεργασμένη επιφάνεια	85
4.3.3 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες	91
4.3.4 Σύγκριση επιφανειών	102
4.5 Διαφάνεια των υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων, κατασκευασμένων με πλάσμα επιφανειών	108
4.6 Είδος συμπύκνωσης σε υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες κατασκευασμένες με πλάσμα	110
4.7 Μέτρηση οπτικών ιδιοτήτων ακατέργαστων επιφανειών PMMA σε συνθήκες έντονης υγρασίας με τη χρήση probe ανάκλασης	111
4.8 Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων επιφανειών υπο συνθήκες έντονης υγρασίας με probe ανάκλασης	114
4.8.1 Πείραμα σε έκθεση 90% σχετικής υγρασίας.....	115
4.8.2 Έκθεση σε 60% σχετική υγρασία.....	119
4.9 Επιβεβαίωση διαφάνειας μέσω φωτογραφιών.....	122
4.10 Συμπεράσματα	129
Βιβλιογραφία.....	133

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα ερευνητή κ. Ευάγγελο Γογγολίδη για την ανάθεση της παρούσης διπλωματικής εργασίας και καθοδήγηση του σε αυτήν. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον μεταδιδάκτορα Κοσμά Έλληνα για την πολύτιμη καθοδήγησή, υποστήριξη και βοήθεια του, τόσο κατά την διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά την συγγραφή της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον φοιτητή Γιάννη Θωμόπουλο για την βοήθειά του με την πειραματική διάταξη, την οποία και κατασκεύασε, και με τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπως επίσης και τον επιβλέποντα του, Δόκτωρ Νίκο Βούρδα για τις συμβουλές του και τον χρόνο που αφιέρωσε.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας Νανοτεχνολογίας Πλάσματος, για τις συμβουλές τους και τις συζητήσεις μαζί τους κατά την διάρκεια της εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τον συμφοιτητή και φίλο μου Παναγιώτη Σαρκίρη για την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθεια του στην πτυχιακή μου εργασία αλλά και σε όλο το μεταπτυχιακό.

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες οι υπερυδροφικές και υπερυδρόφιλες επιφάνειες έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας καθώς οι ιδιότητες τους φαίνονται πολλά υποσχόμενες για χρήση σε νέες εφαρμογές και τεχνολογίες αλλά και για την αντιμετώπιση πλείστων προβλημάτων. Ένα από αυτά τα προβλήματα αποτελεί και το φαινόμενο της συμπύκνωσης του νερού σε διαφανείς επιφάνειες. Η συμπύκνωση προκαλεί το γνωστό σε όλους θάμπωμα της επιφανείας μετατρέποντας την από διαφανή, σε ημιδιαφανή ή ακόμα και αδιαφανή.

Στην παρούσα εργασία αρχικά μελετήσαμε τη διεργασία της συμπύκνωσης νερού πάνω σε υπερυδροφικές επιφάνειες διαφορετικού ύψους τραχύτητας, τους μηχανισμούς της συμπύκνωσης, την εξέλιξη της, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σχηματιζόμενων σταγόνων. Στη συνέχεια αναζητήσαμε και κατασκευάσαμε διαφανείς επιφάνειες που θα μπορούσαν να αποτρέψουν το θάμπωμα των επιφανειών λόγω της συμπύκνωσης. Οι στρατηγικές αντιμετώπισης της συμπύκνωσης και του θαμπώματος ακολουθήσαμε ήταν δυο. Στη μια προσπαθήσαμε να αποτρέψουμε την δημιουργία μεγάλων σταγόνων και την παραμονή τους στην επιφάνεια κατασκευάζοντας υπερυδροφικές επιφάνειες και στη δεύτερη προσπαθήσαμε να μην διαταραχθούν οι οπτικές ιδιότητες του υλικού αναγκάζοντας το νερό αντί να δημιουργήσει σταγόνες να συμπυκνωθεί σε μορφή λείου φιλμ, κατασκευάζοντας υπερυδρόφιλες επιφάνειες.

Οι επιφάνειες που χρησιμοποιήσαμε ήταν από PMMA με χημική ονομασία (πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)). Οι υπερυδροφικές και υπερυδρόφιλες επιφάνειες PMMA κατασκευάστηκαν μέσω εκτράχυνσης με πλάσμα οξυγόνου ενώ για τις υπερυδροφικές έγινε και εναπόθεση με πλάσμα ενός λεπτού υδρόφου υμενίου φθοράνθρακα (τύπου Teflon) C_4F_8 . Για να μελετηθεί η συμπύκνωση κατασκευάστηκε μια πειραματική διάταξη-θάλαμο, στην οποία διοχετευόταν ατμός επιτυγχάνοντας διάφορα ποσοστά υγρασίας και συγχρόνως η επιφάνεια ψυχόταν στους $4^{\circ}C$ ενώ ταυτόχρονα καταγραφόταν το φαινόμενο μέσα από φακό στερεοσκοπίου. Οι οπτικές ιδιότητες των επιφανειών και η χρονική εξέλιξη τους μέσα σε συνθήκες υψηλής υγρασίας μετρήθηκαν με συλλογή του ανακλώμενου φωτός με οπτική ίνα. Το φως αναλύθηκε από φασματοφωτόμετρο ενώ για επιπλέον επιβεβαίωση των μετρήσεων ελήφθησαν και φωτογραφίες κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης.

Στα αποτελέσματα των πειραμάτων μας, ταξινομήσαμε μηχανισμούς και φαινόμενα κατά τη συμπύκνωση σε υπερυδροφικές ενώ βρήκαμε ότι η επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης επιδεικνύει την περισσότερο υπερυδροφοβική συμπεριφορά καθώς τα σταγονίδια δεν μπορούν να επιβιώσουν στην επιφάνεια της πάνω από μια ορισμένη διάμετρο. Στα αποτελέσματα των πειραμάτων για την ανεύρεση αντιθαμβωτικών επιφανειών βρήκαμε πως καλύτερη στρατηγική αποτελεί η χρήση υπερυδρόφιλων επιφανειών ενώ τα ευρήματά μας περιλαμβάνουν 2 τύπους αντιθαμβωτικών επιφανειών. Την υπερυδρόφιλη των 2 λεπτών εγχάραξης η οποία διατηρεί την διαύγεια της κάτω από έντονες συνθήκες υγρασίας και την υπερυδρόφιλη των 5 λεπτών εγχάραξης που με την παρουσία έντονης υγρασίας αλλάζει οπτικές ιδιότητες και από αρχικά μη διαυγής γίνεται διαυγής.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Εγχάραξη με πλάσμα Υπερυδροφικές επιφάνειες, υπερυδρόφιλες επιφάνειες, αντιθαμβωτικές επιφάνειες, συμπύκνωση σε σταγόνες

Abstract

During the last decades superhydrophilic and superhydrophobic surfaces have highly attracted the interest of the scientific and research community due to their properties which appear to be a lot promising on the use of new applications and technologies but also on their effectiveness on dealing effective on numerous other problems. One of these problems is the phenomenon of water condensation on transparent surfaces. This condensation is the key factor that causes the blurring of a surface, transforming it from transparent to semi-transparent or even non-transparent at all.

On this thesis we initially studied the process of water condensation on superhydrophobic surfaces of different etching times. We studied the nucleation and the development of droplets as well the interactions between the condensed droplets. On the second part of our research we developed transparent surfaces that could maintain clarity under condensation. The main strategies in order to make antifogging surfaces were two. On the one hand we tried to prevent the formation of large droplets on the surface by fabricating superhydrophobic surfaces and on the other hand, we tried to maintain clarity by forcing the water, instead of creating droplets, to condense into a smooth film by fabricating superhydrophilic surfaces.

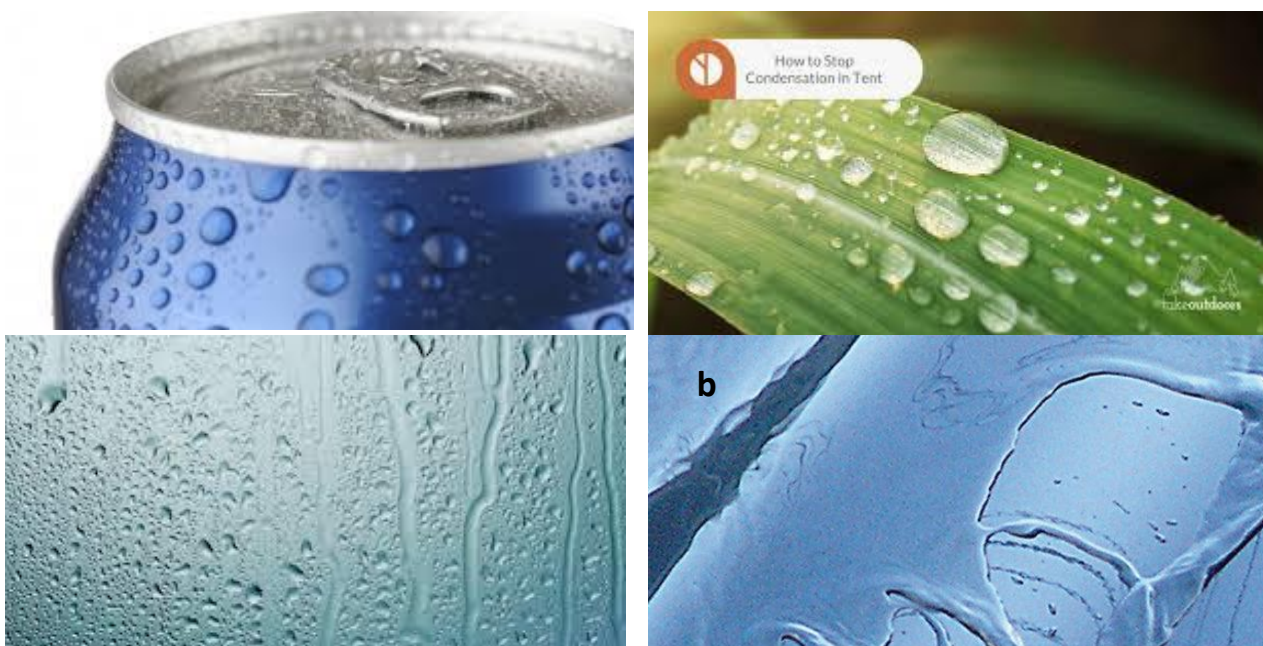
The superhydrophobic and superhydrophilic surfaces that we fabricated were made of PMMA by the chemical name (poly(methyl methacrylate)). PMMA was etched and simultaneous micro-nanotextured in an ICP plasma reactor while, for the superhydrophobic surfaces, after the plasma texturing step, a low surface energy Teflon-like material was deposited via plasma on the surface. In order to study and evaluate the water condensation and antifogging properties we built a humidity chamber able to simulate different conditions where fog is formed, keeping the surface temperature at 4° C while the experiments were recorded through a stereoscope with a camera. The optical properties of the surfaces and the time evolution of the optical properties were measured using a reflectance probe connected with a UV-VIS spectrophotometer. In addition, surface images were capture using a DSLR camera to visualize the effect and to further confirm the measurements.

In the results of our experiments we classified the mechanisms and phenomena appearing during condensation on superhydrophobic surfaces. Our results indicate that the 5 minutes treated surface exhibits the most hydrophobic behavior as the droplets cannot survive above a certain diameter on its surface. In the second part, the results of the experiments to find an antifogging surface, we concluded that the the best strategy is the use of superhydrophilic surfaces and our findings include two types of antifogging surfaces. The first type is the superhydrophilic surface of 2 minutes etching that maintain clarity under fog and the other type is the superhydrophilic surface of 5 minutes etching which when exposed to fog changes its optical properties from initially blurry to clear.

KEY WORDS: Plasma etching, superhydrophobic surfaces, superhydrophilic surfaces, antifogging surfaces, droplet condensation

Γενική εισαγωγή

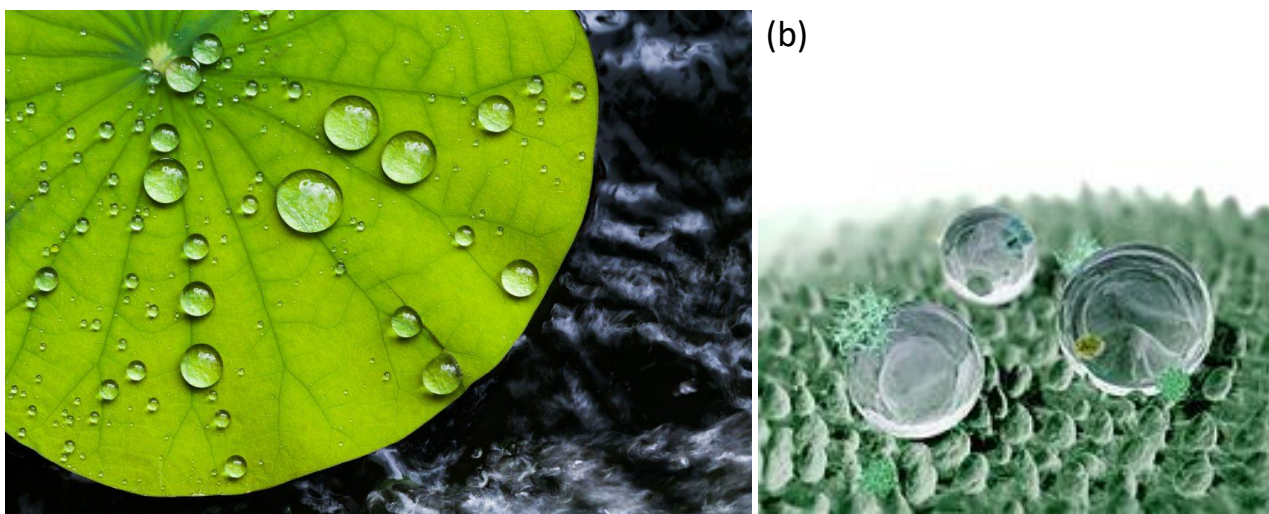
Ήδη από τα πρώτα χρόνια της ζωής μας παρατηρούμε το φυσικό φαινόμενο της συμπύκνωσης. Η βροχή είναι ένα αποτέλεσμα της συμπύκνωσης αλλά και όλες οι σταγόνες νερού που συνήθως παρατηρούμε σε επιφάνειες χωρίς όμως να έχουμε ρίξει πρώτα νερό. Οι σταγόνες στα φύλλα δέντρων κάποια πρωινά, οι σταγόνες που δημιουργούνται στην εξωτερική πλευρά του ποτηριού όταν πίνουμε κάτι παγωμένο και άλλα πολλά είναι όλα αποτέλεσμα του φαινομένου της συμπύκνωσης του νερού. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει εξαιτίας της δυνατότητας του ζεστού αέρα να συγκρατεί μεγαλύτερη ποσότητα υδρατμών από ότι ο κρύος. Έτσι όταν αέρας που μαζί του κουβαλά μεγάλη ποσότητα υδρατμών έρθει σε επαφή με μια κρύα επιφάνεια και ψυχθεί μπορεί πλέον να συγκρατήσει λιγότερους υδρατμούς. Οι υδρατμοί που περισσεύουν εμφανίζονται στην επιφάνεια ως υγρό. Με μια πιο προσεκτική παρατήρηση θα διαπιστώσουμε ότι δεν έχουν όλες οι συμπυκνώσεις την ίδια ακριβώς μορφή. Αλλού οι σταγόνες είναι μεγάλες και σε όχι απαραίτητα κυκλικού σχήματος, πιο σπάνια μοιάζουν σαν μικρές σφαίρες ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις που το νερό απλώνεται σε όλη την επιφάνεια, σαν φιλμ. Αυτό συμβαίνει γιατί κάποιες επιφάνειες αγαπούν και άλλες μισούν την παρουσία νερού πάνω τους, έτσι οι επιφάνειες χωρίζονται σε υδρόφιλες και υδρόφοβες. Οι υδρόφιλες είναι οι επιφάνειες που τείνουν να απλώνουν πάνω τους το νερό όπως στη εικόνα 1,b ενώ οι υδρόφοβες σχηματίζουν σταγόνες στην επιφάνεια τους. (Εικόνα 1)



Εικόνα 1 Εικόνες συμπύκνωσης. (b) εικόνα συμπύκνωσης σε υδρόφιλη επιφάνεια

Υπάρχουν όμως και επιφάνειες στις οποίες οι τάσεις έλξης ή απώθησης του νερού είναι τόσο μεγάλες που οι ερευνητές χρειάστηκαν ένα καινούριο όνομα για τις περιγράψουν, αυτές είναι οι υπερυδρόφιλες και οι υπερυδρόβοβες επιφάνειες. Διασημότερο ίσως παράδειγμα υπερυδρόφοβης επιφάνειας είναι το φύλλο του λωτού (Εικόνα 2,a). Στο φύλλο αυτό καθώς οι σταγόνες συμπυκνώνονται πάνω του φαίνεται να δημιουργούν τέλειες σφαίρες που μάλιστα με ταχύτητα κυλούν αμέσως από την επιφάνεια, δίνοντας την εντύπωση καθώς παρατηρείς το φύλλο ότι δεν βρέχεται ποτέ.

Οι "μαγικές" ιδιότητες του φύλλου του λωτού (καθώς και άλλων φυτών με παρόμοιες ιδιότητες) είχαν παρατηρηθεί ήδη από τα αρχαία χρόνια. Παλαιότερη σωζόμενη αναφορά είναι στο Bhagavad Gita ένα ινδουιστικό βιβλίο που γράφτηκε περίπου το 200 π.Χ ή και παλιότερα. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός που κάνει μια επιφάνεια υπερυδρόφοβη ή υπερυδρόφιλη κατάφερε να εξηγηθεί μόλις το 1970 και αφού είχε πρώτα εφευρεθεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι ερευνητές τότε κατάφεραν να δουν ότι οι φαινομενικά λείες επιφάνειες των υπερυδρόφιλων και υπερυδρόφοβων επιφανειών ήταν, στην πραγματικότητα, τραχιές. Πάνω τους υπήρχαν σχηματισμένες δομές τόσο μικρών διαστάσεων που δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτές με γυμνό μάτι ή μεγεθυντικό φακό αφού ανήκουν στην νάνο και μικρο κλίμακα. Αυτές οι δομές που ονομάζουμε επιφανειακή τραχύτητα είναι που προσδίδουν σε μια υδρόφοβη επιφάνεια την υπερυδροφοβικότητα της και σε μια υδρόφιλη την υπερυδροφιλικότητα της. (Εικόνα 2,b)



Εικόνα 2 (a) συμπύκνωση στο φύλλο του λωτού (b) η επιφανειακή τραχύτητα στο φύλλο του λωτού

Γυρνώντας στο φαινόμενο της συμπύκνωσης στην καθημερινότητα μας γνωρίζουμε όλοι πολλές καταστάσεις όπου η παρουσία της μπορεί να γίνει από ενοχλητική εως επικίνδυνη. Οι καταστάσεις αυτές συμβαίνουν κυρίως όταν η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα σε διαφανείς επιφάνειες, όπως το ενοχλητικό θόλωμα των γυαλιών όταν εισερχόμαστε μετά από κρύο χώρο σε ζεστό ή το θόλωμα του παρμπρίζ του αυτοκινήτου καθώς οδηγούμε κάποιες κρύες μέρες. Οι σταγόνες που δημιουργούνται όταν είναι ακόμα μικροσκοπικές δημιουργούν μια θολότητα στην επιφάνεια ενώ και όταν καθώς περνάει η ώρα, μεγαλώνουν προκαλούν μεγάλη παραμόρφωση των ειδώλων που κοιτάμε μέσα από την επιφάνεια.



Εικόνα 3 Ενοχλητικές καθημερινές περιπτώσεις συμπύκνωσης

Για τη λύση αυτών των προβλημάτων και εμπνεόμενοι από τη φύση διάφοροι ερευνητές είχαν τη σύλληψη να κατασκευάσουν υπερυδροφίλες και υπερυδροφόβες διαφανείς επιφάνειες. Αν μια επιφάνεια προτρέπει πάνω της κάποια από αυτές τις ακραίες μορφές συμπύκνωσης, όπως οι σταγόνες που κυλούν αμέσως ή το νερό που απλώνεται τελείως ομοιόμορφα, θα μπορούσε να αντισταθεί στο θόλωμα της και να παραμείνει διαυγής. Οι επιφάνειες αυτές ονομάζονται αντιθαμβωτικές.

Στην παρούσα εργασία αρχικά κατασκευάσαμε υπερυδροφόβες επιφάνειες με διαφορετική τραχύτητα μεταξύ τους και μελετήσαμε την συμπύκνωση πάνω σε αυτές. Προσπαθήσαμε να εξηγήσουμε τον μηχανισμό που οι σταγόνες δημιουργούνται, μεγαλώνουν, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και κυλούν από την κάθε επιφάνεια καθώς και τις διαφορές στη συμπεριφορά των σταγόνων ανάμεσα στις επιφάνειες.

Στη συνέχεια κατασκευάσαμε νέες υπερυδροφόβες αλλά και υπερυδροφίλες διαφανείς επιφάνειες. Θέτοντας αυτές τις επιφάνειες σε συνθήκες έντονης υγρασίας και συγκρίνοντας τις μεταξύ τους αλλά και με κοινές επιφάνειες προσπαθήσαμε να βρούμε την επιφάνεια εκείνη που παρουσιάζει τα βέλτιστα αντιθαμβωτικά χαρακτηριστικά.

A. ΜΕΡΟΣ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

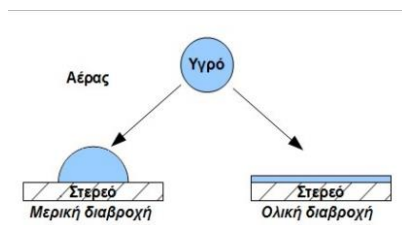
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Θεωρητική εισαγωγή

1.1 Διεπιφάνεια και διαβροχή

Διεπιφάνεια είναι η γεωμετρική επιφάνεια που διαχωρίζει δύο διαφορετικές φάσεις. Στην πραγματικότητα όμως, ο ορισμός της διεπιφάνειας είναι πιο πολύπλοκος και ο διαχωρισμός δύο ρευστών ή ενός ρευστού -στερεού σε επαφή εξαρτάται κυρίως από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις των μορίων του κάθε ρευστού και στερεού. Σε μακροσκοπική κλίμακα η διεπιφάνεια είναι μια μαθηματική επιφάνεια χωρίς πάχος. Θα μπορούσαμε να τη φανταστούμε σαν μια τεντωμένη μεμβράνη, στην οποία επιβάλλεται μια τάση, που αντιτίθεται στην παραμόρφωσή της. Η τάση αυτή λέγεται διεπιφανειακή τάση.

1.1.1 Διαβροχή

Διαβροχή ονομάζεται η ικανότητα ενός υγρού να διατηρεί επαφή με μια στερεή επιφάνεια και οφείλεται στις μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υγρού και του στερεού που έρχονται σε επαφή. Ανάλογα με την μορφή που θα πάρει το υγρό κατά την επαφή του με την επιφάνεια η διαβροχή χωρίζεται σε ολική και μερική ενώ ακραία περίπτωση της μερικής διαβροχής είναι η μη διαβροχή. Παίρνοντας σαν παράδειγμα μια σταγόνα, μερική διαβροχή χαρακτηρίζεται όταν ερχόμενη σε επαφή με την επιφάνεια αποκτά σχήμα τμήματος σφαίρας ενώ ολική διαβροχή όταν ερχόμενη σε επαφή με την επιφάνεια σχηματίζει ένα λεπτό φιλμ διαβρέχοντας όλη την επιφάνεια.



Εικόνα 4. Οι τύποι διαβροχής

Το είδος της διαβροχής, ουσιαστικά δηλαδή το σχήμα που θα πάρει μία σταγόνα όταν ισορροπεί σε μια οριζόντια στερεή επιφάνεια, εξαρτάται από τη φύση της στερεής επιφάνειας και συγκεκριμένα αν είναι υλικό υψηλής ή χαμηλής ενέργειας, από την τραχύτητα της επιφάνειας του στερεού, από την φύση του υγρού καθώς και από το τρίτο μέσο που περιβάλλει τη σταγόνα και μπορεί να είναι αέρας ή υγρό. Για παράδειγμα ένα υγρό σχηματίζει λεπτό υμένιο όταν βρίσκεται σε επαφή με ένα στερεό υπόστρωμα αν ευνοείται η μείωση της ενέργειας του συστήματος από την παρουσία του υγρού φιλμ.

Για την ποσοτικοποίηση της διαβροχής εισάγεται ο όρος της γωνίας επαφής και υστέρησης ενώ για την εξήγηση της εμφάνισης των διαφορετικών καταστάσεων διαβροχής εισήχθησαν τα μοντέλα

Wenzel, Cassie-Baxter και Marmur για να επεκτείνουν το μοντέλο Young που περιγράφει την διαβροχή σε ιδανικές επιφάνειες ομογενείς και χωρίς τραχύτητα.

Μοντέλο Young

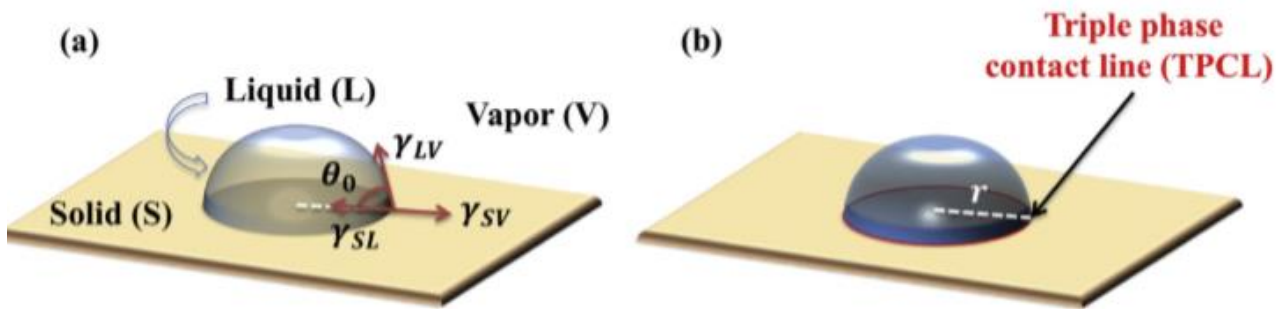
Στις αρχές του 1800 ο Young εισήγαγε την στατική γωνία επαφής για να περιγράψει ακριβώς μια σταγόνα που στέκεται πάνω σε μια λεία ομοιογενή επιφάνεια¹. Όταν η σταγόνα έρχεται σε επαφή με το στερεό σχηματίζονται 3 διεπιφάνειες, οι στερεού/υγρού, υγρού/αέρα και στερεού/αέρα με αντίστοιχες διεπιφανειακές τάσεις οι οποίες ισορροπούν ώστε να επιτύχουν μια κατάσταση ελαχίστης ενέργειας Εικόνα 5,α. Στο τριφασικό αυτό σημείο επαφής όπου συνυπάρχουν οι παραπάνω διεπιφανειακές τάσεις ορίζεται μια γωνία επαφής όπου ο Young ονόμασε στατική γωνία επαφής και περιέγραψε με την εξίσωση:

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Όπου γ_{LV} , γ_{SL} και γ_{SV} οι διεπιφανειακές τάσεις στερεού/αέρα στερεού/υγρού και υγρού/αέρα αντίστοιχα και θ_0 η στατική γωνία επαφής. Από την παραπάνω εξίσωση του Young προκύπτει πως η στατική γωνία είναι ανεξάρτητη του μεγέθους της σταγόνας, κάτι όμως που από πολλές ερευνητικές εργασίες δεν επιβεβαιώνεται. Έτσι ο Neuman και Borunka πρότειναν την τροποποίηση² της εξίσωσης του Young ως

$$\cos\theta_{NB} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} - \frac{\Gamma}{\gamma_{LV}^r}$$

Όπου Γ είναι η τριφασική γραμμική τάση του κύκλου επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια και r είναι η ακτίνα της σταγόνας όπως φαίνεται στην Εικόνα 5,β. Παρά την τροποποίηση των Neuman και Borunka η εξίσωση του Young και η στατική γωνία δεν αντανakλά επαρκώς την πολυπλοκότητα των φαινομένων διαβροχής και αδυνατεί να εξηγήσει την εμφάνιση υπερυδροφιλότητας και υπερυδροφοβικότητας, καθώς εφαρμόζεται αυστηρά στις στερεές επιφάνειες που είναι ομαλές, χημικώς και ατομικώς ομοιογενείς, μη παραμορφωμένες, καθώς και σε εκείνες που δεν διαλύονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων με το υγρό. Αναμφισβήτητα, δεν υπάρχει τέτοια ιδανική επιφάνεια στην πραγματική ζωή. Πράγματι, όταν μια σταγόνα έρχεται σε επαφή με μια τραχιά και χημικά ετερογενή επιφάνεια, πολλαπλές θέσεις ισορροπίας του TPCL μεταφράζονται σε ένα ευρύ φάσμα τιμών γωνίας επαφής. Για αυτές τις επιφάνειες, η συμπεριφορά διαβροχής χαρακτηρίζεται καλύτερα από μια γωνία επαφής που μετράται σε μακροσκοπική κλίμακα, γνωστή ως «φαινομενική γωνία επαφής»³. Για να φανεί η επίδραση της τραχύτητας της επιφάνειας στη γωνία επαφής, δύο θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν τη συμπεριφορά διαβροχής των τραχιών επιφανειών προτάθηκαν από τους Wenzel και Cassie και Baxter στο πρώτο μισό του δέκατου ένατου αιώνα, ενώ μια ενδιάμεση μεταξύ τους κατάσταση προτάθηκε από τον Marmur το 2003⁴.



Εικόνα 5 (α) οι 3 διεπιφάνειες και οι αντίστοιχες διεπιφανειακές τάσεις γ_{LV} , γ_{SL} και γ_{SV} (β) το τριπλό σημείο επαφής Γ

Μοντέλο Wenzel

Ο Robert N. Wenzel το 1936⁵ πρότεινε ένα νέο μοντέλο βασισμένο στην επίδραση που έχει η τραχύτητα μιας επιφάνειας στην διαβροχή της (εικόνα 5α). Αυτό το μοντέλο περιγράφει την προκύπτουσα γωνία επαφής όταν η σταγόνα νερού εισχωρεί και ακολουθεί την τοπογραφία, δηλαδή τις κορυφές και τις κοιλάδες, και έτσι διαβρέχει πλήρως ολόκληρη την επιφάνεια.

Ως εκ τούτου, η γωνία επαφής όπως την όρισε ο Young τροποποιείται αφού το επιφανειακό εμβαδόν μια τραχιάς επιφάνειας είναι μεγαλύτερο από το επιφανειακό μια λείας. Η νέα σχέση είναι:

$$\cos\theta_w = R \cos\theta_0$$

όπου θ_w είναι η μετρηθείσα γωνία, δηλαδή η φαινόμενη γωνία επαφής ενός σταγονιδίου υγρού σε μια τραχιά επιφάνεια και θ_0 είναι η γωνία επαφής ισορροπίας στην λεία επιφάνεια, όπως περιγράφεται από την εξίσωση του Young και R μία αδιάστατη παράμετρος γνωστή ως "συντελεστής τραχύτητας" που ορίζεται ως η αναλογία μεταξύ της πραγματικής επιφάνειας που έρχεται σε επαφή με τη σταγόνα υγρού και της προβολής της σε μια επίπεδη επιφάνεια (ισοδύναμη με μια λεία επιφάνεια). Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένα τραχύ υλικό έχει μεγαλύτερο επιφανειακό εμβαδόν από ένα λείο υλικό, ο συντελεστής τραχύτητας είναι πάντα μεγαλύτερος από ένα.

Μπορούμε συνεπώς να συμπεράνουμε από την εξίσωση του Wenzel ότι η αύξηση του συντελεστή τραχύτητας μειώνει την φαινόμενη γωνία επαφής θ_w όταν $\theta_0 < 90^\circ$ και αυξάνει την θ_w όταν $\theta_0 > 90^\circ$. Αυτό υποδεικνύει ότι η παράμετρος R υπογραμμίζει την τάση μίας στερεάς επιφάνειας να είναι είτε υδροαπωθητική (μερικής διαβροχής) είτε πλήρους διαβροχής. Το όριο μεταξύ των δυο αυτών αντίθετων καταστάσεων δίνεται για $\cos\theta_0 = \pm \frac{1}{R}$ ⁶.

Μοντέλο Cassie-Baxter

Υπό ορισμένες συνθήκες, μπορεί να είναι θερμοδυναμικώς μη προτιμώμενο για μια σταγόνα για να υπακούσει στις υποθέσεις του Wenzel και να εισχωρήσει στην τοπογραφία αλλά αντί αυτού να

επικαθίσει στις κορυφές της ύφανσης⁷. Στην κατάσταση αυτή που περιγράφεται από το μοντέλο των Cassie και Baxter η σταγόνα βρίσκεται στην κορυφή της τοπογραφίας ενώ κάτω από την σταγόνα υπάρχουν οι κολώνες της τοπογραφίας και εγκλωβισμένες κοιλότητες αέρα⁸⁹. (Εικόνα 6, c. Η παρατηρούμενη γωνία επαφής σε αυτήν την περίπτωση σύμφωνα με την εξίσωση Cassie-Baxter είναι¹⁰:

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL} (1 + \cos\theta_o) - 1$$

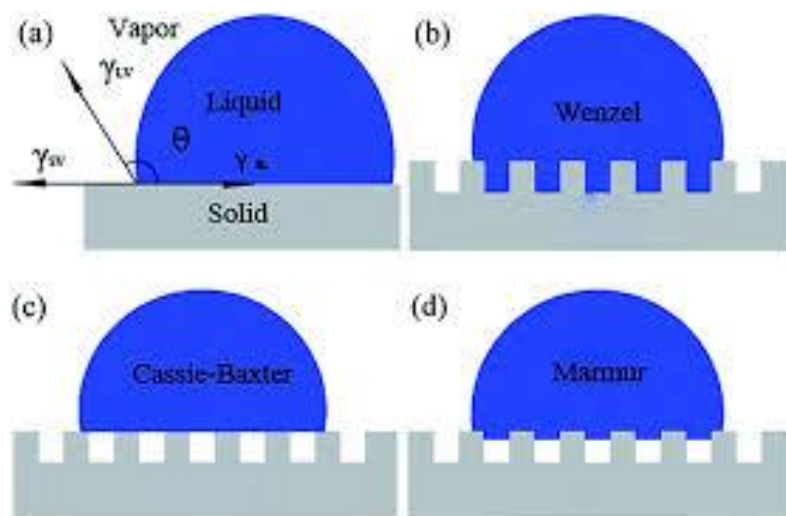
όπου f_{SL} το ποσοστό της διαβρεχόμενης επιφάνειας από τα υγρά. Οι τιμές του f_{SL} κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1 όπου για $f_{SL} = 0$ η παρατηρούμενη γωνία είναι $\theta_{CB}=180^\circ$ οδηγεί στην κατάσταση της μη διαβροχής ενώ όταν $f_{SL}=1$ η επιφάνεια διαβρέχεται πλήρως κατά τον τρόπο περιγραφής του μοντέλου Young.

Μοντέλο Marmur

Ο Marmur πρότεινε ένα μεταβατικό μοντέλο¹¹ ανάμεσα στις καταστάσεις Wenzel και Cassie-Baxter. Σύμφωνα με αυτό η σταγόνα εν μέρει κατακάθεται στην κορυφή της τοπογραφίας εγκλωβίζοντας από κάτω κοιλότητες αέρα και εν μέρει εισχωρεί και διαβρέχει μέρος της τοπογραφίας. Η εξίσωση που περιγράφει την φαινόμενη γωνία επαφής του μοντέλου Marmur είναι:

$$\cos\theta_M = f_{SL} (1 + R_M \cos\theta_o) - 1$$

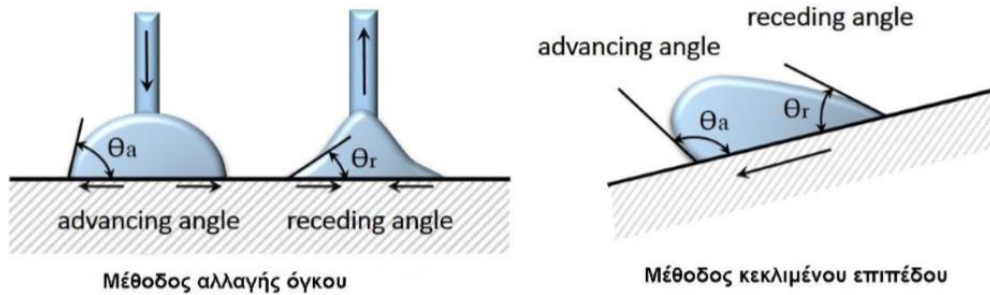
όπου R_M ο συντελεστής διαβρεχόμενης τραχύτητας. Όταν $f_{SL}=1$ και $R_M = R$ η εξίσωση Marmur μετατρέπεται στην εξίσωση του Wenzel. Αν επιπλέον και $R=1$ μεταβαίνουμε στην εξίσωση του Young.



Εικόνα 6 (a) γωνία επαφής (b) μοντέλο Wenzel (c) μοντέλο Cassie-Baxter (d) μοντέλο Marmur

Ανεξάρτητα από το αν η διαβροχή μιας επιφάνειας περιγράφεται από το μοντέλο Wenzel, Cassie-Baxter ή Marmur, η εκτίμηση της φαινόμενης γωνίας επαφής επιτυγχάνεται μόνο σε σταγόνα που ισορροπεί σε οριζόντια επιφάνεια. Εξαιτίας των παραπάνω περιορισμών η γωνία επαφής δεν λαμβάνει μια σταθερή τιμή αλλά κυμαίνεται μεταξύ μιας ελάχιστης και μέγιστης τιμής. Η ελάχιστη τιμή που μετράται αναφέρεται ως γωνία υποχώρησης ή μειούμενη γωνία (receding contact angle) και συμβολίζεται θ_{red} , ενώ η μέγιστη τιμή ως γωνία προώθησης ή αυξανόμενη γωνία (advancing contact angle) και συμβολίζεται θ_{adv} . Η διαφορά $\Delta\theta$ των δυο αυτών γωνιών προώθησης και υποχώρησης ονομάζεται γωνία υστέρησης (σε συντομία CAH), $\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{red}$. 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. Οι μέθοδοι για να μετρηθεί η γωνία υστέρησης είναι η μέθοδος αλλαγής όγκου και η μέθοδος κεκλιμένου επιπέδου. Η πρώτη μέθοδος, αλλαγής όγκου, εφαρμόζεται όταν μετράμε την γωνία υστέρησης σε οριζόντια επιφάνεια όπου αυξάνουμε και έπειτα μειώνουμε τον όγκο της σταγόνας μετρώντας την γωνία προώθησης και υποχώρησης αντίστοιχα ακριβώς πριν η τριπλή γραμμή επαφής (TPCL) μετακινηθεί μπρος ή πίσω. Η δεύτερη μέθοδος του κεκλιμένου επιπέδου εφαρμόζεται όταν η επιφάνεια είναι σε μη οριζόντια θέση. Σε αυτήν την περίπτωση παρομοίως μετράμε την γωνία προώθησης και υποχώρησης ακριβώς πριν η σταγόνα ξεκινήσει να γλιστρά προς τα κάτω. Σε όλες τις παραπάνω μετρήσεις γωνία προώθησης είναι η μεγαλύτερη εκ των δυο γωνιών ενώ γωνία υποχώρησης η μικρότερη.

Όταν η διαβροχή της επιφάνειας διέπεται από την κατάσταση Wenzel, λόγω της ισχυρής εισχώρησης της σταγόνας νερού στην τοπογραφία, η πραγματική διεπιφάνεια σταγόνας/στερεού είναι μεγαλύτερη από την προβαλλόμενη περιοχή της σταγόνας στο οριζόντιο επίπεδο. Συνεπώς, η σταγόνα νερού χαρακτηρίζεται από αυξημένη υστέρηση γωνίας υστέρησης επαφής και υψηλή προσκόλληση στην επιφάνεια, πράγμα που εξηγεί γιατί, στην κατάσταση Wenzel, το σταγονίδιο συνήθως κολλάει στην επιφάνεια και έτσι απαιτείται μεγάλη γωνία κλίσης για να το γλιστρήσει προς τα κάτω. Αντιθέτως, όταν η συμπεριφορά διαβροχής της στερεής επιφάνειας περιγράφεται από το μοντέλο Cassie-Baxter, η πραγματική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με την σταγόνα υγρού είναι μικρή, σε σύγκριση με την προβαλλόμενη περιοχή της σταγόνας στο οριζόντιο επίπεδο. Ως αποτέλεσμα, η διαφορά μεταξύ των γωνιών επαφής προώθησης και υποχώρησης είναι πολύ μικρή λόγω της χαμηλής πρόσφυσης μεταξύ των σταγόνων νερού και της στερεάς επιφάνειας. Για το λόγο αυτό, η κατάσταση Cassie-Baxter χαρακτηρίζεται από μια χαμηλότερη υστέρηση γωνίας επαφής που έχει ως αποτέλεσμα την εύκολη ολίσθηση, δηλαδή μια μικρή γωνία κλίσης που απαιτείται για την ροή του σταγονιδίου.



Εικόνα 7 Τρόποι μέτρησης γωνιών προώθησης και υποχώρησης

1.1.2 Υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες

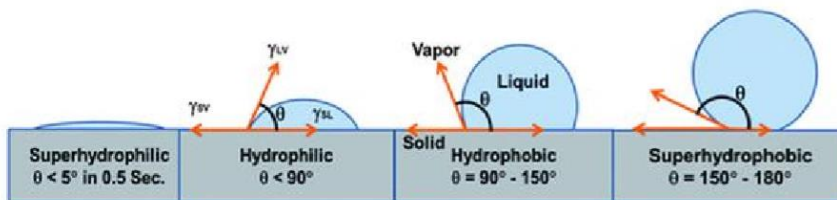
Σε γενικές γραμμές, μια υδρόφιλη επιφάνεια έλκει το νερό και περιγράφεται συνήθως καλά από το μοντέλο Wenzel, ενώ μια υδρόφοβη επιφάνεια τείνει να απωθεί το νερό και είναι πιο κοντά στην κατάσταση Cassie-Baxter. Δυστυχώς, αυτή η περιγραφή είναι πολύ απλουστευμένη για να επεξηγήσει τις καταστάσεις της πλήρους και καθόλου διαβροχής των επιφανειών. Έτσι εισήχθησαν οι όροι τις υπερυδροφιλικότητας και υπερυδροφοβικότητας για να περιγράψουν ακριβέστερα τις ακραίες καταστάσεις διαβροχής.

Με τον όρο της υπερυδροφοβικότητας τυπικά περιγράφουμε επιφάνειες με γωνία επαφής μεγαλύτερη των 150° μοιρών και πολύ μικρή γωνία υστέρησης (CAH), μικρότερη των 10° . Σε τέτοιες επιφάνειες εάν εφαρμόσουμε μια πολύ μικρή κλίση οι σταγόνες αμέσως κυλούν και φεύγουν από την επιφάνεια. Η συμπεριφορά αυτή των σταγόνων όταν έρχονται σε επαφή με ορισμένες επιφάνειες είχε ήδη παρατηρηθεί από παλιότερα, κυρίως στα φύλλα του λωτού δίνοντας στην υπερυδροφοβικότητα το διάσημο όνομα το «φαινόμενο του φύλλου του λωτού» (lotus leaf effect). Το φαινόμενο αυτό κατάφεραν να εξηγήσουν μόλις στις αρχές του 1970 όταν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κατέστη δυνατόν να παρατηρηθεί η τοπογραφία των φύλλων του λωτού. Έτσι βρέθηκε πως τα στοιχεία που προσδίδουν την υπερυδροφοβικότητα μιας επιφάνειας είναι ο συνδυασμός κατάλληλης τοπογραφίας σε επιφάνεια υλικού χαμηλής ενέργειας.

Με τον όρο υπερυδροφιλικότητα αναφερόμαστε σε επιφάνειες στις οποίες το νερό σχηματίζει μηδενική ή σχεδόν μηδενική γωνία επαφής και πάντως μικρότερη των 10° μοιρών με την επιφάνεια. Οι υπερυδρόφιλες επιφάνειες είναι επιφάνειες με μικρο ή/και νάνο- τραχύτητα πάνω στις οποίες το νερό απλώνεται εντελώς. Οι επιφάνειες αυτές σύμφωνα με το μοντέλο Wenzel έχουν συντελεστή τραχύτητας R μεγαλύτερο του 1. Κατά συνέπεια, οι υπερυδρόφιλες επιφάνειες μπορούν να κατασκευαστούν με τη δημιουργία κατάλληλης τραχύτητας σε εγγενώς υδρόφιλα υλικά.

Με βάση τα παραπάνω οι επιφάνειες ανάλογα με τον τύπο διαβροχής τους μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες χρησιμοποιώντας ως κριτήριο την γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια. Για γωνίες επαφής θ όπου $0^\circ < \theta < 10^\circ$ και $150^\circ < \theta < 180^\circ$ οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται ως υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες αντίστοιχα, ενώ για γωνίες επαφής στην

περιοχή $10^\circ < \theta < 90^\circ$ και $90^\circ < \theta < 150^\circ$ χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλες και υδρόφοβες αντιστοίχως. (Εικόνα 8)

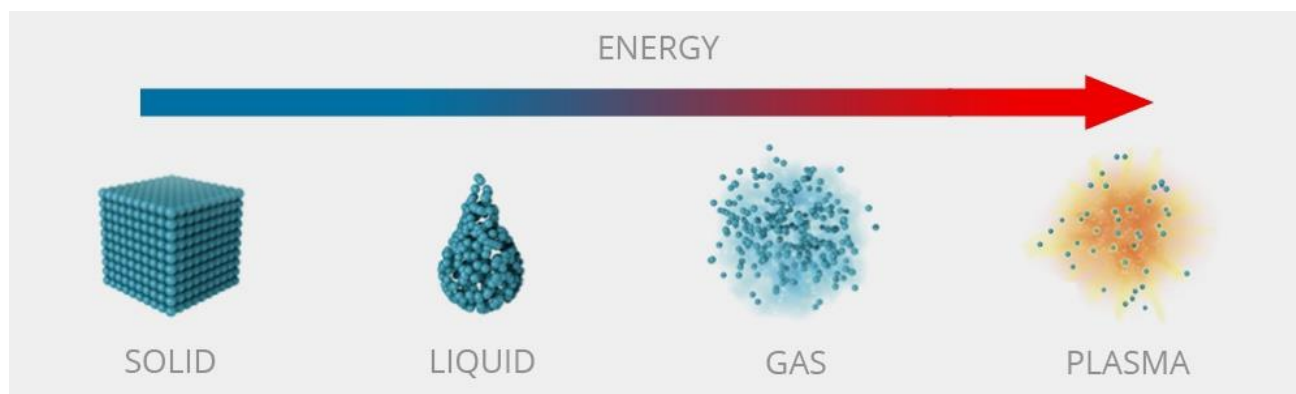


Εικόνα 8 κατηγοριοποίηση επιφανειών σύμφωνα με τη γωνία επαφής

1.2 Εγχάραξη με πλάσμα- μικρο και νανο ύφανση επιφανειών

1.2.1 Πλάσμα

Το πλάσμα ή αλλιώς η τέταρτη κατάσταση της ύλης δανείστηκε το όνομα του από την αρχαία ελληνική λέξη πλάσμα που σημαίνει 'χυτεύσιμη ύλη' και ονομάστηκε έτσι από τον Αμερικανό χημικό Irving Langmuir περί το 1928. Στις ευρέως γνωστές καταστάσεις της ύλης (στερεό υγρό αέριο) μπορούμε να μεταβούμε από την τη μια κατάσταση στην άλλη προσδίδοντας θερμότητα. Έτσι για παράδειγμα το νερό όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 100°C αρχίζει να μεταβαίνει από την υγρή φάση στην αέρια. Με ανάλογο τρόπο αν σε ένα ουδέτερο αέριο συνεχίζουμε να προσδίδουμε θερμότητα τελικά θα μεταβεί από την αέρια κατάσταση σε πλάσμα, δηλαδή την τέταρτη κατάσταση της ύλης. Από φυσικής σκοπιάς αυτό που συμβαίνει στο αέριο είναι ότι θερμαίνεται τόσο που κάποια από τα άτομα του απογυμνώνονται από ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας. Έτσι τελικά το πλάσμα είναι ένα μείγμα από θετικά ιόντα μέσα σε μια θάλασσα ελεύθερων ηλεκτρονίων ενώ συγχρόνως η κύρια μάζα του παραμένει ηλεκτρικώς ουδέτερη. Η βασική του διαφορά με το αέριο είναι ότι λόγω των ελεύθερων ηλεκτρονίων το πλάσμα είναι ηλεκτρικά αγώγιμο, γεγονός που του επιτρέπει τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου και την αλληλεπίδρασή του με άλλα ηλεκτρομαγνητικά πεδία.



Εικόνα 9. Οι τέσσερις καταστάσεις της ύλης

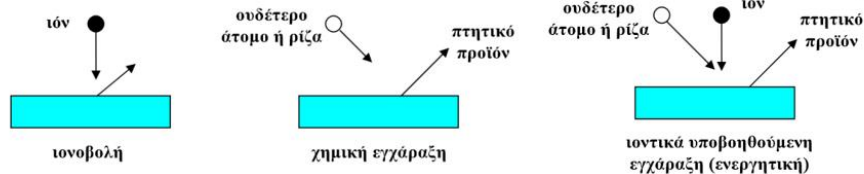
1.2.2 Τεχνολογία πλάσματος

Μία από τις μεθόδους τεχνητής παρασκευής πλάσματος είναι με την εφαρμογή υψηλής τάσης, συνήθως στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF Power), μέσα σε ένα αέριο που βρίσκεται σε θάλαμο υπό κενό, με ηλεκτρική εκκένωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μέσα στο θάλαμο ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μείγμα από ηλεκτρόνια, ιόντα, φωτόνια, προϊόντα επανασύνδεσης και ουδέτερα σωματίδια (ελεύθερες ρίζες, άτομα) με την ταυτόχρονη εκπομπή φωτός. Τα ηλεκτρόνια με την κινητική ενέργεια που αποκτούν και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι αρκετά ελαφρά, συγκρούονται συνεχώς με άλλα άτομα ή μόρια και αποκτούν μια υψηλή μέση ενέργεια πολλών eV. Λόγω της μεγάλης κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, όλες οι επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το περιβάλλον του πλάσματος (τοιχώματα, δείγματα) φορτίζονται αρνητικά με αποτέλεσμα τα θετικά ιόντα να επιταχύνονται και να πέφτουν κάθετα σε αυτές. Ενώ τα αρνητικά ιόντα τα οποία βρίσκονται σε μία πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία και διαχέονται πιο δύσκολα είναι γενικά ανίκανα να διαφύγουν το πλάσμα. Οι ρίζες που σχηματίζονται μέσα στο πλάσμα αντιδρούν με την επιφάνεια του στρώματος με χημικό τρόπο ενώ τα ιόντα επιδρούν με μηχανικό τρόπο, μέσω της ιοντοβολής. Η οπτική εκπομπή που παρατηρείται μέσα σε ένα πλάσμα είναι αποτέλεσμα των διεγερμένων ατόμων και μορίων που σχηματίζονται στο πλάσμα καθώς χάνουν την επιπλέον ενέργειά τους. Το μήκος κύματος της εκπομπής του φωτός είναι ικανό να σπάει και τους χημικούς δεσμούς και μπορεί να είναι χρήσιμο στην τροποποίηση κατά την επεξεργασία πολυμερικών υλικών. Οι διεργασίες που γίνονται με τεχνολογία πλάσματος χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: 1) Την εγχάραξη, κατά την οποία γίνεται αφαίρεση υλικού από το δείγμα μέσω αντιδράσεων με ενεργά είδη που οδηγούν στη δημιουργία πτητικών προϊόντων, 2) την εναπόθεση όπου γίνεται προσθήκη υλικών στην επιφάνεια του δείγματος υπό τη μορφή λεπτών υμενίων, και 3) την τροποποίηση μιας επιφάνειας που εκτίθεται στο πλάσμα με χημική προσθήκη λειτουργικών ομάδων.

1.2.3 Εγχάραξη με πλάσμα

Μία επιφάνεια σε επαφή με πλάσμα εκτίθεται σε ροές ουδετέρων ατόμων, μορίων, ιόντων, ηλεκτρονίων, και φωτονίων και υφίσταται κάποια τροποποίηση. Οι βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη είναι η μηχανική αφαίρεση του υλικού από τα ιόντα του πλάσματος που ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering), η χημική εγχάραξη (chemical etching) και η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από τα ιόντα (ion enhanced chemical etching). Η βασική διαφορά της ιοντοβολής με τη χημική και τη χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από ιόντα είναι ότι στην περίπτωση της ιοντοβολής (ή αλλιώς sputtering) έχουμε μηχανική αφαίρεση του υλικού, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το υλικό μετατρέπεται πρώτα σε μια πτητική χημική ένωση που απομακρύνεται από την επιφάνεια. Το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος της εγχάραξης είναι η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται συναρτήσει του χρόνου που πραγματοποιείται η εγχάραξη και ονομάζεται ρυθμός εγχάραξης. Όταν δύο υλικά εγχάρασσονται με διαφορετικούς ρυθμούς τότε ο λόγος των δύο ρυθμών ονομάζεται εκλεκτικότητα. Η χημική εγχάραξη μπορεί να παρουσιάσει μεγάλη εκλεκτικότητα καθώς εξαρτάται από τις διαφορές στους δεσμούς και στη χημική συνοχή των διαφορετικών υλικών. Αντίθετα η εκλεκτικότητα με την ιοντοβολή είναι πολύ μικρή γιατί η εγχάραξη στην περίπτωση αυτή δεν εξαρτάται από τη χημική φύση του υλικού. Η εγχάραξη περιορίζεται στο ανώτατο στρώμα της επιφάνειας του υλικού και σπάνια σε μεγαλύτερο βάθος. Επομένως, η τροποποίηση είναι επιφανειακή και το υλικό διατηρεί τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες στον

κύριο όγκο του. Η αλλαγή στην ιοντική ενέργεια τείνει να αλλάξει τη διαδικασία με την οποία αφαιρείται ένα υλικό. Για παράδειγμα σε υψηλότερες πιέσεις η χημική εγχάραξη από ρίζες υπερσχύει όταν η χημεία είναι κατάλληλη. Αντίθετα, σε χαμηλότερη πίεση η πυκνότητα των αντιδρώντων ουδετέρων ειδών που βρίσκονται στην αέρια φάση μειώνεται, η ιοντική ενέργεια αυξάνει, και οι μηχανισμοί επιφανειακής αλλοίωσης προκαλούμενοι από την ενέργεια είναι πιο σημαντικοί. Επομένως, σε πολύ υψηλή ιοντική ενέργεια και χαμηλή πίεση αντίστοιχα κυριαρχεί η φυσική ιονοβολή.



Εικόνα 10. Οι βασικοί μηχανισμοί εγχάραξης με πλάσμα

1.2.4 Τροποποίηση επιφανειών με πλάσμα

Η τροποποίηση ενός δείγματος με πλάσμα διαφοροποιείται από την εγχάραξη ως προς το ότι δεν μειώνει ούτε αυξάνει τη μάζα του υποστρώματος, αλλά στοχεύει σε μια επιφανειακή χημική ή φυσική, είτε ταυτόχρονη κατεργασία, βάθους της τάξης ορισμένων νανομέτρων. Με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατή η αλλαγή των επιφανειακών ιδιοτήτων μιας επιφάνειας και η δημιουργία τοπογραφίας προς απόκτηση για παράδειγμα, ελεγχόμενων ιδιοτήτων διαβροχής. Άλλες εφαρμογές αφορούν την οξείδωση επιφανειών, την ενσωμάτωση πολικών ομάδων σε πολυμερή, τον καθαρισμό από μολυσματικούς παράγοντες, την πρόσδεση βιομορίων και τη δημιουργία συνάφειας με επιλεκτικά υλικά. Το μεγάλο εύρος εφαρμογών της συγκεκριμένης διεργασίας, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα χρήσης μεγάλης ποικιλίας αερίων, ευγενών ή μη (O_2 , N_2 , NH_3 , N_2/H_2 , Ar, He) σε χαμηλές θερμοκρασίες και την αποφυγή υγρών διαλυτών, έχει ενισχύσει σημαντικά την επιλογή της ως τεχνική επιφανειακής φυσικής ή/και χημικής κατεργασίας. Από το πανόραμα των διαθέσιμων τεχνολογιών για τη δημιουργία νανοϋφανσης στην επιφάνεια των υλικών, η χρήση τεχνολογίας πλάσματος (plasma nanotexturing) αναδεικνύεται για την οικονομία χρόνου, την ακρίβεια και ευχέρεια ελέγχου κατά την εφαρμογή της, καθώς και τη σχετική απλότητα στο χειρισμό της

1.2.5 Μικρο-νανο ύφανση

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 εγχάρασσόμενα και κάποια να καθυστερούν με αποτέλεσμα η επιφάνεια να εκτραχύνεται καθώς το μέτωπο εγχάραξης παύει να είναι επίπεδο. Η επιφάνεια

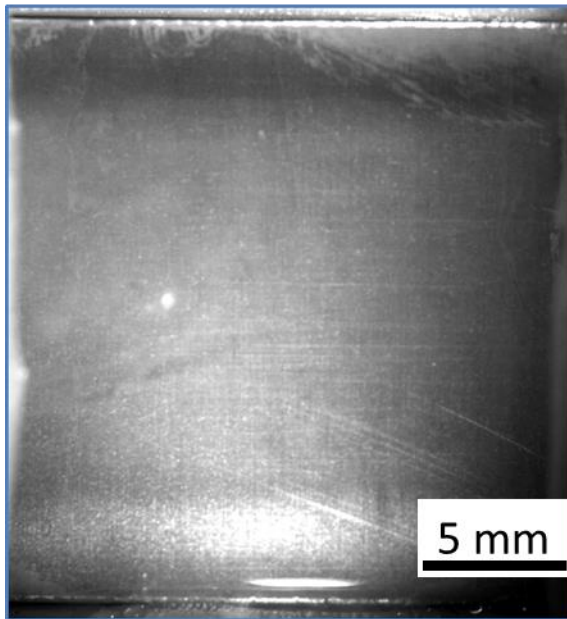
αποκτά τραχεία υφή στην μικρο και νάνο κλίμακα. Η ερευνητική ομάδα του Δημόκριτου έχει ονομάσει το φαινόμενο αυτό μικρο-νάνο ύφανση της επιφάνειας και αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία.

1.3 Συμπύκνωση σε επιφάνεια

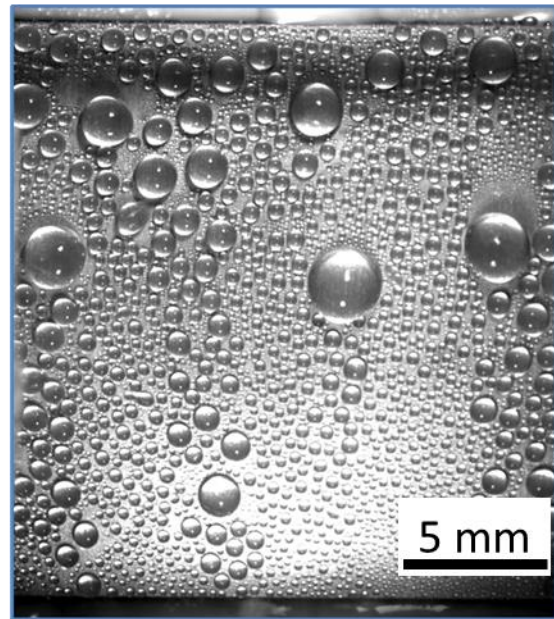
1.3.1 Τα είδη συμπύκνωσης

Συμπύκνωση είναι η διεργασία μετατροπής ενός αερίου σε υγρό, αποτελεί δηλαδή μια από τις αλλαγές φάσεων της φυσικής μορφής της ύλης. Η συμπύκνωση συμβαίνει όταν ατμός έλθει σε επαφή με μια επιφάνεια που έχει θερμοκρασία μικρότερη εκείνης της θερμοκρασίας κορεσμού του ατμού (θερμοκρασία δρόσου). Από φυσικής σκοπιάς, αυτό που συμβαίνει είναι ότι καθώς ψύχεται το αέριο τα σωματίδια που το συγκροτούν αρχίζουν να ταλαντώνονται πολύ επιβραδυντικά. Έτσι σιγά σιγά ισχυροποιούνται οι μεταξύ τους ελκτικές δυνάμεις με αποτέλεσμα το αέριο να συμπυκνώνεται σε υγρό. Ο τρόπος με την οποία ένα αέριο μπορεί να συμπυκνωθεί σε μια επιφάνεια είναι δυο τύπων, είτε με συμπύκνωση σε σταγόνες (dropwise condensation) είτε ως συμπύκνωση σε φιλμ ή υμένα (filmwise condensation)(Εικόνα 11, Εικόνα 12). Στη συμπύκνωση σε σταγόνες η επιφάνεια καλύπτεται από σταγονίδια διαφορετικών μεγεθών και δεν διαβρέχεται πλήρως με συμπύκνωμα. Πολλά φυσικά φαινόμενα, για παράδειγμα η συμπύκνωση στα φύλλα του λωτού και τα πτερύγια πεταλούδας, δείχνουν τη μορφή αυτού του τύπου συμπύκνωσης. Στην δεύτερη μορφή συμπύκνωσης, συμπύκνωση σε υμένα, όπως περιγράφει και το όνομα η επιφάνεια καλύπτεται από ένα φιλμ υγρού, το πάχος του οποίου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Τα περισσότερα υλικά ευνοούν την συμπύκνωση σε φιλμ αλλά ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η συμπύκνωση σε μεταλλικές επιφάνειες. Ο τρόπος που θα γίνει η συμπύκνωση σε μια επιφάνεια έχει να κάνει με την επιφάνεια και συγκεκριμένα το είδος της διαβροχής που ευνοεί. Σε γενικές γραμμές σε επιφάνειες στις οποίες η διαβροχή είναι μερική έως καθόλου δηλαδή σε υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες η συμπύκνωση γίνεται σε μορφή σταγόνων ενώ σε υδρόφιλες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες το υγρό συμπυκνώνεται σε μορφή φιλμ.

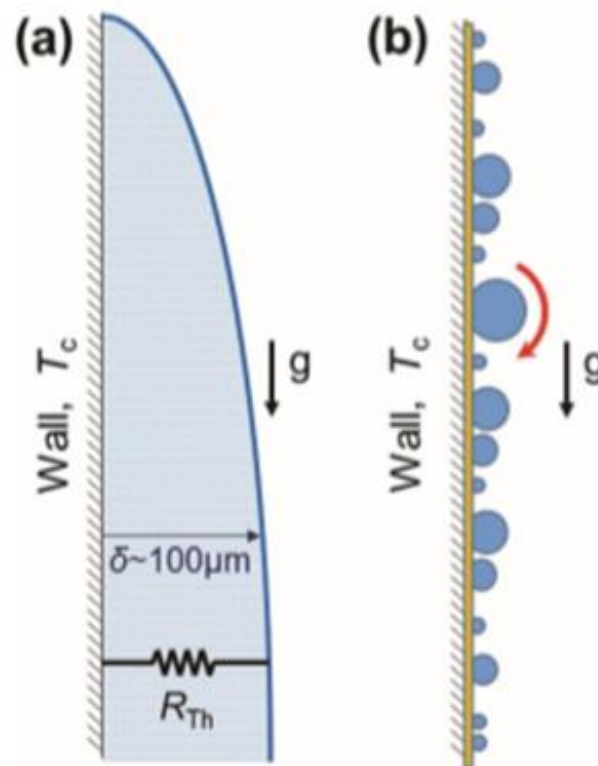
Filmwise condensation



Dropwise condensation



Εικόνα 11. Οι δύο μορφές συμπύκνωσης



Εικόνα 12. (a) συμπύκνωση τύπου φιλμ σε πλαϊνή όψη (b) συμπύκνωση τύπου σταγόνας σε πλαϊνή όψη

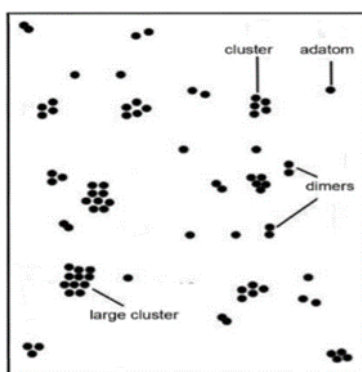
1.3.2 Συμπύκνωση σε φιλμ

Η συμπύκνωση σε φιλμ ή υμένιο (filmwise condensation) είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος συμπύκνωσης που συναντάται σε μια επιφάνεια αν είναι μη ρυπασμένη καθώς οι ρύποι μπορούν να οδηγήσουν σε συμπύκνωση σε σταγόνες. Σε αυτού του τύπου συμπύκνωσης το υγρό σχηματίζει ένα φιλμ πάνω από την επιφάνεια το οποίο αυξάνεται σε πάχος όσο η συμπύκνωση συνεχίζεται. Όταν η επιφάνεια βρίσκεται σε κάθετη θέση όπως στην Εικόνα 12 (α) φιλμ λόγω των δυνάμεων στην ταχύτητα κατέρχεται και αποκτά μεγαλύτερο πάχος στα χαμηλότερα σημεία. Ήδη από το 1916 ο Nusselt υπολόγισε το πάχος του φιλμ καθ' ύψος μιας κάθετης επιφάνειας. Το πάχος αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η διαφορά θερμοκρασία αερίου-υποστρώματος, το είδος του αερίου και της επιφάνειας και άλλα. Στην πραγματικότητα πάνω από το φιλμ υγρού που έχει συμπυκνωθεί δημιουργείται κι ένα δεύτερο φιλμ στο οποίο υγρό και αέριο συνυπάρχουν σε μια μετασταθή κατάσταση. Το φιλμ συμπύκνωσης που δημιουργείται σε κάποιες περιπτώσεις είναι ομογενές ενώ σε άλλες το πάχος του μπορεί να διαφοροποιείται πάνω στην επιφάνεια. Τέλος καθώς το πάχος του φιλμ αυξάνεται στην επιφάνεια του δημιουργείται κυματισμός.

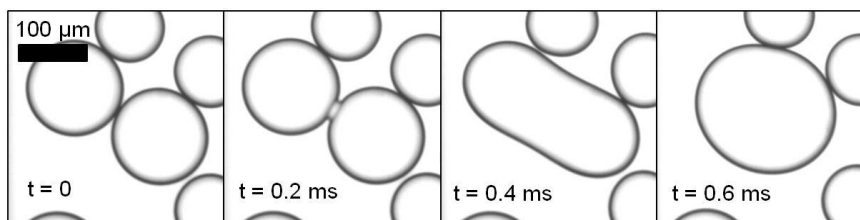
1.3.3 Συμπύκνωση σε σταγόνες

Η συμπύκνωση σε σταγόνες μπορεί να επιτευχθεί σε επιφάνειες μικρο-νανοδομημένες ή χημικά τροποποιημένες με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και επιθυμητή διαβρεξιμότητα. Στη συμπύκνωση σε σταγόνες, ένας τυπικός κύκλος της εξέλιξης των σταγονιδίων αποτελείται συνήθως από το σχηματισμό, την ανάπτυξη, την συγχώνευση και την αναχώρηση της σταγόνας. Η κατανομή και η ανάπτυξη των σταγονιδίων που παρατηρούνται στις κλίμακες μεγέθους από μικρόμετρα, χιλιοστά μέχρι και εκατοστά έχει διερευνηθεί εκτενώς¹² ωστόσο, ο σχηματισμός των αρχικών σταγονιδίων μεγέθους νανομέτρων, δεν έχει ακόμη κατανοηθεί πλήρως. Η συμπύκνωση σε σταγόνες αναγνωρίστηκε το 1930¹³ ενώ για τον μηχανισμό σχηματισμού των αρχικών σταγονιδίων προτάθηκαν δύο «υπόθεσεις». Αυτές είναι «η υπόθεση της ρήξης του φιλμ»¹⁴ και «η υπόθεση των ειδικών θέσεων εκκίνησης της συμπύκνωσης». Η πρώτη υποδηλώνει ότι σχηματίζεται μια λεπτή μεμβράνη-φιλμ συμπυκνώματος στην επιφάνεια. Όταν η μεμβράνη φθάνει σε ένα κρίσιμο πάχος περίπου 1 μm διασπάται σε σταγονίδια λόγω της επίδρασης των επιφανειακών τάσεων. Στη συνέχεια η συμπύκνωση συνεχίζεται είτε στις στεγνές περιοχές που δημιουργήθηκαν είτε πάνω στις μόλις δημιουργημένες σταγόνες προτιμώντας όμως το δεύτερο, δηλαδή τη συμπύκνωση πάνω σε ήδη συμπυκνωμένες σταγόνες, αφού έτσι οι θερμικές απώλειες είναι μικρότερες. ένα κρίσιμο πάχος. Η δεύτερη υπόθεση αυτή των ειδικών θέσεων εκκίνησης της συμπύκνωσης η οποία υποθέτει ότι οι σταγόνες δημιουργούνται από πυρήνες (clusters) οι οποίοι αρχίζουν απευθείας σε συγκεκριμένες θέσεις εκκίνησης της συμπύκνωσης, όπως κοιλώματα, σπήλαια ή αυλάκια. Οι περισσότερες μελέτες φαίνεται να υποστηρίζουν την «υπόθεση ειδικών θέσεων εκκίνησης της συμπύκνωσης», ωστόσο, η κατανόηση της θεμελιώδους φυσικής του σχηματισμού αρχικών σταγονιδίων εξακολουθεί να είναι ατελής. Η διαδικασία ξεκινάει με τα πρώτα μόρια του αέρα (adatoms) να φτάνουν στην επιφάνεια, σε αυτήν την ασταθή κατάσταση τα μόρια αυτά είτε θα σχηματίσουν συστοιχίες με γειτονικά τους είτε θα επαναεξατμιστούν. Παρόλο που τα προσροφόμενα μόρια (adatoms) διαχέονται σε όλη την επιφάνεια οι συστοιχίες που σχηματίζονται και τις οποίες ονομάζουμε πυρήνες παραμένουν σε σταθερή θέση (Εικόνα 13). Οι πυρήνες αυτοί αναπτύσσονται στα αρχικά στάδια κυρίως με συμπύκνωση πάνω στην επιφάνεια τους ενώ το αν θα αναπτυχτούν παραπάνω ή το αν προώρως θα αποχωρήσουν από την επιφάνεια

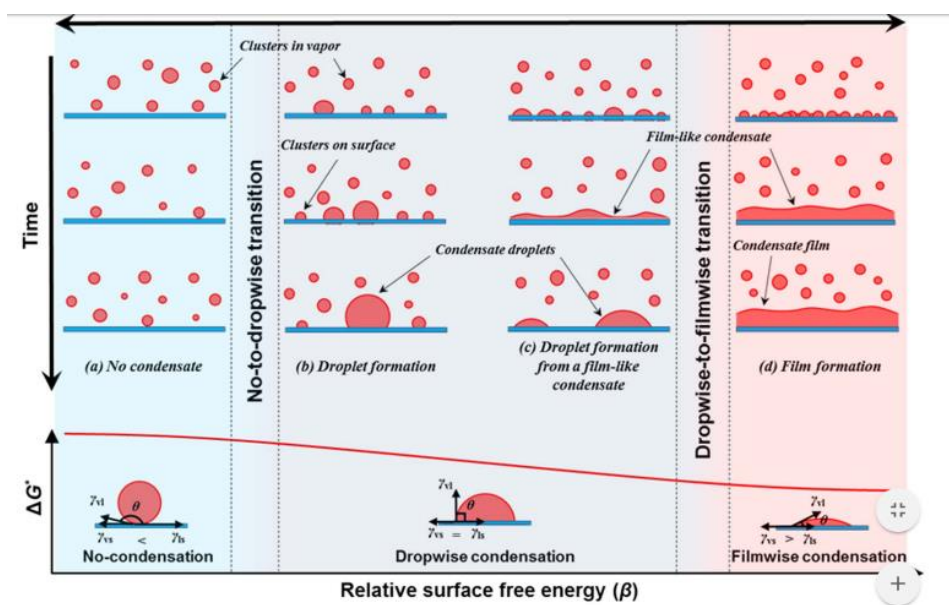
εξαρτάται από το αν έγκαιρα θα φτάσουν το αποκαλούμενο μέγεθος ισορροπίας με ακτίνα ισορροπίας r_{eq} . Το μέγεθος αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η διαφορά θερμοκρασίας αέρα-επιφάνειας, τις επιφανειακές τάσεις, τη λανθάνουσα θερμότητα του αέρα και άλλα, αλλά είναι της τάξης των νανομέτρων εως μικρομέτρων. Αφού ένας πυρήνας συμπύκνωσης σταθεροποιηθεί στην επιφάνεια αποτελεί πλέον ένα σταγονίδιο το οποίο συνεχίζει να αναπτύσσεται πρωτίστως με απευθείας συμπύκνωση επάνω του και έπειτα αφού μεγαλώσει αρκετά της τάξης αρκετών μικρομέτρων αρχίζει να αναπτύσσεται και μέσω συνενώσεων. Ο μηχανισμός συνένωσης λειτουργεί δημιουργώντας μια γέφυρα ανάμεσα σε δυο γειτονικές σταγόνες και έπειτα λόγω διεπιφανειακών τάσεων τραβάει τις σταγόνες μαζί¹² (Εικόνα 14). Οι σταγόνες συνεχίζουν να αναπτύσσονται έως ένα νέο κρίσιμο μέγεθος μετά το οποίο αποχωρούν από την επιφάνεια. Το μέγεθος αποχώρησης της σταγόνας που ορίζεται ως ακτίνα αποχώρησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως από τις γωνίες επαφής και υστέρησης που παρουσιάζει η επιφάνεια καθώς και από το αν η επιφάνεια βρίσκεται κάθετα ή σε κλίση. Πάνω από το μέγεθος αυτό οι βαρυτικές δυνάμεις υπερσχύουν και η σταγόνα αποσπάται από την επιφάνεια.



Εικόνα 13. Τα μόρια (adatoms) και η δημιουργία συσσωματωμάτων μορίων (clusters)



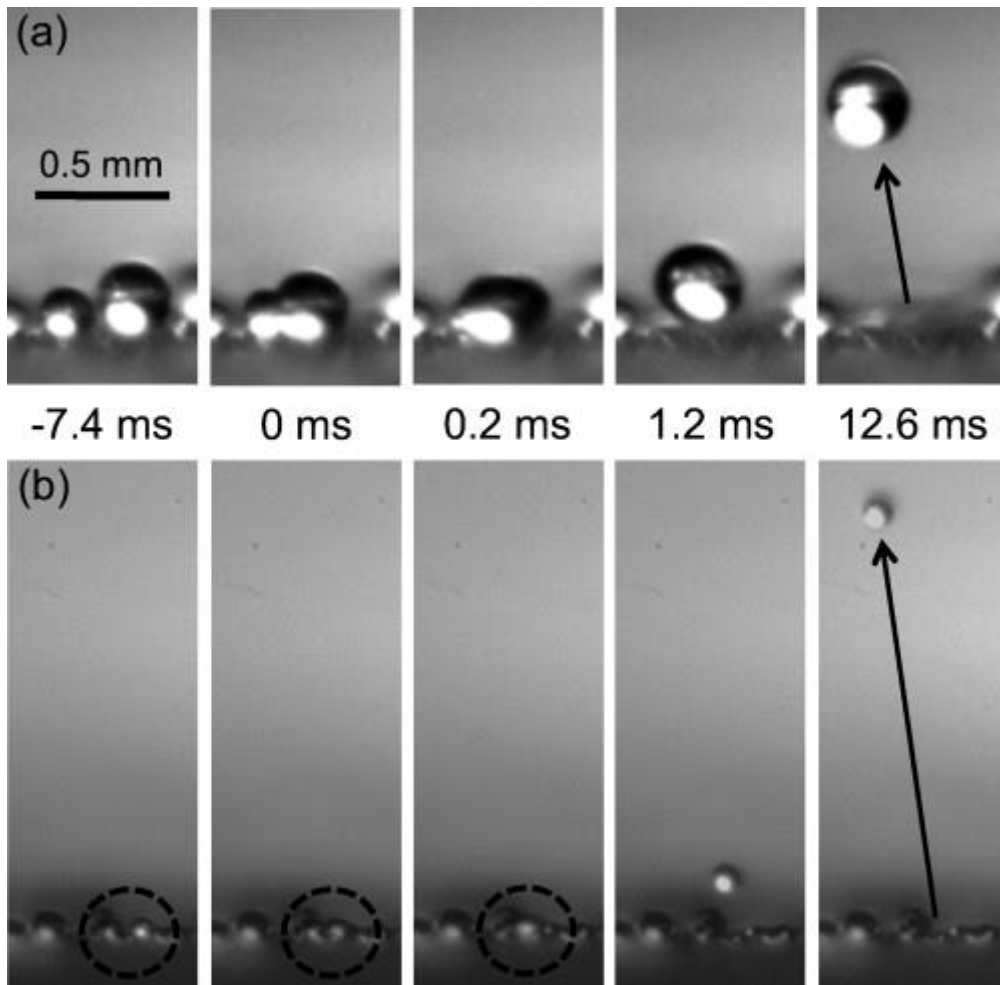
Εικόνα 14. Ο μηχανισμός συνένωσης σταγόνων



Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης και μετάβασης των μηχανισμών συμπύκνωσης

1.3.3 Σταγόνες που αναπηδούν

Στα προηγούμενα χρόνια κι ενώ μελέτες πάνω στην συμπύκνωση σε σταγόνες λαμβάναν χώρα παρατηρήθηκε το φαινόμενο σταγόνες να πηδούν από την επιφάνεια. Το εντυπωσιακό ήταν ότι οι σταγόνες δεν έπεφταν απλώς από την επιφάνεια ή γλιστρούσαν αλλά αποχωρούσαν από αυτήν με ταχύτητα τόσο μεγάλη που τις έκανε πολύ δύσκολο να παρατηρηθούν (Εικόνα 16). Το φαινόμενο αυτό που πρώτα αναφέρθηκε από τους Boreyko, J. B. και Chen, C. Το 2009¹⁵ έχει δημιουργήσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον και έκτοτε πολλές μελέτες έχουν προσπαθήσει να το εξηγήσουν. Οι σταγόνες που αναπηδούν (jumping droplets) παρατηρήθηκε ότι δημιουργούνται τη στιγμή που δύο άλλες ή και περισσότερες διπλάνες σταγόνες συνενώνονται. Η ονομασία που δόθηκε είναι 'άλμα επαγόμενο από συνένωση' (coalescence-induced jumping) και παρατηρήθηκε ότι συμβαίνει κυρίως στην κλίμακα των μικρομέτρων αλλά και νανομέτρων, παρόλο που σε άλλες μελέτες δεν παρατηρείται αναπήδηση παρά από σταγόνες 20 μm και πάνω¹⁵, ενόσω δηλαδή οι σταγόνες είναι πολύ μικρές και όταν οι σταγόνες που συνενώνονται είναι ίδιου μεγέθους¹⁶. Το αν οι σταγόνες θα αναπηδήσουν εξαρτάται σε πρώτο βαθμό από τις ιδιότητες της επιφάνειας καθώς πρέπει να είναι χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και να παρουσιάζει μικρή δύναμη έλξης προς τις σταγόνες. Αυτές οι επιφάνειες είναι όπως αναφέρθηκαν και παραπάνω οι επιφάνειες όπου δεν επιτρέπουν σχεδόν καθόλου τη διαβροχή ή αλλιώς οι υπερυδρόφοβες. Από φυσικής σκοπιάς το άλμα σταγονιδίων είναι μια διαδικασία που προκύπτει από τη μετατροπή της περίσσειας επιφανειακής ενέργειας σε κινητική ενέργεια όταν δύο ή περισσότερα σταγονίδια συνενώνονται. Θεωρητικά έχουν προβλεφθεί τιμές για την ταχύτητα της σταγόνας που πηδά οι οποίες όμως πειραματικά προκύπτουν σημαντικά μικρότερες. Αυτό σημαίνει πως εμφανίζονται επιπλέον δυνάμεις οι οποίες μειώνουν την θεωρητική κινητική ενέργεια και οι οποίες ακόμα δεν έχουν κατανοηθεί εντελώς¹⁷.



Εικόνα 16 εικόνες των Boreyko και Chen (α) σταγόνες 250 μm και 270 μm (β) σταγόνες 80 μm και 90 μm

1.4 Οπτικές ιδιότητες επιφανειών

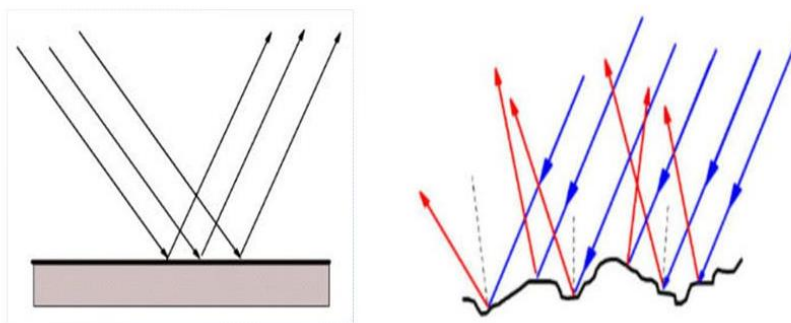
1.4.1 Το φως και η οπτική του αντίληψη

Το φως είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ευθεία διάδοση και διπλή φύση (κυματική και σωματιδιακή). Φάσμα αυτής της ακτινοβολίας, το ορατό φάσμα, ανιχνεύεται από το ανθρώπινο μάτι και προκαλεί την ανθρώπινη όραση. Το φως προσπίπτει στην επιφάνεια όλων των αντικειμένων που μας περιβάλλουν. Οι επιφάνειες αυτές (δηλ. τα αντικείμενα) μπορούν να ταξινομηθούν ως διαφανείς, ημιδιαφανείς και αδιαφανείς. Το φως διαδίδεται μέσα στα διαφανή και ημιδιαφανή μέσα αλλά δεν διαδίδεται στα αδιαφανή. Ο τρόπος που γίνεται αντιληπτό από την ανθρώπινη όραση αυτό είναι ότι στα μεν διαφανή μέσα μπορούμε να διακρίνουμε καθαρά τι υπάρχει πίσω τους, στα ημιδιαφανή βλέπουμε θολά τι υπάρχει πίσω τους ενώ τέλος στα αδιαφανή δεν βλέπουμε καθόλου τι υπάρχει πίσω τους. Συνεπώς η διαφάνεια ενός υλικού μπορεί να οριστεί

είτε μέσω της οπτικής διαπερατότητας του είτε μέσω της οπτικής του εικόνας που λαμβάνουμε μέσω της όρασης. Όταν μια φωτεινή ακτίνα συναντά μια επιφάνεια, τότε συμβαίνουν διάφορα φυσικά φαινόμενα, από το σύνολο των οποίων εξαρτάται η τελική οπτική εντύπωση για το αντικείμενο. Τα φαινόμενα αυτά αναφέρονται ως βασικές ιδιότητες του φωτός και είναι η ανάκλαση, η διάχυση, η διάθλαση, η σκέδαση και η απορρόφηση του φωτός. Σημαντικό ρόλο στα παραπάνω φαινόμενα παίζει η διαχωριστική επιφάνεια των δύο οπτικών μέσων, δηλαδή η επιφάνεια του αντικειμένου που προσπίπτει το φως, η οποία ονομάζεται ανακλαστική, διαθλαστική ή δίοπτρο. Ειδικά για τον χαρακτηρισμό των οπτικών ιδιοτήτων ενός διάφανου και ημιδιάφανου μέσου κύριο ρόλο παίζει η ταχύτητα διάδοσης του φωτός μέσα σε αυτό καθώς και η διάθλαση που συμβαίνει στην επιφάνεια του.

1.4.2 Ανάκλαση – διάθλαση

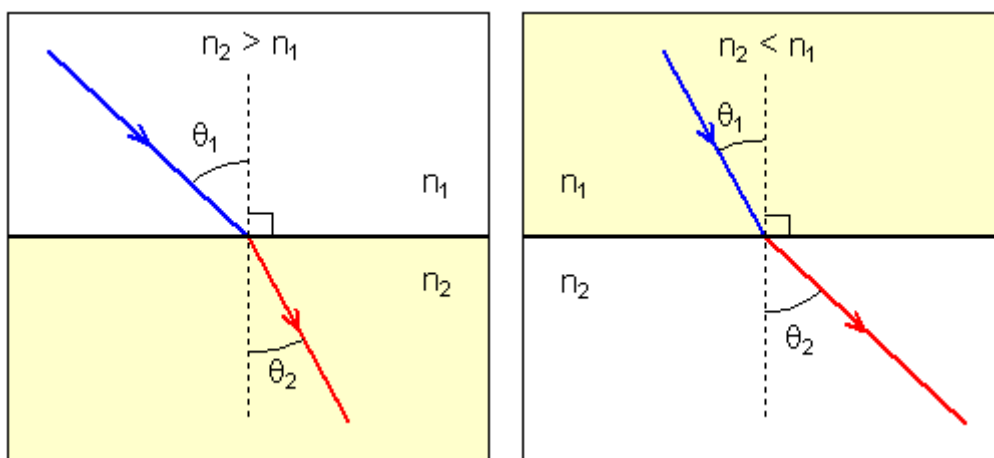
Ανάκλαση ονομάζεται το φαινόμενο της αλλαγής διεύθυνσης διάδοσης του φωτός, παραμένοντας όμως μέσα στο ίδιο μέσο διάδοσης, όταν αυτό προσπίπτει σε μια διαχωριστική επιφάνεια. Η ανάκλαση μπορεί να είναι ολική, σε αδιαφανή μέσα, ή μερική σε διαφανή και ημιδιαφανή μέσα. Αν η επιφάνεια που προκαλεί την ανάκλαση είναι λεία τότε η γωνία ανάκλασης είναι ακριβώς ίση με τη γωνία πρόσπτωσης και η ακτίνα ακολουθεί συνεταγμένη πορεία. Η περίπτωση αυτού του είδους ανάκλασης λέγεται κατοπτρική (Εικόνα 17 αριστερά). Αντιθέτως αν η επιφάνεια στην οποία προσπίπτει μια φωτεινή ακτίνα είναι τραχιά και ανώμαλη, οι ανακλώμενες ακτίνες δεν έχουν συνεταγμένη πορεία, αλλά κατευθύνονται προς διάφορες κατευθύνσεις, σε σχέση με τη διεύθυνση της προσπίπτουσας φωτεινής δέσμης. Το δεύτερο αυτό φαινόμενο αυτό καλείται διάχυση του φωτός ή ανώμαλη ανάκλαση (Εικόνα 17 δεξιά).



Εικόνα 17. (αριστερά) κατοπτρική ανάκλαση (δεξιά) διάχυση

Διάθλαση γενικά ονομάζεται το φυσικό φαινόμενο της εκτροπής της ευθύγραμμης τροχιάς διάδοσης που υφίστανται φωτεινά ή άλλα κύματα όταν διέρχονται από ένα διαπερατό από αυτά μέσο σε ένα άλλο. Ως γνωστόν το φως διαδίδεται στο κενό με ταχύτητα ίση με $c = 3 \times 10^8$ m/s, όταν όμως το μέσο διάδοσης είναι διαφορετικό του κενού η ταχύτητα αυτή αλλάζει κι έτσι ορίζεται ο δείκτης διάθλασης n . Ο δείκτης διάθλασης n ενός οπτικού μέσου ορίζεται ως το πηλίκο της ταχύτητας με την οποία διαδίδεται το φως στο κενό προς την ταχύτητα (v) με την οποία διαδίδεται αυτό μέσα στο οπτικό μέσο, δηλαδή ισχύει: $n = c/v$. Επειδή η ταχύτητα του φωτός σε οποιοδήποτε οπτικό μέσο είναι μικρότερη της ταχύτητας του φωτός στο κενό συνεπάγεται ότι ο δείκτης

διάθλασης σε όλα τα οπτικά, διαφανή μέσα θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος της μονάδας. Ο δείκτης διάθλασης του αέρα για θερμοκρασία 18° C και για το κίτρινο φως της φασματικής γραμμής του Νατρίου ($\lambda = 589.6 \text{ nm}$) είναι $n_a = 1,000293$. Η τιμή αυτή με πολύ καλή προσέγγιση λαμβάνεται ίση με την μονάδα. Γενικά ένα οπτικό μέσο B θα θεωρείται διαθλαστικότερο (ή οπτικώς πυκνότερο) ενός άλλου οπτικού μέσου A όταν ο δείκτης διάθλασης του B είναι μεγαλύτερος του A ή ισοδύναμα όταν η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο B είναι μικρότερη από ότι στο μέσο A. Συνήθως τα μηχανικώς πυκνότερα σώματα είναι και οπτικώς πυκνότερα με εξαίρεση το οινόπνευμα και τον αιθέρα. Όπως προαναφέρθηκε διάθλαση καλείται όταν μια φωτεινή ακτίνα προσπέσει σε επίπεδη επιφάνεια που διαχωρίζει δυο οπτικά διαφανή μέσα με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης. Αν αυτή η ακτίνα προσπέσει πλάγια τότε παρατηρείται αλλαγή στη διεύθυνση διάδοσης του φωτός στο δεύτερο μέσο σε σχέση με την διεύθυνση διάδοσης του φωτός στο πρώτο μέσο ενώ όταν μία φωτεινή ακτίνα προσπέσει κάθετα στη διαθλαστική επιφάνεια τότε και στο δεύτερο μέσο διαδίδεται κατά την ίδια ακριβώς διεύθυνση. Όταν μια φωτεινή ακτίνα προσπίπτει πλάγια σε μια διαθλαστική επιφάνεια τότε εάν η μετάβαση γίνεται από οπτικώς αραιότερο σε οπτικώς πυκνότερο μέσο στο δεύτερο μέσο η φωτεινή ακτίνα πλησιάζει την κάθετο στη διαχωριστική επιφάνεια (Εικόνα 18 αριστερά). Αντίστροφα εάν η μετάβαση γίνεται από οπτικώς πυκνότερο σε οπτικώς αραιότερο μέσο τότε στο δεύτερο μέσο απομακρύνεται της κάθετου στη διαχωριστική επιφάνεια (Εικόνα 18 δεξιά).

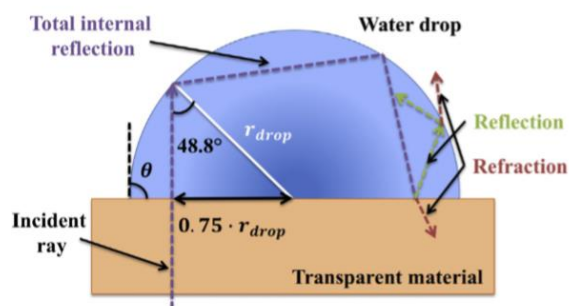


Εικόνα 18 (αριστερά) Πορεία ακτίνας από αραιότερο σε πυκνότερο οπτικό μέσο (δεξιά) Πορεία φωτεινής ακτίνας από πυκνότερο σε αραιότερο μέσο

1.4.3 Επιπτώσεις της έντονης υγρασίας στις οπτικές ιδιότητες διάφανης επιφάνειας

Η έντονη υγρασία ή ομίχλη (fog) που συμπυκνώνεται πάνω σε διάφανες επιφάνειες έχει άμεση επίδραση στις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας αυτής. Η συμπύκνωση όπως εξηγήθηκε και παραπάνω μπορεί να γίνει σε δυο μορφές. Είτε ως συμπύκνωση σε σταγόνες είτε ως συμπύκνωση σε φιλμ. Στην πρώτη περίπτωση συμπύκνωσης η επιφάνεια καλύπτεται από σταγόνες ενώ στη δεύτερη από ένα φιλμ νερού. Και στις δυο αυτές περιπτώσεις η κάθε ακτίνα φωτός που πριν προσπέσει στην επιφάνεια θα προσπέσει πρώτα στο υγρό και έπειτα μέσω του υγρού θα φτάσει στην επιφάνεια του υλικού. Έτσι το φως θα συναντήσει δυο διαχωριστικές επιφάνειες. Στην

περίπτωση που το υγρό έχει σχηματίσει φιλμ η επιφάνεια θα είναι λεία και αν το φιλμ έχει πάχος σημαντικά διαφορετικό από το μήκος κύματος των προσπίπτουσών ακτινών δεν θα επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την τελική οπτική διαπερατότητα του υλικού. Αν βέβαια το πάχος του φιλμ είναι παρόμοιο με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτίνας πιο περίπλοκες διαδικασίες κατά τη διάδοση του φωτός συμβαίνουν και η οπτική διαπερατότητα επηρεάζεται διαφορετικά. Αντιθέτως όταν η συμπύκνωση δεν είναι σε φιλμ αλλά σε σταγόνες, το σχήμα της σταγόνας μεταβάλλει σημαντικά την κατεύθυνση των ακτινών αφού λόγω της καμπυλότητας στο σημείο επαφής αέρα-σταγόνας το φως διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φως που τελικά εισέρχεται στην σταγόνα υποβάλλεται πάλι σε οπτικά φαινόμενα της ανάκλασης και διάθλασης και όπως έχει υπολογιστεί¹⁸ το φως που τελικά μεταδίδεται στην επιφάνεια είναι όσες ακτίνες προσπέσουν στην περιοχή της σταγόνας από το κέντρο της έως και το 0,75 της ακτίνας της. Όσες ακτίνες διαπεράσουν την επιφάνεια της σταγόνας από το 0,75r έως r τελικά θα υποστούν ολική ανάκλαση και δεν θα μεταδοθούν στην επιφάνεια. Τα παραπάνω διακρίνονται καλύτερα στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19 φαινόμενα διάθλασης και ολικής ανάκλασης σε μια σταγόνα

Όσο μια σταγόνα είναι μικρή η επιφάνεια που το φως υπόκειται σε εσωτερική ανάκλαση καθίσταται πιο σημαντική. Συνεπώς όχι μόνο το σχήμα αλλά και το μέγεθος της σταγόνας παίζουν ρόλο στην τελική οπτική διαπερατότητα της επιφάνειας αφού όσο μικρότερο το μέγεθος τόσο περισσότερες σταγόνες θα υπάρχουν στην επιφάνεια και αντίστοιχα τόσο περισσότερες περιοχές δεν θα αφήνουν το φως να περάσει. Ωστόσο καθώς το μέγεθος των σταγονιδίων αυξάνεται λόγω συνενώσεων σε γειτονικές σταγόνες, η σχετική περιοχή που διασκορπίζει το φως μειώνεται. Μπορεί επομένως να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα μικροσκοπικά σταγονίδια διασκορπίζουν το φως σε μεγαλύτερο βαθμό από ό, τι τα μεγαλύτερα.

1.5 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι αφενός να διερευνηθεί η συμπύκνωση σε σταγόνες πάνω σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες και αφετέρου να μελετηθούν οι υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες επιφάνειες ως προς τις αντιθαμβωτικές τους ιδιότητες.

Έτσι η εργασία διαρθρώνεται σε 2 μέρη. Στο πρώτο μέρος μελετάται η συμπύκνωση τόσο ως προς τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα αλλά και πως τα φαινόμενα αυτά εξελίσσονται σε επιφάνειες με διαφορετική τραχύτητα ενώ στο δεύτερο μέρος εξετάζονται υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες κάτω από την επίδραση έντονης υγρασίας για την ανεύρεση επιφανειών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αντιθαμβωτικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση στη μελέτη της συμπύκνωσης σε σταγόνες

2.1.1 Συμπύκνωση σε σταγόνες

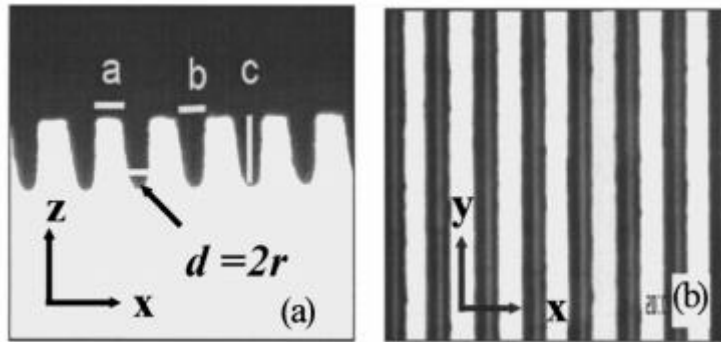
Όπως αναφέρθηκε και εισαγωγικά η συμπύκνωση σε μια επιφάνεια δύναται να συμβεί με δυο τρόπους: είτε σε σταγόνες είτε σε φιλμ. Η συμπύκνωση σε σταγόνες σε μια επιφάνεια μπορεί να συμβεί όταν η συμπύκνωση πραγματοποιείται σε μια επιφάνεια μερικής ή καθόλου διαβροχής. Αντιθέτως η συμπύκνωση σε φιλμ συμβαίνει σε επιφάνειας ολικής διαβροχής. Η συμπύκνωση σε σταγόνες αναγνωρίστηκε και ερευνήθηκε αρχικά πάνω σε μια επιχρωμιωμένη επιφάνεια χαλκού από τους Schmidt et al. το 1930¹³. Το εύρημα αυτό προκάλεσε αρκετό ενδιαφέρον καθώς σε σύγκριση με τη συμπύκνωση σε φιλμ, η συμπύκνωση σε σταγόνες μπορεί να έχει μία τάξη μεγέθους υψηλότερους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας. Πράγματι οι Brunt και Minkin¹⁹ παρατήρησαν μια αύξηση της μεταφοράς θερμότητας περίπου 50% ενώ οι Eibling και Hyatt²⁰ βρήκαν αυξήσεις στην περιοχή του 13-33%.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι σταγόνες που συμπυκνώνονται για να επιβιώσουν στην επιφάνεια και να αναπτυχθούν πρέπει να έχουν μια ελάχιστη ακτίνα r_{min} ²¹ με $r_{min} = \frac{2T_{sat} \sigma_{lg}}{H_{fg} \rho_l \Delta T}$,

όπου T_{sat} είναι η θερμοκρασία του κορεσμένου αέρα, ΔT η διαφορά θερμοκρασίας του κορεσμένου αέρα με την επιφάνεια, ρ_l η πυκνότητα του υγρού που συμπυκνώνεται, σ_{lg} η επιφανειακή τάση μεταξύ υγρού-αέρα και H_{fg} η λανθάνουσα θερμότητα του κορεσμένου αέρα. Ανάλογα με τις παραπάνω παραμέτρους η r_{min} κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα εως μερικές εκατοντάδες νανόμετρα.

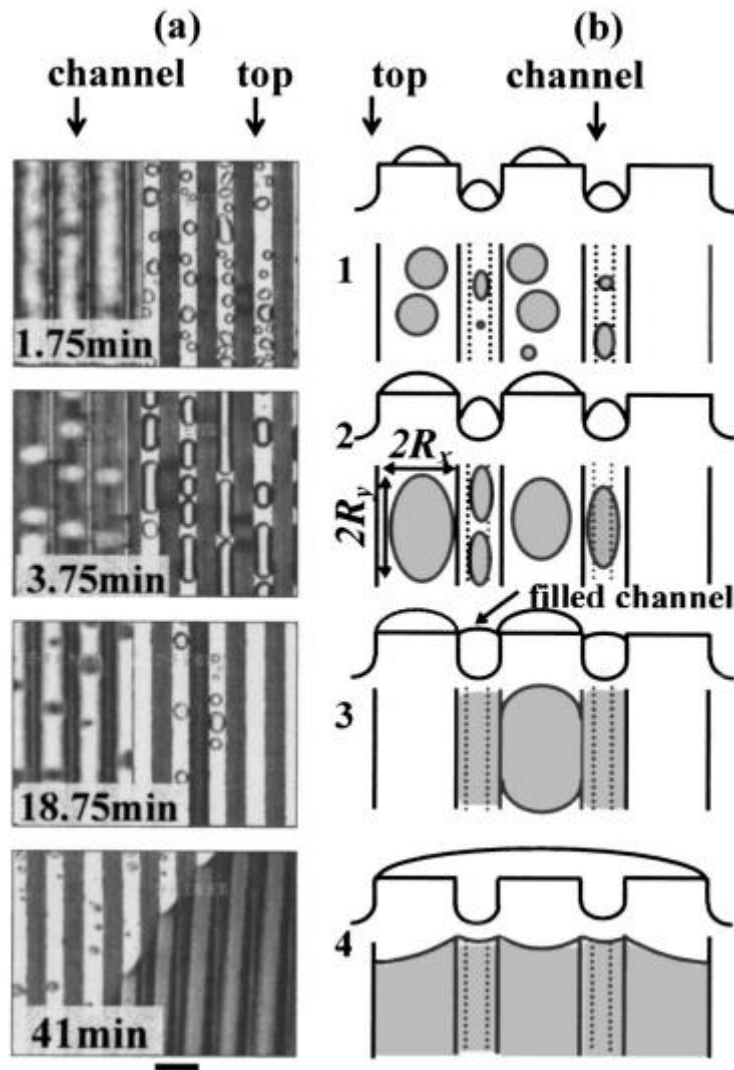
Ακόμα όμως κι ενώ η συμπύκνωση σε σταγόνες ξεκινήσει, καθώς συνεχίζεται στο χρόνο και οι σταγόνες αναπτύσσονται σε μέγεθος, στις περισσότερες περιπτώσεις η γωνία επαφής της σταγόνας αρχίζει να μειώνεται εως σε πολλές περιπτώσεις η επιφάνεια γίνεται πλήρους διαβροχής²². Η διατήρηση της συμπύκνωσης σε σταγόνες και η μη μετατροπή της σε φιλμ ενόσω παρέρχεται ο χρόνος καθώς και ο τρόπος ανάπτυξης των σταγόνων συναρτήσε του χρόνου αλλά και συναρτήσε του είδους και της τοπογραφίας της κάθε επιφάνειας είναι αντικείμενα εκτενών ερευνών. Εκτός από το είδους του υλικού πολλά πειράματα έχουν γίνει και σε επιφάνειες με διαφόρων ειδών τραχύτητα, οργανωμένη είτε τυχαία.

Το 2004 οι Narhe και Beysens²³ μελέτησαν την δυναμική ανάπτυξης σταγόνων κατά τη συμπύκνωση σε μια επιφάνεια πυριτίου με αυλακώσεις και γωνία επαφής 67° . Η γεωμετρία της επιφάνειας ήταν σχηματισμένη από αυλακώσεις βάθους $c = 52 \mu m$, πλάτους στην κορυφή $b = 25 \mu m$ και στο βάθος $d = 13 \mu m$ και απόσταση κάθε αύλακα από τον επόμενο $a = 22 \mu m$, όπως φαίνεται στην Εικόνα 20, όπου Οι Narhe και Beysens χώρισαν τη διαδικασία συμπύκνωσης και ανάπτυξης των σταγόνων σε 4 στάδια.



Εικόνα 20 Η γεωμετρία της επιφάνειας. (α) πλαϊνή όψη. α το πλάτωμα στην πάνω επιφάνεια, b,d τα πλάτη του αύλακα, c το βάθος του αύλακα. (β) κάτωψη επιφάνειας. (Narhe και Beysens²³)

Αρχικά όσο η διάμετρος ($2R$) των συμπυκνωμένων σταγονιδίων είναι μικρότερη του a και του d , σταγόνες συμπυκνώνονται τυχαία και στις αυλακώσεις και στην επιφάνεια a . Οι συνενώσεις δεν ευνοούνται και η ανάπτυξη των σταγονιδίων γίνεται κυρίως από απευθείας συμπύκνωση. Στο δεύτερο στάδιο είναι $2R > a, d$ (διάμετρος σταγόνων μεγαλύτερες από πλάτωμα επιφάνειας και πλάτωμα αύλακα) και οι σταγόνες μέσα στον αύλακα αποκτούν έναν επιμηκυμένο σχήμα καθώς αναπτύσσονται μόνο κατά μήκος του αύλακα και στα πλαϊνά πιέζονται από τα όρια του αύλακα. Το τρίτο στάδιο ονομάστηκε από τους Narhe και Beysens ως στάδιο «στεγνώματος» αφού αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι ενώ οι σταγόνες στον αύλακα μεγαλώνουν αρχίζουν να τον γεμίζουν και καθ' ύψος. Τότε αλυσιδωτά ξεκινούν πολλές συνενώσεις με τις σταγόνες στον αύλακα να ενώνονται με τις σταγόνες έξω από αυτόν και η τελική σταγόνα αποτέλεσμα της συνένωσης να δημιουργείται μέσα στον αύλακα. Αυτό δίνει την ψευδαίσθηση ότι η επιφάνεια στεγνώνει από σταγόνες αφού σιγά σιγά οι σταγόνες στο πάνω μέρος της επιφάνειας εξαφανίζονται και το νερό μεταφέρεται στους αύλακες. Το τελευταίο στάδιο είναι το στάδιο δημιουργίας μεγάλων σταγόνων όπου $2R \gg a, b$. Σε αυτό το στάδιο οι σταγόνες ξεχειλίζουν πλέον από τους αύλακες κι έτσι αρχίζουν να δημιουργούνται γέφυρες νερού με το νερό που εξέχει με τους διπλανούς αύλακες. Το αποτέλεσμα είναι μεγάλες σταγόνες οι οποίες καλύπτουν αρκετούς αύλακες κατά πλάτος (διεύθυνση x) και αναπτύσσονται κυρίως κατά μήκος (διεύθυνση y).

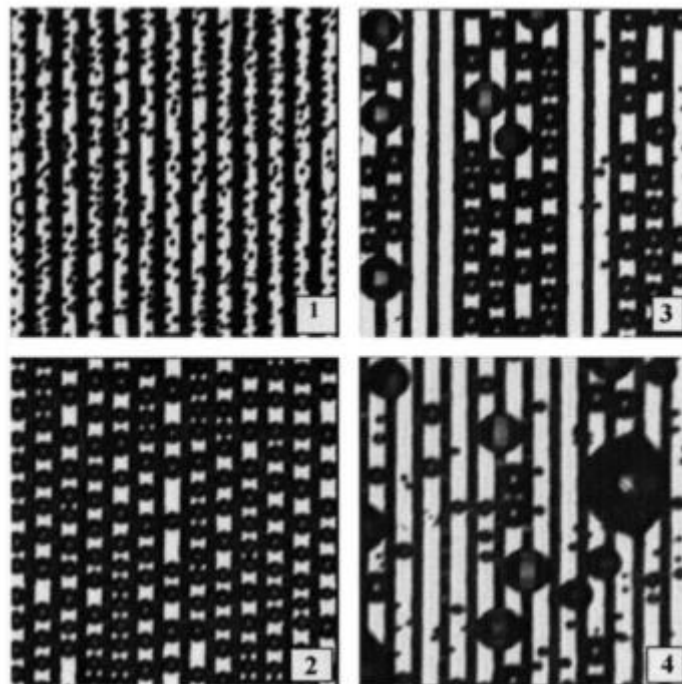


Εικόνα 21 Από πάνω προς τα κάτω, τα τέσσερα στάδια ανάπτυξης των σταγόνων που συμπυκνώνονται σε επιφάνεια πυριτίου. (α) πραγματικές φωτογραφίες της επιφάνειας (β) σχηματική αναπαράσταση (Narhe και Beysens²³)

2.1.2 Συμπύκνωση σε υπερυδροφικές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι υπερυδροφικές επιφάνειες είναι τραχείες επιφάνειες που έχουν γωνίες επαφής ύδατος μεγαλύτερες από 150° και οι σταγόνες νερού αποχωρούν από την επιφάνεια στρέφοντας την σε πολύ μικρή γωνία κλίσης. Γύρω από την τραχύτητα δημιουργούνται θυλάκια αέρα κι έτσι οι σταγόνες νερού «κάθονται» κυρίως πάνω στις φούσκες αέρα δημιουργώντας μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής νερό/αέρα από ότι νερό/στερεό. Έτσι οι σταγόνες νερού απομακρύνονται εύκολα από μία υπερυδροφική επιφάνεια, ακόμη και αν εφαρμόζονται πολύ μικρές δυνάμεις, π.χ. δίνοντας μια μικρή γωνία κλίσης στην επιφάνεια. Καθώς η συμπύκνωση σε σταγόνες έχει γίνει ένα από τα γρήγορα αναπτυσσόμενα θέματα στην φυσική επιφανείας και συγχρόνως οι υπερυδροφικές επιφάνειες φέρουν μαζί την ιδιότητα να διώχνουν τις σταγόνες που σχηματίζονται, πολύ εύκολα, οι υπερυδροφικές επιφάνειες έγιναν το επίκεντρο επιστημονικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος.

Οι Narhe και Beysens²³ μελέτησαν τη δυναμική ανάπτυξης των σταγόνων νερού σε μια γεωμετρικά σχηματοποιημένη υπερυδροφοβική επιφάνεια φτιαγμένη από υπόστρωμα πυριτίου με επίστρωση δεκυλο-τριχλωροσιλάνιο με γωνία επαφής 130°. Η τραχύτητα ήταν σχηματισμένη από αυλακώσεις βάθους c πλάτους στην κορυφή b και στο βάθος d και απόσταση κάθε αύλακα από τον επόμενο a , όπως φαίνεται στην Εικόνα 20 και περιεγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Κατά τη συμπύκνωση αυτή παρατηρήθηκαν και τα τέσσερα στάδια ανάπτυξης σταγόνων όπως περιγράφηκαν προηγουμένως με κάποιες διαφοροποιήσεις κυρίως στο δεύτερο στάδιο. Επίσης δεν παρατηρήθηκε δημιουργία θυλάκων αέρα στις αυλακώσεις. Πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός ανάπτυξης των σταγόνων ήταν σημαντικά πιο αργός σε αυτήν την επιφάνεια ενώ το στάδιο «στεγνώματος» ήταν πιο έντονο. Οι κύριες παρατηρήσεις όμως ήταν ότι στο στάδιο 2 οι σταγόνες λόγω της διαφορετικής ισορροπίας των δυνάμεων, δεν ήταν επιμηκυμένες κατά τη διεύθυνση y αλλά διατηρούσαν ένα σφαιρικό σχήμα και τέλος οι σταγόνες δημιούργησαν πιο γρήγορα γέφυρες μεταξύ σταγόνων από διπλανούς αύλακες. Οι φωτογραφίες από τα 4 στάδια ανάπτυξης των συμπυκνωμένων σταγόνων της επιφάνειας πυριτίου με επίστρωση δεκυλο-τριχλωροσιλάνιο φαίνονται στην Εικόνα 22.



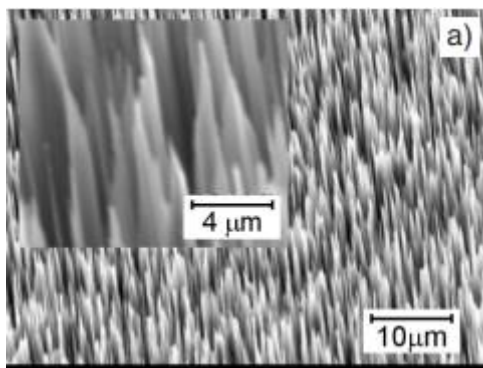
Εικόνα 22 Τα 4 στάδια ανάπτυξης των σταγόνων με τα αντίστοιχα νούμερα, όπως παρατηρήθηκαν κατά τη συμπύκνωση σε επιφάνεια πυριτίου με επίστρωση δεκυλο-τριχλωροσιλάνιο (Narhe και Beysens²³)

Σε μια περαιτέρω μελέτη²⁴, οι Narhe και Beysens μελέτησαν την συμπύκνωση σε υπερυδροφικές επιφάνειες οργανωμένων δομών και γωνίας επαφής 167°. Οι δομές αυτές ήταν σαν ακίδες ύψους 2 μm παραταγμένες σε τετραγωνικό πλέγμα με μεταξύ τους απόσταση 2 μm . Ο τρόπος κατασκευής τους²⁵ ήταν με φωτομικρολιθογραφία πάνω σε επιφάνεια νικελίου με εναπόθεση ενός μίγματος υπερφθοροακρυλικών και μη φθοριωμένων ακρυλικών ως φωτοευαίσθητη ρητίνη.

Η δυναμική ανάπτυξης της σταγόνας σύμφωνα με την ανάλυση τους μπορεί να χωριστεί σε 3 στάδια. Τα στάδια αυτά χωρίζονται με τη συσχέτιση που έχει η μέση ακτίνα των συμπυκνωμένων σταγόνων $\langle R \rangle$ με το μήκος της τραχύτητας της επιφάνειας « λ ». Όταν $[R] < \lambda$ έχουμε το πρώτο στάδιο όπου η ανάπτυξη των σταγόνων στην επιφάνεια γίνεται ακριβώς όμοια όπως σε μια επιφάνεια χωρίς τραχύτητα. Όταν $[R] = \lambda$ παρατηρείται η δημιουργία θυλάκων αέρα όπως προβλέπεται και οι συνενώσεις συμβαίνουν μεταξύ σταγόνων στο επάνω μέρος της επιφάνειας με σταγονίδια που είναι εγκλωβισμένα στους πόρους. Εν αντιθέσει με την μη κατεργασμένη επιφάνεια που οι Narhe και Beysens μελέτησαν το 2004 εδώ οι εσοχές της επιφάνειας είναι που 'στεγνώνουν'. Οι σταγόνες δηλαδή που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια ουσιαστικά τραβούν τις σταγόνες από το εσωτερικό των δομών. Τέλος στο τελευταίο στάδιο για $[R] \gg \lambda$ οι σταγόνες βρίσκονται σε μία λιγότερο ενεργητική κατάσταση Wenzel όπως ακριβώς έχει παρατηρηθεί και στα φύλλα λωτού σε κατάσταση προχωρημένης συμπύκνωσης²⁶. Οι σταγόνες σε αυτό το στάδιο αναπτύσσονται με τον ίδιο τρόπο όπως σε μια επιφάνεια χωρίς δομές σημειώνοντας μικρότερες γωνίες επαφής από ότι στα προηγούμενα στάδια.

Συμπερασματικά στις μελέτες τους έδειξαν ότι αν η ακτίνα της σταγόνας που συμπυκνώνεται φτάσει στο μέγεθος της κοιλότητας, δύο πιθανές καταστάσεις μπορούν να συμβούν: (i) η σταγόνα μπορεί να συγχωνευθεί με τις άλλες σταγόνες που υπάρχουν στην κοιλότητα και να αναρροφηθεί, με αποτέλεσμα την εκπληκτική αυτοξήρανση (στέγνωμα) της άνω επιφάνειας (απώλεια υπερυδροφοβικότητας) και / ή (ii) να συνενωθεί με μια άλλη σταγόνα στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την δημιουργία θυλάκων αέρα μέσα στην τραχύτητα (διατήρηση υπερυδροφοβικότητας).

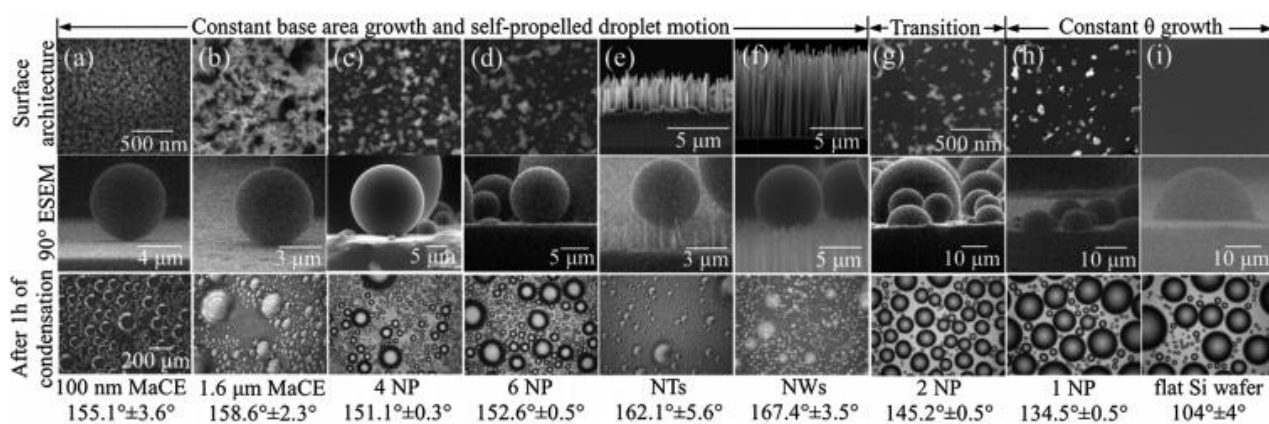
Εν αντιθέσει με την πιθανή κατάσταση (i) των ευρημάτων των Narhe και Beysens, δηλαδή την απώλεια σε της υπερυδροφοβικότητας της επιφάνειας, οι Dorrer and Ruhe κατασκεύασαν υπερυδροφόβες επιφάνειες (γωνία επαφής 179°) με νανοτραχύτητα δομών χορταριού και παρατήρησαν ότι ακόμα και οι πιο μικρές σταγόνες δεν εισχωρούσαν μέσα στις δομές κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης²⁷. Οι επιφάνειες που κατασκεύασαν ήταν από πυρίτιο που εγχυράχθηκε με την μέθοδο «μαύρου πυριτίου»²⁸ και στη συνέχεια εναποτέθηκε πολυμερές PFA. Η τραχύτητα είχε ύψος 10 μm και παρόλο που οι δομές ήταν σε τυχαία διάταξη η πυκνότητα νανοχορταριών στην επιφάνεια ήταν περίπου 25 νανοχόρτα ανά 100 μm^2 (Εικόνα 23).



Εικόνα 23 Χορτώδεις δομές σε πυρίτιο με εναπόθεση PFA. (Dorrer and Ruhe²⁷)

Ο τρόπος ανάπτυξης μεμονομένων σταγονιδίων κατά τη συμπύκνωση σε μια υπερυδροφόβη επιφάνεια ερευνήθηκε από τους Rykaczewski et al.²⁹ και προτάθηκε το εξής μοντέλο περιγραφής του. Καθώς τα πρώτα ίχνη νερού εμφανίζονται στην επιφάνεια διαστάσεων πικομέτρων εως νανομέτρων, δοθέντων ευνοϊκών συνθηκών σχηματίζουν ένα είδος επιφανειακής γέφυρας μεταξύ τους αλλιώς επανεξατμίζονται πίσω στην ατμόσφαιρα. Όσα καταφέρουν να χτίσουν μια οριζόντια διεπαφή συγχωνεύονται και αυτή η συγχώνευση των γειτονικών νανοσωματιδίων νερού οδηγεί στο σχηματισμό ενός υγρού επίπεδου σημείου με εμβαδόν μερικά τετραγωνικά μικρόμετρα. Αυτή η διαμόρφωση βάσης της κλίμακας μικρομέτρων επιτρέπει στο σταγονίδιο να σταθεροποιηθεί και εν συνεχεία να αναπτυχθεί καθ' ύψος αυξάνοντας συνεχώς καθώς ψηλώνει την γωνία επαφής του με την επιφάνεια.

Οι Rykaczewski et al.³⁰ πριν προτείνουν το παραπάνω μοντέλο διερεύνησαν και το ρόλο της νανοτραχύτητας υπερυδροφόβων και υδροφόβων επιφανειών στον σχηματισμό σταγονιδίων κατά τη συμπύκνωση. Διαπιστώθηκε ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης των μεμονωμένων μικροσταγονιδίων νερού είναι ανεξάρτητος από την αρχιτεκτονική της επιφάνειας. Δηλαδή το είδος της τραχύτητας (π.χ νανο σωματίδια , νανοκολώνες κ.α) δεν επηρεάζει το αν στην επιφάνεια τα σταγονίδια που συμπυκνώνονται έχουν γωνία επαφής από 150° και πάνω. Η μεγάλη αυτή γωνία επαφής συνεπάγεται σταγονίδια σχεδόν σφαιρικού σχήματος το οποίο με τη σειρά του συνεπάγεται μεγάλη κινητικότητα των σταγονιδίων αυτών και συνεπώς γρήγορη και εύκολη αποχωρήση από την επιφάνεια. Σύμφωνα με τους Rykaczewski και al η γωνία επαφής των σχηματιζόμενων σταγονιδίων εξαρτάται άμεσα από την κλίμακα του μήκους της τραχύτητας της επιφάνειας και συγκεκριμένα πρέπει να υπάρχει τραχύτητα σε νανοκλίμακα καθώς και από την τάση διαβροχής της επιφάνειας. Στην Εικόνα 24 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Στην πάνω σειρά παρουσιάζεται η αρχιτεκτονική της τραχύτητας της κάθε επιφάνειας, στην δεύτερη και τρίτη γραμμή σταγόνες που συμπυκνώνονται στην επιφάνεια. Οι συντομογραφίες στο κάτω πλαίσιο της εικόνας σημαίνουν: MaCE χημικώς εγχαραγμένη επιφάνεια, NP νανοσωματίδια, NT νανοδέντρα και NW νανοκαλώδια.



Εικόνα 24 Συνολική απεικόνιση των επιφανειών και της συμπύκνωσης πάνω σε αυτές. Πρώτη γραμμή εικόνες SEM αρχιτεκτονικής της κάθε επιφάνειας, δεύτερη γραμμή εικόνα από ESEM σταγόνων που συμπυκνώνονται, τρίτη σειρά φωτογραφίες κάτοψης της συμπύκνωσης. Τελευταία δεξιά η επιφάνεια μη επεξεργασμένου πυριτίου. (Rykaczewski et al.³⁰)

2.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση στις αντιθαμβωτικές επιφάνειες

2.2.1 Υδροφιλες και υδρόφοβες αντιθαμβωτικές επιφάνειες

Ομίχλη, υγρασία ή έντονη υγρασία είναι το αποτέλεσμα που συμβαίνει όταν ο περιβάλλον αέρας έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υδρατμούς και έρθει σε επαφή με μια επιφάνεια διαφορετικής θερμοκρασίας. Τότε στην επιφάνεια αυτή γίνεται συμπύκνωση των υδρατμών όπου οπτικά μπορούμε να το παρατηρήσουμε ως νεοσχηματισμένο υγρό πάνω στην ως τότε στεγνή επιφάνεια. Η συμπύκνωση αυτή, όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, θα γίνεται είτε σε μορφή σταγόνων είτε σε μορφή φιλμ ενώ η έντονη υγρασία που σχηματίζεται αν δημιουργηθεί πάνω σε διάφανη επιφάνεια θα έχει επίδραση και στις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας αυτής, μετατρέποντας την από διάφανη σε ημιδιάφανη ή ακόμα και αδιάφανη. Ένα γνωστό σε όλους παράδειγμα είναι το ενοχλητικό θόλωμα των γυαλιών όταν εισερχόμαστε μετά από κρύο χώρο σε ζεστό ή το θόλωμα του παρμπρίζ του αυτοκινήτου καθώς οδηγούμε κάποιες κρύες μέρες. Ιδανική λύση σε αυτά τα φαινόμενα θα ήταν η κατασκευή αντιθαμβωτικών επιφανειών γνωστότερες με τον αγγλικό όρο ως “antifogging” επιφάνειες.

Οι κύριες ιδέες- προσεγγίσεις για την κατασκευή αντιθαμβωτικών επιφανειών είναι δύο. Η πρώτη εστιάζει στην αλλαγή των περιβαλλοντικών παραμέτρων της επιφάνειας που οδηγούν στην δημιουργία υγρασίας πάνω στην επιφάνεια, ενώ οι άλλες προσεγγίσεις εστιάζουν στην σχέση της επιφάνειας με τον νερό, δηλαδή αποσκοπούν σε δημιουργία επιφανειών οι οποίες εγγενώς επιτρέπουν συμπύκνωση επάνω στην επιφάνεια τους με τέτοιο τρόπο ώστε οι οπτικές τους ιδιότητες να επηρεάζονται λιγότερο, ελάχιστα ή ιδανικά καθόλου.

Στην πρώτη προσέγγιση, οι περιβαλλοντικές παράμετροι που ελέγχονται είναι η ρύθμιση της σχετικής υγρασίας του αέρα ή η ρύθμιση της θερμοκρασίας της επιφάνειας και σε κάποιες περιπτώσεις η εφαρμογή ζεστού ρεύματος αέρα προς την επιφάνεια. Η θέρμανση του υλικού μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης όπου κρατώντας την θερμοκρασία της επιφάνειας συνεχώς πάνω από το σημείο δρόσου (dew point) αποτρέπεται πλήρως η συμπύκνωση ενώ εφαρμόζοντας ζεστό ρεύμα αέρα προκαλείται εξάτμιση και η συμπύκνωση ελαχιστοποιείται³¹
³² ³³. Παρόλο που οι στρατηγικές αυτές έχουν πολύ καλά αποτελέσματα στην πρόληψη και εξάλειψη της σχηματιζόμενης υγρασίας σε μια επιφάνεια, η κατανάλωση ενέργειας που απαιτούν για να λειτουργούν καθώς και οι περιορισμοί που απαιτούνται στην επιλογή υλικού και σχεδιασμού περιορίζουν την εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων σε πολύ περιορισμένες εφαρμογές.

Η **δεύτερη προσέγγιση** για κατασκευή αντιθαμβωτικών επιφανειών αφορά την δημιουργία επιφανειών οι οποίες χωρίς άλλη εξωτερική παρέμβαση (όπως θέρμανση) θα αποτρέπουν «παθητικά» την μείωση της οπτικής διαπερατότητας της επιφάνειας που προκαλεί η έντονη υγρασία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί ρυθμίζοντας τις ελκτικές σχέσεις που αναπτύσσει η επιφάνεια με το υγρό, χρησιμοποιώντας δηλαδή υπερυδρόφιλες ή υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Πράγματι οι επιφάνειες αυτές αποτελούν ιδανικούς υποψήφιους για αντιθαμβωτικές επιφάνειες αφού οι μεν υπερυδρόφιλες σχηματίζουν συμπύκνωση σε μορφή ενιαίου φιλμ η οποία δεν διαταράσσει τις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας ενώ οι δε υπερυδρόφοβες σχηματίζουν σταγόνες οι οποίες όμως

παραμένουν μικρές σε μέγεθος με μεγάλη κινητικότητα αποχωρώντας συνεχώς από την επιφάνεια αφήνοντας την στεγνή κατά σημεία. Έτσι συνολικά η οπτική διαπερατότητα δεν επηρεάζεται σημαντικά. Αυτές οι επιφάνειες πολλές φορές συνοδεύονται από και άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως του αυτοκαθαρισμού, της αυτοεπούλωσης, της αντιβακτηριδιακής δράσης και άλλα.

Τέτοιες επιφάνειες κατασκεύασαν οι Briscoe et al.¹⁸ σε διάφορα πλαστικά φιαλίδια (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο και πολυμεθυλομεθακρυλικό) και δείγματα γυαλιού που καλύπτονταν από υγρασία-ομίχλη. Διαπιστώθηκε ότι το μεταδιδόμενο φως παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο κατά 90% σε υποστρώματα που χαρακτηρίστηκαν με WCA μικρότερη των 40 ° ωστόσο, η επιφανειακή ομίχλη-υγρασία μείωσε τη μετάδοση του προσπίπτοντος φωτός έως περίπου 50% όταν η γωνία επαφής (WCA) ήταν μεταξύ 40° και 90 ° μοιρών. Για ένα WCA μεγαλύτερο από 90 ° δηλαδή σε υδρόφοβες επιφάνειες, προβλεπόταν μια ελαφρά ανάκτηση της διαπερατότητας η οποία και παρατηρήθηκε στα δείγματα από πολυαιθυλένιο. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσε με δικά του πειράματα και οι Pieters et al.³⁴ σε δείγματα πολυαιθυλενίου.

2.2.2 Παράμετροι ελέγχου και κατασκευής υδρόφιλων και υδρόφοβων αντιθαμβωτικών επιφανειών

Όπως και τα είδη διαβροχής είχαν πρωτίστως παρατηρηθεί στη φύση κυρίως σε φυτά έτσι και οι αντιθαμβωτικές επιφάνειες υπάρχουν στη φύση ως επιφάνειες οφθαλμών κυρίως εντόμων. Για παράδειγμα η όραση των κουνουπιών δεν επηρεάζεται όταν πετούν σε έντονη υγρασία αφού τα υπερυδρόφοβα μάτια τους δεν επιτρέπουν την συμπύκνωση στην επιφάνεια τους³⁵. Καθ' ομοίωση λοιπόν αυτών των επιφανειών προσπαθούν να φτιαχτούν επιφάνειες που μιμούνται τη δομή των φυσικών επιφανειών και πετυχαίνουν τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτές. Οι επιφάνειες αυτές ονομάζονται βιο-μιμικές. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι είτε είναι βιο-μιμικές είτε όχι, είτε φέρουν μαζί και άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως η αυτοεπούλωση είτε όχι, οι διάφανες υπερυδρόφοβες ή υπερυδρόφιλες επιφάνειες δύναται να κατασκευαστούν με δυο τρόπους. Ο πρώτος είναι με κάποιου είδους επίστρωση (coating) και ο δεύτερος με απευθείας τροποποίηση της επιφάνειας τους.

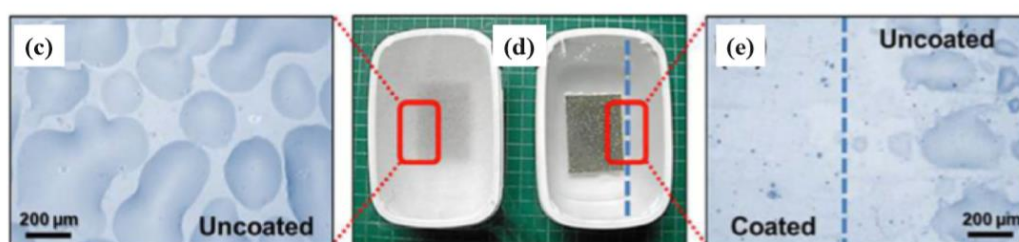
Η διαφάνεια της κάθε επιφάνειας που δημιουργείται μελετάται συνήθως με οπτικές μετρήσεις της ανακλαστικότητας και της οπτικής διαπερατότητας καθώς επίσης και με την παρατήρηση 'δια της οράσεως', αφού διαφανής μια επιφάνεια θεωρείται, σύμφωνα με τον ορισμό της, η επιφάνεια εκείνη που μπορούμε καθαρά να διακρίνουμε τι βρίσκεται πίσω της. Η έρευνα επομένως εστιάζεται αφενός αρχικά οι κατασκευασμένες επιφάνειες να είναι διαφανείς και συγχρόνως καθώς έντονη υγρασία συμπυκνώνεται στην επιφάνεια τους, να μην επηρεάζεται σημαντικά η διαφάνεια των επιφανειών ή ιδανικά να μην επηρεάζεται καθόλου. Οι συνθήκες για τα παραπάνω διαφέρουν σημαντικά καθώς η επιφάνεια και ο κορεσμένος αέρας μπορεί να έχουν διαφορά θερμοκρασίας από 5 °C και πάνω, ακόμα και 40 °C. Τα περισσότερα πειράματα εκτελούνται με 2 πρωτόκολλα, είτε κρατώντας την επιφάνεια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 22 °C) και εκθέτοντας την σε λουτρό νερού που βράζει (ατμοί 100 °C) είτε ψύχοντας την θερμοκρασία σε κάποια θερμοκρασία και εκθέτοντας την σε αέρα θερμοκρασίας δωματίου κορεσμένο σε υγρασία. Το δεύτερο πρωτόκολλο ελέγχου της αντιθαμβωτικότητας χρησιμοποιείται επίσης και για να

ελεγχθούν και οι αντιπαγωγικές ιδιότητες της επιφάνειας όπου σε αυτήν την περίπτωση η επιφάνεια ψύχεται υπό του μηδενός. Επίσης τα πειράματα μπορεί να διαφέρουν στις περιφερειακές συνθήκες τους αφού μπορεί κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης να εφαρμόζεται ρεύμα αέρα ή όχι. Τέλος, υπάρχουν πειράματα στα οποία η διαπερατότητα μετρείται κατά τη διάρκεια που υφίστανται οι συνθήκες συμπύκνωσης και οι παράμετροι που την ενισχύουν, ενώ σε άλλα η διαπερατότητα και η διαφάνεια μετρούνται αμέσως μόλις σταματήσουν οι συνθήκες που προκαλούν την συμπύκνωση, π.χ μόλις απομακρυνθεί η επιφάνεια από το λουτρό ατμού. Το τελευταίο πρωτόκολλο συχνά χρησιμοποιείται για να διαπιστωθεί πόσο γρήγορα μπορούν οι επιφάνειες να επανέλθουν σε σχέση με μια μη επεξεργασμένη επιφάνεια.

Άλλη μια σημαντική παράμετρος για τις επιφάνειες είναι η ανθεκτικότητα των επιφανειών σε μηχανικές δυνάμεις αλλά κυρίως σε χρήσεις, δηλαδή πόσο μπορεί να διατηρήσει τις ιδιότητες τις σε βάθος χρόνου με παρουσία υγρασίας ή χωρίς. Οι παραπάνω έλεγχοι γίνονται με διάφορους τρόπους όπως αντοχή σε μηχανική καταπόνηση από μύτη μολυβιού καθώς και εφαρμογή πολλαπλών κύκλων έντονης υγρασίας.

2.2.3 Αντιθαμβωτικές επιφάνειες με εναπόθεση επίστρωσης

Οι Li et al. εισήγαγαν τους ναοκρυστάλλους κυτταρίνης ως πολύ καλές υποψήφιους για τη δημιουργία αντιθαμβωτικών οργανικών επιστρώσεων σε διάφορα εύκαμπτα υλικά συσκευασίας τροφίμων όπως PET OPP, OPA και CELL.³⁶ Η εναπόθεση στα υλικά PET και OPA έδειξε αξιοσημείωτες καλές αντιθαμβωτικές ιδιότητες. Οι γωνίες επαφής και υστέρησης που παρατηρήθηκαν είναι 12° και 27° μοίρες αντίστοιχα ενώ η τραχύτητα δεν φαίνεται να είχε μεγάλη επίδραση στην συμπεριφορά της διαβροχής. Δεν φάνηκε δηλαδή να βελτιώνει περαιτέρω τις αντιθαμβωτικές επιφάνειες. Οι μεμβράνες συσκευασίας επισφράγισαν ένα δοχείο και στην συνέχεια εκτέθηκαν σε ατμό 100 °C. Στην Εικόνα 25 φαίνεται η πολύ καλή αντιθαμβωτική επίδοση της επεξεργασμένης επιφάνειας καθώς στο αριστερό δοχείο όπου η μεμβράνη συσκευασίας δεν έχει υποστεί επεξεργασία δεν μπορούμε να διακρίνουμε τι υπάρχει μέσα.

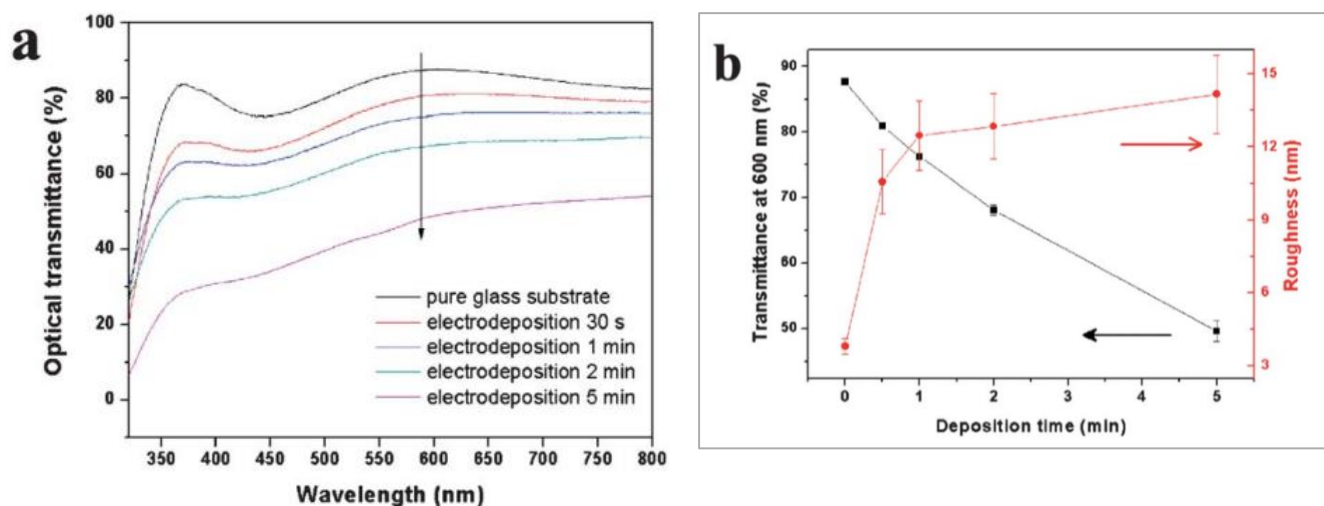


Εικόνα 25 (Κέντρο) 2 δοχεία που έχουν καλυφθεί με μεμβράνες συσκευασίας. η αριστερή με μεμβράνη δεν έχει υποστεί επεξεργασία ενώ η δεξιά έχει επίστρωση κυτταρίνης. (Li et al.36)

Μια μεγάλη κατηγορία επιστρώσεων με ευρεία εφαρμογή είναι η χρήση TiO_2 και το SiO_2 . Ενδεικτικά παραθέτουμε παρακάτω ένα μέρος των εργασιών αντιθαμβωτικών επιφανειών με βάση κυρίως το TiO_2 αλλά και το SiO_2 .

Οι Lai et al.³⁷ παρουσίασαν ένα πρωτόκολλο δημιουργίας διαφανών, υπερυδρόφιλων και υπερυδρόβων επιφανειών με ελεγχόμενη γωνία υστέρησης χρησιμοποιώντας ανόργανη επίστρωση TiO_2 . Συγκεκριμένα ανέφεραν μια διαδικασία ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης (EPD)

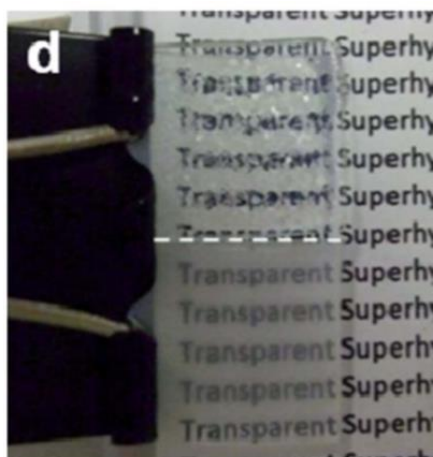
νανο-ζωνών TiO_2 τροποποιημένων με 1H, 1H, 2H, 2H-υπερφθοροκυλοτριεθοξυσιλάνιο (FAS) πολλαπλών σταδίων που τελικά θερμαίνεται στους $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ακολουθώντας την θερμική επεξεργασία, τα γυαλιά ITO που υπέστησαν επεξεργασία έγιναν υπερυδροφιλά ($\text{WCA} \approx 0^\circ$ μέσα σε 0.24 δευτερόλεπτα) εξαιτίας της απομάκρυνσης της μονοστοιβάδας FAS ενώ διατήρησαν τη μορφολογία των νανοζωνών. Μετά την κατασκευή της κάθε επιφάνειας μετρήθηκε η διαπερατότητα της, όπου όσο μικρότερος ο χρόνος εναπόθεσης τόσο υψηλότερη η διαφάνεια και συγχρόνως όμως χαμηλότερη η υπερυδροφιλικότητα. Στην Εικόνα 26, a φαίνεται η σχέση διαφάνειας και χρόνου εναπόθεσης.



Εικόνα 26. a) Η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στην διαφάνεια. Όσο χρονικά μεγαλύτερη εναπόθεση γίνεται τόσο μειώνεται η οπτική διαπερατότητα. b) χρόνος εναπόθεσης συναρτήσει της διαφάνειας και της τραχύτητας. Όσο η τραχύτητα αυξάνεται, η οπτική διαπερατότητα μειώνεται (Lai et al.3738)

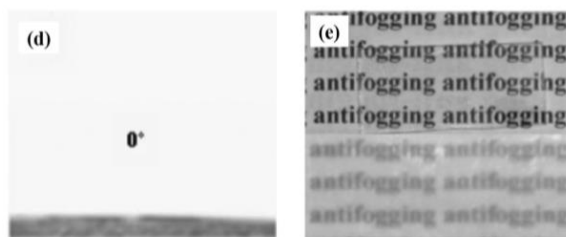
Γενικά, έχει αποδειχτεί ότι τα μεγέθη της διαφάνειας και της τραχύτητας είναι δυο ανταγωνιστικά μεγέθη. Μεγαλύτερη τραχύτητα εξασφαλίζει περισσότερη υπερυδροφιλία και συνεπώς καλύτερες αντιθαμβωτικές επιδόσεις, ταυτόχρονα όμως μειώνει τη διαφάνεια. Το παραπάνω φαίνεται κι από τις πειραματικές μετρήσεις των Lai et al.³⁷ στην Εικόνα 26, b.

Στην συνέχεια η υπερυδροφιλή επιφάνεια νανοζωνών ψυχράνθηκε στους $-4\text{ }^\circ\text{C}$ και εκτέθηκε σε ατμόσφαιρα υγρασίας 50%. Στην Εικόνα 27 φαίνεται η σύγκριση της με ακατέργαστη επιφάνεια.



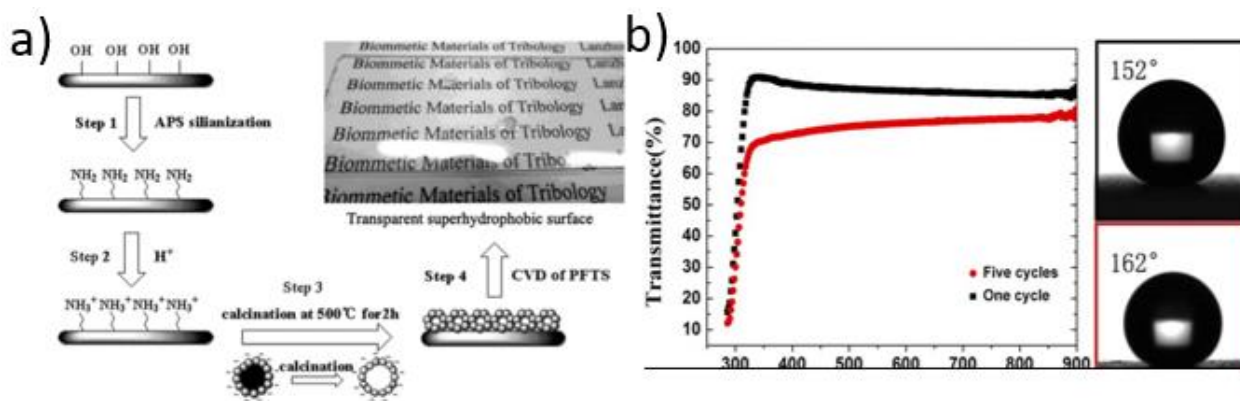
Εικόνα 27 (Πάνω) ακατέργαστη επιφάνεια, (κάτω) υπερυδροφιλή επιφάνεια. Η σύγκριση των δυο επιφανειών δείχνει ότι η υδροφιλή επιφάνεια έχει μεν απωλέσει μέρος της διαύγειας της εξαιτίας της επεξεργασίας για τη δημιουργία της, είναι όμως πλήρως αντιθαμβωτική παρουσία υγρασίας (Lai et al.37)

Τα τελευταία χρόνια μεγάλη έμφαση έχει δοθεί και στην κατασκευή αντιθαμβωτικών επιφανειών με επιστρώσεις από πυριτία SiO_2 αφού αφενός έχει δειχθεί ότι επηρεάζει λιγότερο τις οπτικές ιδιότητες μιας επιφάνειας σε σχέση με το TiO_2 και αφετέρου η επιφάνεια πυριτίας είναι εγγενώς υδροφιλή. Σε αυτό το πλαίσιο οι Liu X. και He J. ανέπτυξαν αντιθαμβωτικές επιστρώσεις επιφανειών αποτελούμενες από νανόσωματιδία με μορφή βατόμουρων³⁹. Τα νανόσωματιδία είναι ανθρακικές σφαίρες πολυεστυρενίου (PS) με 2 στρώσεις νανοσωματιδίων πυριτίου και το μέγεθος τους είναι της τάξης των 500 nm. Η δημιουργία αυτών των σφαιρών γίνεται συνδυάζοντας την τεχνική συναρμολόγησης κατά στρώμα ή layer by layer (LbL) με τη μέθοδο του προτύπου εκμαγείου. Η μέθοδος εκμαγείου είναι βασικά η εκλεκτική απομάκρυνση αρνητικά φορτισμένων νανοσφαιρίων οργανικού πολυεστυρενίου (PS) που περιβάλλεται από SSNP από ολόκληρη την επίστρωση με πύρωση στους 550 °C. Από την πύρωση η επιφάνεια μετατρέπεται σε υπερυδροφιλική (WCA=0° μοίρες) μέσα σε 0.033 sec και παρέμεινε αμετάβλητη για περισσότερο από 20 ημέρες. Όσον αφορά τις αντιθαμβωτικές του ιδιότητες, τα επικαλυμμένα γυαλιά παρέμειναν σε θερμοκρασία -18°C για 3 ώρες και στην συνέχεια εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα με σχετική υγρασία 50%. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 28 (c) . Στο πάνω μέρος της φωτογραφίας η επιφάνεια είναι με επίστρωση ενώ στο κάτω μέρος δεν έχει υποστεί επεξεργασία. Στην αριστερή εικόνα (d) φαίνεται η γωνία επαφής μόλις η επιφάνεια έγινε υπερυδροφιλή μετά την θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 28 (d) γωνία επαφής (c) πάνω επιφάνεια με επίστρωση, κάτω απλό γυαλί χωρίς επίστρωση, διακρίνεται η μεγάλη διαφορά στην διαύγεια παρουσία υγρασίας. (Liu X. Et al39)

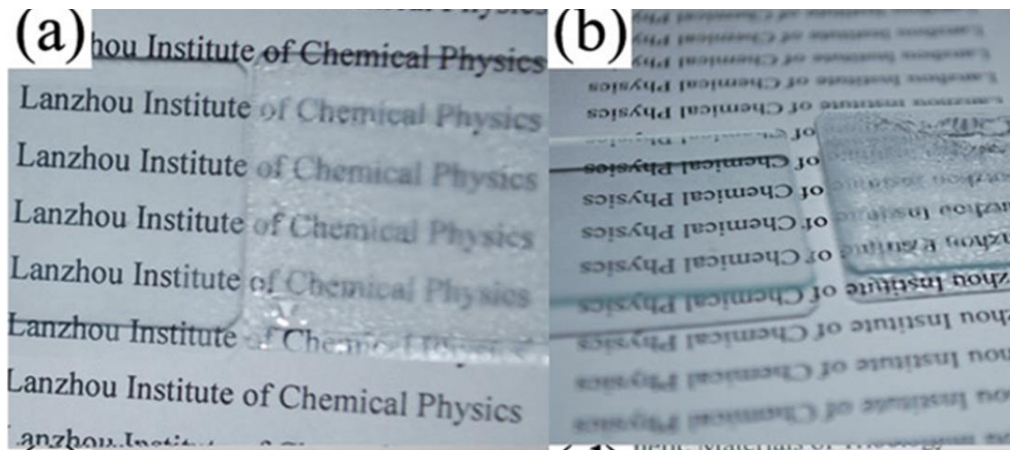
Έναν άλλο “πράσινο” τρόπο δημιουργίας νανοσωματιδίων με μορφή βατόμουρου παρουσίασαν οι Chen et al.⁴⁰. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η απευθείας ανάπτυξη σωματιδίων πυριτίου σε πυρήνες άνθρακα, χωρίς προηγουμένως επεξεργασία, με πολυηλεκτρολύτες (μέθοδος Stöber). Η παραπάνω διεργασία φαίνεται αναλυτικά στην Εικόνα 29. Στο βήμα 3 γίνεται θερμική επεξεργασία στους 500 °C όπου οι νανόσφαιρες αποπυρηνοποιούνται από τον άνθρακα ώστε να επιτευχθεί η διαφάνεια της επιφάνειας. Στο πέρας αυτού του σταδίου οι επιφάνειες είναι υπερυδρόφιλες ενώ για τη δημιουργία υπερυδρόφοβων γίνεται μια επιπλέον επικάλυψη με υλικό χαμηλής ενέργειας όπως PFTS (βήμα 4). Μετά τη διεργασία η διάμετρος των σωματιδίων πυριτίου είναι της τάξης των 400 nm ενώ τα ιεραρχικά δομημένα φιλμ που δημιουργούνται έχουν σχετικά υψηλή διαπερατότητα ($T_{average} = 90\%$) και διατηρούν τα ποσοστά αυτά της διαφάνειας τους και μετά την έκθεση σε υγρό περιβάλλον. Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες που δημιουργήθηκαν με αυτό το πρωτόκολλο παρουσίασαν γωνία επαφής 152° και γωνία υστέρησης 8° . Στην έρευνα εξετάστηκε κατά πόσο αυξάνοντας τις στρώσεις εναπόθεσης αλλά και από την επιλογή υλικών, το γυαλί διατηρεί την οπτική του διαπερατότητα. Στην Εικόνα 29,b που ακολουθεί φαίνεται πως ουσιαστικά περισσότερο υπερυδρόφοβη επιφάνεια οδηγεί σε χαμηλότερη οπτική διαπερατότητα αφού ο ένας κύκλος επίστρωσης οδηγεί σε οπτική διαπερατότητα 90% (μαύρη γραμμή) ενώ οι 5 κύκλοι επίστρωσης (dip coating) προκαλούν μείωση στην διαφάνεια παρουσιάζοντας 75% διαπερατότητα στο φάσμα του ορατού, παρόλο που η τελική επιφάνεια οδηγεί σε μεγαλύτερη γωνία επαφής, συνεπώς μεγαλύτερη υδροφοβικότητα (κόκκινη γραμμή)



Εικόνα 29 α)πρωτόκολλο κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών β) Η οπτική διαπερατότητα επιφάνεια με έναν και πέντε κύκλους εναπόθεσης . (Chen et al.40)

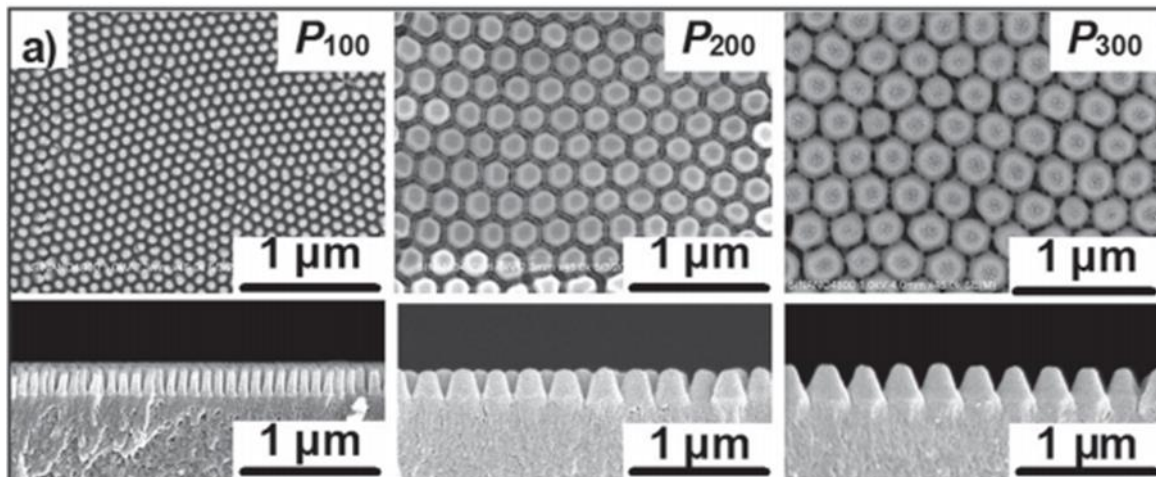
Μια άλλη προσέγγιση για κατασκευή αντιθαμβωτικών επιφανειών με χρήση υπερυδρόφιλων και υπερυδρόφοβων επιφανειών φαίνεται παρακάτω. Οι επιφάνειες εκτέθηκαν σε λουτρό νερού που έβραζε και συγκρίθηκαν με απλό γυαλί. Οι υπερυδρόφιλες λόγω της δημιουργίας φιλμ είχαν πολύ καλύτερη οπτική διαπερατότητα από τις υπερυδρόφοβες. Παρόλα αυτά οι υπερυδρόφοβες συγκρινόμενες με το απλό γυαλί έχουν σημαντικά καλύτερη συμπεριφορά

εναντίον της υγρασίας αφού λόγω του μεγαλύτερου επιφανειακού εμβαδού τους η εξάτμιση επιταχύνεται ενώ λόγω της διαβρεξιμότητας τους, αν στραφούν σε μικρή κλίση οι σταγόνες απομακρύνονται αμέσως. Έτσι τελικά η διάρκεια ζωής της συμπυκνωμένης υγρασίας πάνω στις υπερυδρόφοβες είναι κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με το κοινό γυαλί. Στην Εικόνα 30 φαίνονται οι αντιθαμβωτικές επιδόσεις της υπερυδρόφιλης επιφάνειας ως προς απλό γυαλί σε λήψεις από πάνω και από το πλάι.



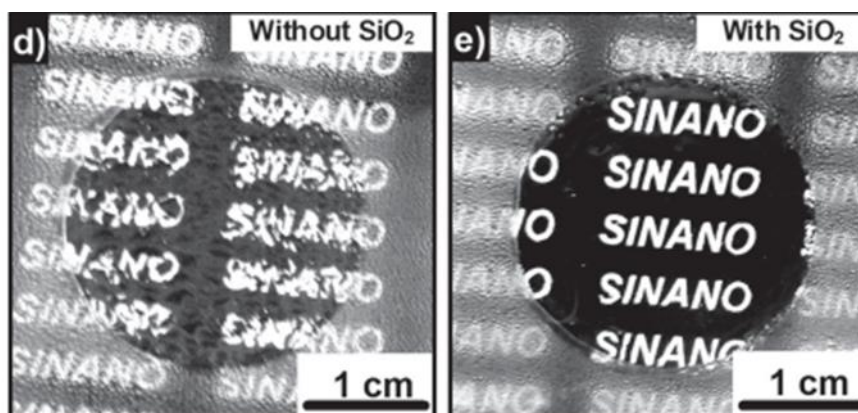
Εικόνα 30 (α) αριστερά υπερυδρόφιλη επιφάνεια δεξιά απλό γυαλί . (b) αριστερά υπερυδρόφιλη επιφάνεια και δεξιά απλό γυαλί σε πλαϊνή λήψη. Παρατηρούμε ότι η υγρασία στην επιφάνεια μειώνει ακόμα περισσότερο την διαύγεια όταν κοιτάμε πλάγια. (Chen et al.40)

Χρησιμοποιώντας την πυριτία (SiO_2) ως βασικό συστατικό της επίστρωσης οι Liu et al.⁴¹ πρότειναν μια βιομιμική επίστρωση, εμπνευσμένη από τα μάτια των κουνουπιών. Στο πρότυπο κατασκευής που πρότειναν, ένα υμένιο πάχους 30 nm από νανοσωμάτια πυριτίου εναποτέθηκε σε επιφάνεια PMMA στην οποία επιφάνεια είχαν κατασκευαστεί ήδη νανοδομές θηλών (nanopirples). Οι Liu et al. συμπέραναν ότι η απόδοση των οπτικών ιδιοτήτων των βιομιμικών φιλμ εξαρτάται από την περίοδο και τα ύψη των νανοδομών. Έτσι αρχικά κατασκευάστηκαν νανοδομές σε PMMA με σταθερό ύψος ($H=200\text{nm}$) αλλά διαφορετική περίοδο και συγκεκριμένα 100, 200 και 300 nm (αναφέρονται ως P_{100} , P_{200} και P_{300}), έτσι ώστε να μετρηθεί πόσο επιδρά η περίοδος στην αντι-ανακλαστικότητα του φιλμ. Τα παραπάνω φαίνονται σε εικόνες SEM (Εικόνα 31).



Εικόνα 31 Εικόνες SEM από τις νανοδομές σε PMMA με σταθερό ύψος δομών H και διαφορετική περίοδο δομών P. (Liu et al.41)

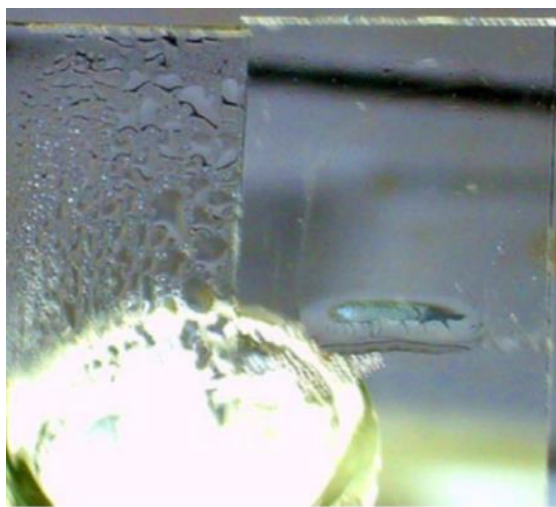
Στην συνέχεια τα φιλμ εξετάστηκαν ως προς τις αντι-ανακλαστικές τους ιδιότητες και την οπτική τους διαπερατότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επιφάνεια με περίοδο δομών 200 nm δηλαδή η P₂₀₀ είχε την καλύτερη συμπεριφορά, αφού η διαπερατότητα της επιφάνειας άγγιζε το 99,6% και η μέση ανάκλαση (σε κάθετη θέση) δεν ξεπερνούσε το 0,6% με το απλό γυαλί να έχει 8%. Έτσι επιλέχθηκε η επιφάνεια P₂₀₀ και κρατώντας σταθερή την περίοδο των νανοδομών στα 200 nm, φτιάχτηκαν επιφάνειες με διαφορετικά ύψη νανοδομών και συγκεκριμένα για H 150 nm, 200nm, 250nm, 300nm, 450nm, 650 και 850nm. Παρατηρήθηκε ότι το ύψος παίζει σημαντικό στην ανάκλαση ιδίως στα μεγάλα μήκη κύματος καθώς διαπιστώθηκε ότι όσο μεγαλώνει το ύψος των νανοδομών η ανάκλαση στα μεγάλα μήκη κύματος μειώνεται δραστικά. Ως ιδανική επιφάνεια επιλέχθηκε η επιφάνεια με περίοδο νανοδομών P=200nm και ύψος νανοδομών H=650nm. Τέλος, ως προς τις αντιθαμβωτικές ιδιότητες η υπερυδρόφιλη επιφάνεια εκτέθηκε σε ατμό για 15 λεπτά μαζί με μια επιφάνεια χωρίς εναπόθεση υμενίου SiO₂. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 32.



Εικόνα 32 (d) απλό PMMA και (e) επεξεργασμένη υπερυδρόφιλη επιφάνεια σε έντονη υγρασία. (Liu et al.41)

Μια ακόμη προσέγγιση κατασκευής υπερυδρόφιλων αντιθαμβωτικών επιστρώσεων είναι η χρήση της αιθυλενογλυκόλης (PEG), επίσης γνωστή ως «πολυ -αιθυλενοξείδιο (PEO)» ή «πολυ -

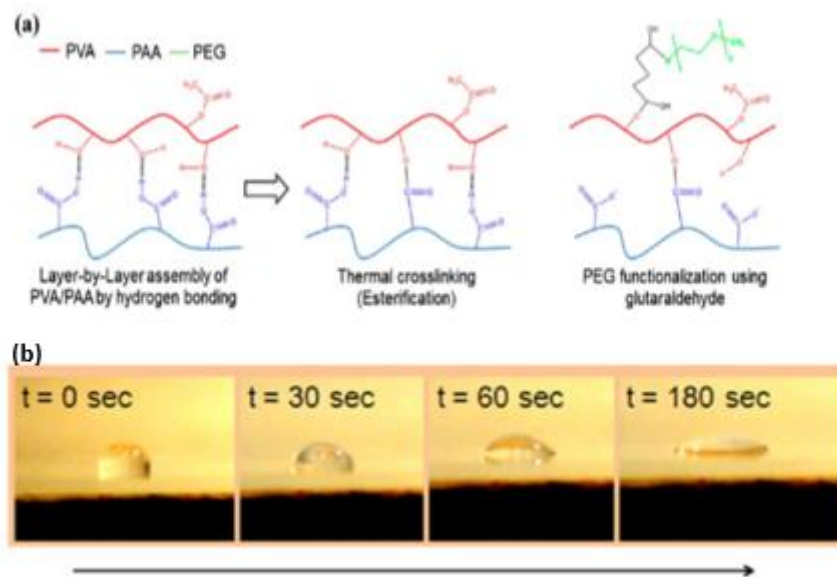
οξυαιθυλένιο (POE)», Οι λόγοι που την καθιστούν καλή υποψήφια είναι ότι πρώτον, τα μόρια PEG είναι υδρόφιλα και συνεπώς προσφέρονται για επικαλύψεις με ικανότητα απορρόφησης του ύδατος και, δεύτερον, το PEG μπορεί από μόνο του να χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας σχηματισμού σταυρο-δεσμών (crosslinks) που συντελεί στην βελτίωση τόσο της χημικής όσο και της μηχανικής σταθερότητας των φιλμ χωρίς να διακυβεύεται η απόδοση κατά της έντονης υγρασίας. Σε αυτό το πνεύμα οι Molina et al.⁴² παρασκεύασαν αντιθαμβωτικές επικαλύψεις κατασκευασμένες από πολυ -αιθυλενοξειδίο που ενεργοποιήθηκαν με (3-ισοκυανατοπροπυλο) τριαιθοξυσιλάνιο. Η υδρόφιλη φύση των ταινιών PEO (WCA = 20 °) επιβεβαίωσε την παρατηρούμενη υψηλή διαφάνεια του επικαλυμμένου γυαλιού μετά από έκθεση σε ατμούς από βραστό νερό (Εικόνα 33).



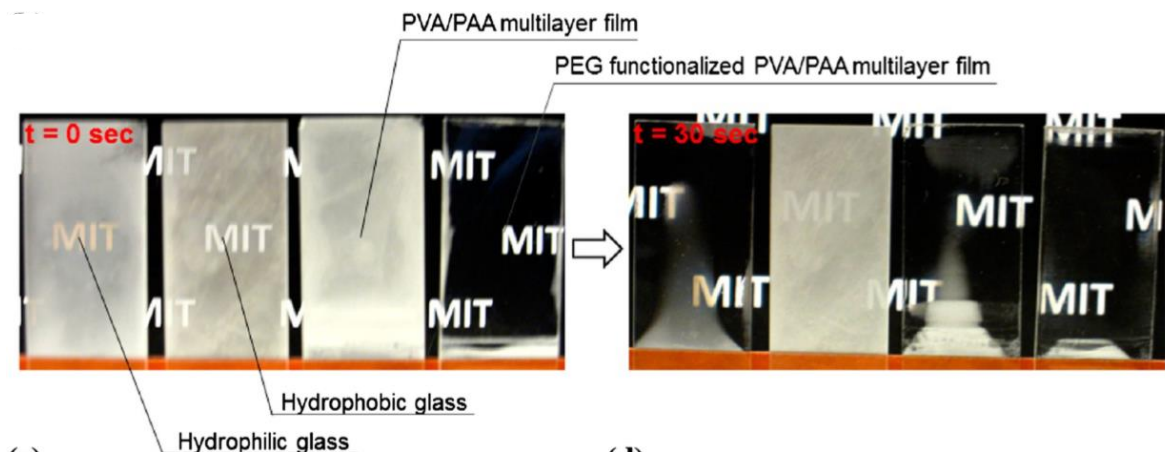
Εικόνα 33 δεξιά η επικαλυμμένη επιφάνεια σε έκθεση της σε ατμό. αριστερά η ανεπεξέργαστη επιφάνεια σε έκθεση της σε ατμό. (Molina et al.⁴²)

Για τις επιστρώσεις από πολυμερή οι Lee et al.⁴³ έδειξαν ότι η προσθήκη τμημάτων PEG σε υβριδικής διαβρεξιμότητας αυτοοργανούμενα (PVA / PAA)₃₀ φιλμ, βελτίωσε τις αντιθαμβωτικές και αντιθαμβωτικές ιδιότητες του φιλμ. Συγκεκριμένα το PEG ανέπτυξε με σταυρο- δεσμούς με το (PVA / PAA)₃₀ και η επικάλυψη εμφάνισε ασυνήθιστα υψηλή γωνία επαφής ύδατος, περίπου 117 ° μοίρες η οποία μειώθηκε σε 50 ° μοίρες σε χρόνο 600s λόγω ενός φαινομένου αναδιάταξης της επιφάνειας. Αναλυτικότερα η μέθοδος κατασκευής των Lee et al. ήταν η ένωση PVA και PAA με δεσμούς υδρογόνου με τη μέθοδο εναπόθεσης κατά στρώμα (LbL). Στη συνέχεια γίνεται εστεροποίηση και προστίθενται τμήματα PEG όπου ενεργοποιούνται με γλουταραλδεΐδη. Αφού τα τμήματα PEG προστεθούν, η επιφάνεια παρουσιάζει υδρόφοβη συμπεριφορά ενώ με την πάροδο του χρόνου η γωνία επαφής μειώνεται (φτάνει τις 50 ° μοίρες) και η επιφάνεια μετατρέπεται σε υδρόφιλη (Εικόνα 34), για αυτό και οι επιφάνειες αυτές ονομάστηκαν υβριδικής διαβρεξιμότητας. Το παραπάνω πρωτόκολλο φαίνεται στην Εικόνα 34,b. Στη συνέχεια κάτω από μια επιθετική δοκιμή της επιφάνειας στην υγρασία τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επιφάνεια διατηρούσε την ιδιότητα να βλέπουμε καθαρά τι υπάρχει πίσω της, εμφανίζοντας πολύ χαμηλή παραμόρφωση της εικόνας, με αξιοσημείωτη μετάδοση του φωτός (Taverage > 90%). Η δοκιμή στην υγρασία έγινε ψύχοντας τις επιφάνειες στους -19,6 °C και εκθέτοντας τις σε ατμόσφαιρα με

σχετική υγρασία 40%. Στο πείραμα συγκρίθηκαν τέσσερις επιφάνειες : μια υδρόφιλη επιφάνεια, μια υδρόφοβη, μια επιφάνεια με απλή επίστρωση (PVA / PAA)₃₀ χωρίς προσθήκη PEG και μία επιφάνεια με επίστρωση (PVA / PAA)₃₀ με προσθήκη PEG. Οι επιφάνειες αυτές όταν εκτέθηκαν στην υγρασία βρίσκονταν στους -20°C περίπου βαθμούς σε περιβάλλον με θερμοκρασία 22°C και σχετική υγρασία 40%. Στο χρόνο 0 sec στις τρεις πρώτες επιφάνειες αμέσως δημιουργήθηκε πάγος εμποδίζοντας την μετάδοση του φωτός, ενώ από αυτές τις τρεις συγκριτικά την καλύτερη επίδοση φαίνεται να έχει η υπερυδρόφοβη η οποία διατηρεί σε σχετικά μεγαλύτερο βαθμό την οπτική της διαπερατότητα σε σχέση με την απλή υπερυδρόφιλη και την (PVA / PAA)₃₀ . Αντιθέτως στην επιφάνεια με επίστρωση (PVA / PAA)₃₀ που είχε προστεθεί PEG, τα επίπεδα οπτικής διαπερατότητας διατηρήθηκαν αποτρέποντας την δημιουργία πάγου στην επιφάνεια. Στα 30 sec του πειράματος η επιφάνεια με PEG διατηρεί τα επίπεδα της οπτικής διαπερατότητας της (Taverage > 90%) ενώ συγχρόνως και η επιφάνεια χωρίς προσθήκη PEG καθώς και η απλή υδρόφιλη έχουν ανακτήσει την διαφάνεια τους σε μεγάλο βαθμό. Στον ίδιο χρόνο η υδρόφοβη επιφάνεια δεν απαλλάχθηκε από τον πάγο αλλά αντιθέτως μειώθηκε περαιτέρω η οπτική της διαπερατότητα . Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στην Εικόνα 35.



Εικόνα 34 (a) πρωτόκολλο κατασκευής επίστρωσης (b)μείωση της γωνίας επαφής με την πάροδο του χρόνου. (Lee et al.43)

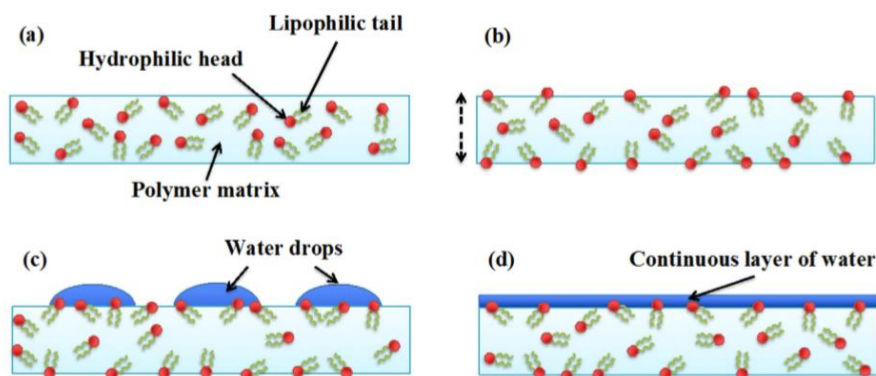


Εικόνα 35 Επιφάνειες διαφορετικής διαβροχής που συγκρίθηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες μετά από εφαρμογή υγρασίας σε χρόνο 0sec και 30 sec μετά. (Lee et al.43)

2.2.4 Αντιθαμβωτικές επιφάνειες με εκτράχυνση επιφάνειας

Εκτός από την εναπόθεση επίστρωσης, ένας άλλος τρόπος για να τροποποιηθεί η τάση διαβροχής από το νερό σε ένα συγκεκριμένο υλικό, συνίσταται στην επεξεργασία της επιφανειακής της χημείας χωρίς την επίδραση στο κυρίως σώμα του υλικού. Είναι ευρέως γνωστό το γεγονός ότι στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται τόσο στην επένδυση θερμοκηπίου όσο και στη συσκευασία τροφίμων πραγματοποιείται συμπύκνωση, καθώς είναι συνήθως χαμηλής επιφανειακής ενέργειας θερμοπλαστικά, όπως πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και πολυστυρένιο. Η αντιθαμβωτική απόδοση αυτών των υλικών μπορεί να βελτιωθεί μέσω επιφανειακών επεξεργασιών⁴⁴, συμπεριλαμβανομένου του συμπολυμερισμού μοσχεύματος, της επεξεργασίας πλάσματος και της ιοντικής εμφύτευσης και άλλες. Αυτές οι τεχνικές έχουν αποδείξει ευρέως την αποτελεσματικότητά τους στην αύξηση της υδροφιλικότητας ενός υλικού χωρίς την ανάγκη να εναποτίθεται ένα νέο, πιο υδρόφιλο υλικό από πάνω. Μια τεχνική ενίσχυσης της υδροφιλικότητας των πολυμερών υλικών μπορεί να επιτευχθεί είτε με την εναπόθεση ενός αντιθαμβωτικού διαλύματος στην επιφάνεια είτε με την άμεση ενσωμάτωση πρόσθετων αντιθαμβωτικών στο σώμα του υλικού⁴⁵. Μέχρι σήμερα, η χρήση των πρόσθετων εμφανίζει την καλύτερη επιλογή, αφού εξασφαλίζει μια πιο μακροχρόνια αντιθαμβωτική δράση ενώ ταυτόχρονα εμποδίζεται την επαφή του αντιθαμβωτικού παράγοντα με τις καλλιέργειες ή τα συσκευασμένα τρόφιμα. Τα πρόσθετα κατά της νέφωσης της επιφάνειας, τα οποία είναι γνωστότερα ως "μη ιονικά επιφανειοδραστικά" ή "τασιενεργά", αποτελούνται από δύο περιοχές, δηλαδή μια υδρόφιλη κεφαλή και μια λιπόφιλη ουρά (δηλαδή αμφίφιλα μόρια). Παραδείγματα πρόσθετων για αντιθαμβωτικά φίλτρα περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων εστέρες σορβιτάνης, πολυαιθυλενογλυκόλη, γλυκερόλη, πολυαιθερική αλκοόλη, φαινόλη και N-στεαρυλοδιαιθανολαμίνη⁴⁶. Για εφαρμογές συσκευασίας, οι τυπικές συγκεντρώσεις αυτών των μορίων συνήθως κυμαίνονται από 1% έως 3% κατά βάρος. Ο μηχανισμός δράσης αυτών των αντιθαμβωτικών παραγόντων απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 36. Αναλυτικά στο στην εικόνα (a) αρχικά τα πρόσθετα διασπείρονται στην επιφάνεια όπου τείνουν να μεταναστεύσουν προς την διεπιφάνεια του υλικού και προσανατολίζονται κατάλληλα ώστε η επιφάνεια να γίνει πιο υδρόφιλη (b). Όταν γίνει η συμπύκνωση μέρος των πρόσθετων

διαλύεται μέσα στο νερό χαμηλώνοντας την επιφανειακή τάση του (c), έτσι τελικά, όπως φαίνεται στην (d), οι σταγόνες κατευθείαν απλώνονται πάνω στην επιφάνεια.

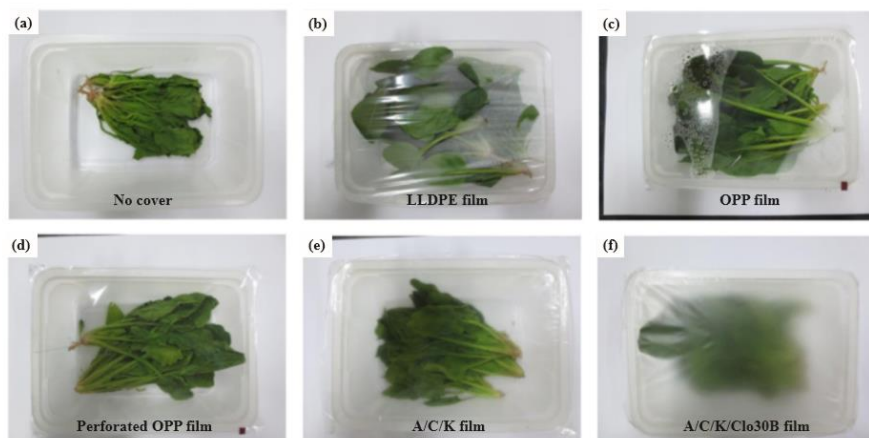


Εικόνα 36 μηχανισμός δράσης πρόσθετων (Singh, P. et al)

Το μειονέκτημα προσθήκης τασιενεργών είναι η δυσκολία της ρύθμισης της μετανάστευσης των πρόσθετων από το κύριο σώμα του υλικού προς την διεπιφάνεια. Για παράδειγμα μια ταχεία απελευθέρωση αυτών των μορίων από τον όγκο στην επιφάνεια στην πρώτη χρήση, οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας κατά της συμπύκνωσης σε βάθος χρόνου καθώς διαλύονται στα συμπυκνωμένα σταγονίδια. Έτσι παρόλο που η μέθοδος αυτή θεωρείται αποδοτική λύση και έχει υιοθετηθεί έως τώρα από τον κατασκευαστικό τομέα δεν είναι η ιδανική.

Για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων, ο έλεγχος της μετανάστευσης του πρόσθετου επιφανειοδραστικού μπορεί να επιτευχθεί με τη δέσμευση αυτών των μορίων σε ανόργανα νανοσωματίδια. Για παράδειγμα, οι Zhang et al.⁴⁷ δημιούργησαν φωσφορούχες ταινίες PC και PET, στις οποίες τα PEG-παράγωγα και διάφορα μονοελαϊκά εμβολιάστηκαν σε στερεά νανοσωματίδια πυριτίου (solid silica nanoparticles) συντόμως αναφερόμενα ως SSNPs. Οι Rosen-Kligvasser et al.⁴⁸ έλεγξαν τη μετανάστευση μορίων μονοελαϊκής γλυκερόλης (GMO) με μόσχευμα αυτών σε υπόμικρα τροποποιημένα SSNPs εντός γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). Η μετανάστευση των προσθέτων μπορεί επίσης να ελεγχθεί εάν προστεθεί στα πολυμερή μείγματα. Σε γενικές γραμμές, η ανάμιξη περιλαμβάνει φυσική ανάμιξη δύο ή περισσότερων υδρόφιλων/υδρόφοβων πολυμερών για να σχηματιστεί ένα μείγμα χωρίς διασταυρούμενους δεσμούς. Σε σύγκριση με ένα πολυμερές φιλμ ενός συστατικού, τα κατασκευασμένα πολυμερή μείγματα καθιστούν ευκολότερη την ικανοποίηση των επιθυμητών απαιτήσεων της επιφάνειας, όπως είναι οι κατάλληλες οπτικές, μηχανικές και διαβρεχτικές ιδιότητες. Έχουν εισαχθεί μείγματα υδρόφιλων συμπολυμερών εμβολιασμένων με μη εμφυτευμένα ώστε να ελέγχεται ο ρυθμός μετανάστευσης των αντιθαμβωτικών προσθέτων. Τα περισσότερα από τα πολυμερή υλικά που αναφερθήκαν δεν είναι ούτε βιοδιασπώμενα ούτε βιοσυμβατά. Τα πολυμερή που προέρχονται από φυσικές πηγές έχουν επίσης εξεταστεί για την κατασκευή αντιθαμβωτικών μεμβρανών για τη συσκευασία τροφίμων λόγω της αφθονίας τους, του χαμηλού κόστους και της βιοδιασπασιμότητας. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χύτευσης με διαλύτη, οι Rhim et al.⁴⁹ παρασκεύασαν τριμερή μείγματα με αγαρ (A), κ-καρραγενάνη (C) και konjac glucomannan (K) με πηλό μοντμοριλλονίτη (Cloisite® 30B) και έναν αντιβακτηριακό παράγοντα. Σε σύγκριση με άλλα

εμπορικά διαθέσιμα πλαστικά φίλτρα, όπως τα OPP και LLDPE, οι δοκιμές ομίχλης αποκάλυψαν ότι τα μείγματα A / C / K εμφανίζουν σημαντική πιθανότητα εφαρμογής σε μεμβράνες συσκευασίας, καθώς δεν παρατηρήθηκε συμπύκνωση σε γεωργικά προϊόντα υψηλής αναπνοής. Από τη σύγκριση προέκυψε το αποτέλεσμα ότι η μεμβράνη A/C/K clay παρόλο που παρουσίαζε μικρότερη γωνία επαφής από το A/C/K επέδειξε χειρότερες αντιθαμβωτικές ιδιότητες.

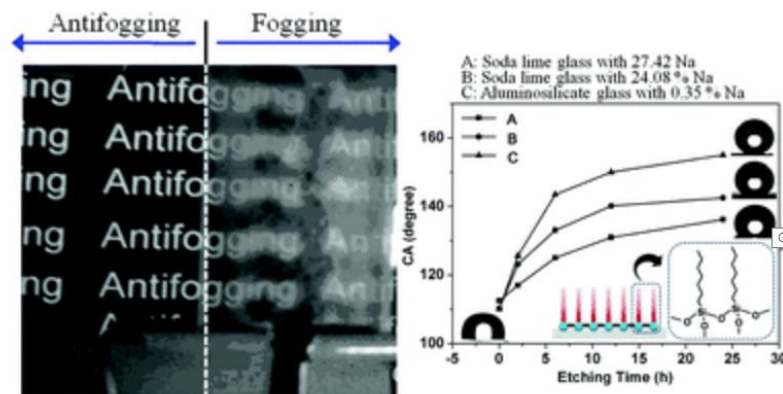


Εικόνα 37 Επίδραση συμπύκνωσης σε διαφορετικές μεμβράνες συσκευασίας σε σπανάκι μετά από ψύξη στους 5°C για 5 μέρες. (Rhim et al.49)

Τα μοντέλα Wenzel και Cassie-Baxter δείχνουν ότι ένας πρακτικός τρόπος για να επιτευχθεί ακραία διαβροξιμότητα για ένα δεδομένο υδρόφοβο ή υδρόφιλο υλικό συνίσταται στην αύξηση της του εμβαδού της επιφάνειας του. Η τελική δομή της επιφάνειας και ο σχεδιασμός της φέρουν ιδιαίτερη σημασία και συνεπώς απαιτούν λεπτομερή έλεγχο της επιφανειακής τοπογραφίας, καθώς οι οπτικές και μηχανικές ιδιότητες και η συμπεριφορά διαβροχής γενικά ως μεγέθη ανταγωνίζονται. Υπό το πρίσμα αυτών των απαιτήσεων, η ξηρή και υγρή χάραξη, οι οποίες είναι καθιερωμένες διεργασίες στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής, έχουν δημιουργήσει προϊόντα κατασκευής αντιθαμβωτικών υλικών διαμέσου της δημιουργίας επιφανειακής τραχύτητας ή πόρων καθώς και δομών subwavelength structures (SWS), δηλαδή δομές με διαστάσεις μικρότερες του μήκους κύματος του ορατού φωτός.

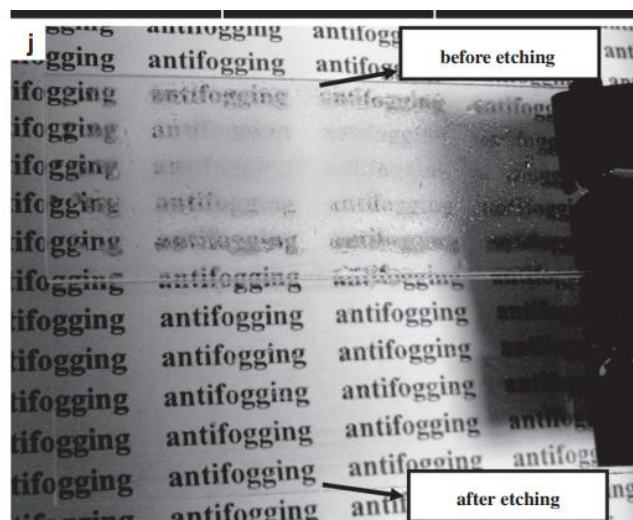
Οι Myoung et al.⁵⁰ χρησιμοποίησαν υγρή εγχάραξη σε χαμηλή θερμοκρασία (95 ° C) για να σχεδιάσουν υπερυδρόφιλα αντιθαμβωτικά γυαλιά με αντιανακλαστικά χαρακτηριστικά ευρείας εμβέλειας. Οι διαβροχές και οι οπτικές ιδιότητες των τριών διαφορετικών γυαλιών συγκρίθηκαν και συσχετίστηκαν με τις χημικές τους συνθέσεις και την επιφανειακή τους τοπογραφία όταν εγχαράχτηκαν. Οι δομές που δημιουργήθηκαν μετά από εμβάπτιση σε διαλύματα KOH μοιάζουν με νάνο-νιφάδες και ήταν παχύτερες και μεγαλύτερες στο γυαλί με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Na ενώ μία μέση διαπερατότητα 94,5% μετρήθηκε στο γυαλί με την υψηλότερη περιεκτικότητα Na μετά από 1,5 ώρες αλκαλικής κατεργασίας. Ανεξάρτητα από τη σύνθεση γυαλιού, βρέθηκε ότι ο ελάχιστος χρόνος επεξεργασίας των 4 ωρών (βάθος χαράξεως = 480 nm) είναι η τιμή κατωφλίου για να εξασφαλιστεί η διαφάνεια των γυαλιών όταν τα δείγματα ψύχονται στους -10 °C και μετά εκτίθενται στον ατμό. Στη εικόνα 38 φαίνονται αφενός οι αντιθαμβωτικές ιδιότητες ενός

εγχαραγμένου γυαλιού σε σύγκριση με ένα χωρίς επεξεργασία καθώς και η γωνία επαφής συναρτήσει του τρόπου εγχάραξης.



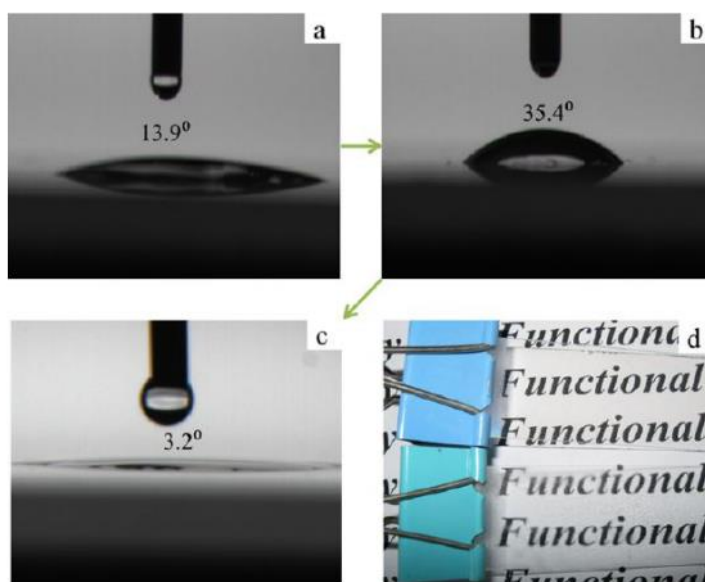
Εικόνα 38 αριστερά antifogging ιδιότητες , δεξιά γωνία επαφής συναρτήσει του χρόνος εγχάραξης (Myoung et al. 50)

Παρόμοια αλκαλική κατεργασία, αλλά σε διαλύματα NaOH διεξήχθη από τους Du et al.⁵¹ όπου το δείγμα γυαλιού εγχάραχθηκε από 5g/L NaOH στους 85 ° C και έγινε πορώδες. Η στατική γωνία επαφής μετρήθηκε στις 4° μοίρες ενώ για να ελεγχθούν οι αντιθαμβωτικές του ιδιότητες, το εγχαραγμένο δείγμα μαζί με ένα απλό γυαλί ψύχθηκαν στους -15° C και στη συνέχεια εκτέθηκαν σε ατμό. Το αποτέλεσμα του πειράματος φαίνεται στην Εικόνα 39 τα εγχαραγμένα πορώδη γυαλιά που προέκυψαν έδωσαν εντυπωσιακή οπτική διαπερατότητα περίπου 98% στα 529nm.



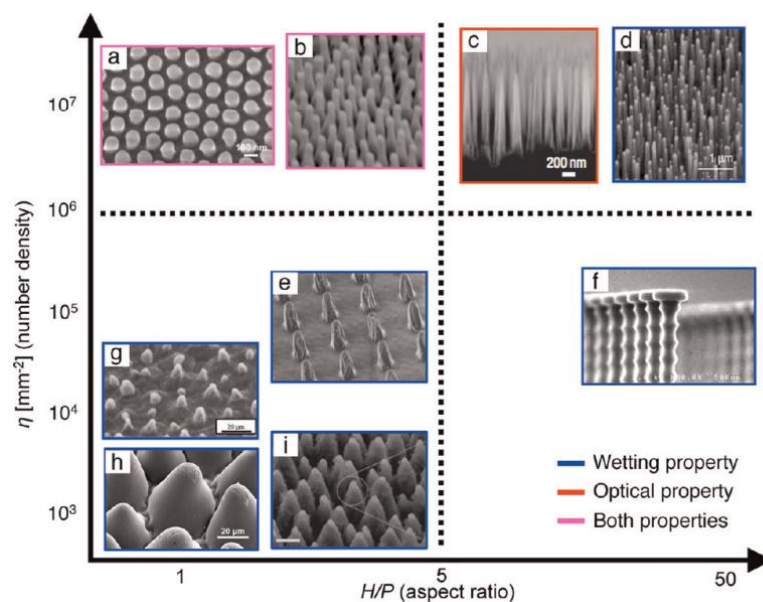
Εικόνα 39 πάνω ακατέργαστο γυαλί εκτεθειμένο σε ατμό και κάτω εγχαραγμένο γυαλί εκτεθειμένο σε ατμό. (Du et al.51)

Ο Yao και οι συνεργάτες του⁵² κατασκεύασαν επιφάνειες αντιθαμβωτικού γυαλιού με εγχάραξη H_2SiF_6 με σε θερμοκρασία δωματίου (5-20 ° C), ακολουθούμενη από επεξεργασία πλάσματος χαμηλής πίεσης O_2 . Μετά την έκθεση στο πλάσμα, η γωνία επαφής άλλαξε από 35,4° σε 3,2° μοίρες λόγω της μετατροπής των ομάδων Si-F σε Si-OH. Ως αποτέλεσμα, τα γυαλιά που υπέστησαν κατεργασία αποτρέπουν τη διάχυση του φωτός όταν τοποθετούνται πάνω από ζεστό νερό στους 80 ° C για 5 δευτερόλεπτα. Τα εγχαραγμένα γυαλιά παρουσίασαν στα 475nm διαπερατότητα φωτός 98,9%, ενώ επέδειξαν αξιοσημείωτες ιδιότητες ως προς την αντοχή τους ως προς χρόνο και μηχανικές δυνάμεις. Συγκεκριμένα μετά από 2 μήνες έκθεσης σε εξωτερικές συνθήκες, οι οπτικές ιδιότητες δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτη υποβάθμιση, καθώς παρατηρήθηκε μόνο μια μείωση της τάξης του 2,3%. Ως προς την μηχανική αντοχή, οι εγχαραγμένες επιφάνειες διατήρησαν τις ιδιότητες τους ακόμα και μετά από το τεστ μολυβιού σκληρότητας 6H. Στην Εικόνα 40 που ακολουθεί απεικονίζεται στις τρεις φωτογραφίες a,b,c η αλλαγή της γωνίας επαφής κατά τη διάρκεια των σταδίων της επεξεργασίας. Αρχικά το απλό γυαλί ως υδρόφιλο φέρει γωνίας επαφής 13,9° μοίρες ενώ μετά την εγχάραξη η γωνία επαφής γίνεται 35,4°. Στο τελικό στάδιο αφού η επιφάνεια εκτίθεται και στο πλάσμα O_2 γίνεται υπερυδρόφιλη με γωνία επαφής 3,2° μοίρες. Στην φωτογραφία d φαίνεται η σύγκριση μιας ανεπεξεργαστης επιφάνειας (κάτω) και μιας επιφάνειας που κατασκευάστηκε με την παραπάνω μέθοδο (πάνω). Οι δυο επιφάνειες έχουν εκτεθεί πρώτα σε ατμό νερού 80 °C και όπως διακρίνεται και στη φωτογραφία η επεξεργασμένη επιφάνεια (πάνω) παραμένει διαυγής σε σχέση με την κάτω.



Εικόνα 40 a,b,c γωνίες επαφής κατά τα στάδια επεξεργασίας. d σύγκριση επεξεργασμένης (πάνω) και μη επεξεργασμένης (κάτω) σε συνθήκες υγρασίας. (Yao et al.52)

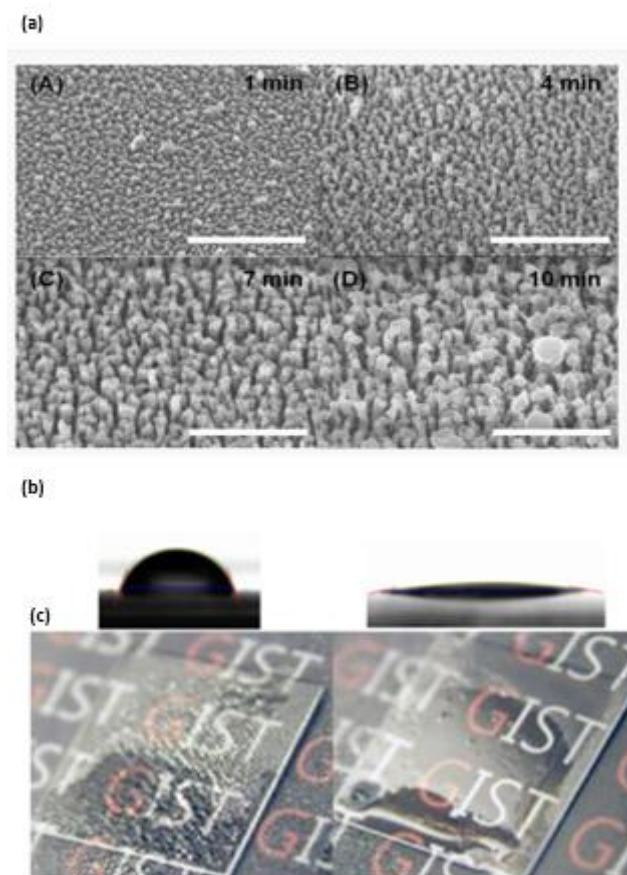
Προκειμένου να σχεδιαστούν αντιθαμβωτικές επιφάνειες δομών subwavelength structures (SWSs), η περιοδική απόσταση των SWS συστοιχιών P πρέπει να είναι μικρότερη από το μήκος κύματος του ορατού φωτός λ_{vision} , δηλαδή $P < \lambda$. Επιπλέον θα πρέπει η πυκνότητα των επιφανειακών χαρακτηριστικών η , δηλαδή ο αριθμός των "προεξοχών" ανα μονάδα επιφάνειας και ο λόγος διαστάσεων H/P να ληφθούν υπόψη όταν σκοπός της επιφάνειας είναι να μεγιστοποιήσει την οπτική διαπερατότητα διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλή διαύγεια σε συνθήκες υγρασίας. Πιο συγκεκριμένα πρέπει η επιφάνεια δομών SWSs να έχει μεγάλο λόγο διαστάσεων $H/P \gg 1$ και μεγάλη πυκνότητα δομών η^{53} . Στην Εικόνα 41 φαίνεται ένα διάγραμμα με νανοδομημένες επιφάνειες τοποθετημένες ανάλογα με τις διαστάσεις και αναλογίες που ικανοποιούν. Οι επιφάνειες που απεικονίζονται είναι α το μάτι κουνουπιού, b το φτερό τζιτζικιού, c νανοδομή πυριτίου, d νανοσωλήνας άνθρακα, h φύλλο λωτού και άλλες.



Εικόνα 41 διάφορες νανοδομημένες επιφάνειες συναρτήσει η και H/P (Yao et al.52)

Για την ταυτόχρονη ικανοποίηση των κατάλληλων κριτηρίων διαβροχής και οπτικών απαιτήσεων επιφανειών οι Park et al⁵⁴. κατασκεύασαν επιφάνειες με περιοδικές κωνικές νανοδομές με $\eta=10^6 \text{ mm}^{-2}$ και $H/P= 5,5$ χρησιμοποιώντας μάσκα εγχάραξης. Οι επιφάνειες αυτές μετά την έκθεση τους σε κορεσμένο ατμό, παρέμειναν οπτικά καθαρές λόγω της υπερυδροφιλικότητας τους ($WCA \approx 0^\circ$). Παρόμοιες δομές αλλά με χρήση αντιδραστήρα RIE κατασκεύασαν οι Song et al.⁵⁵. Ο αντιδραστήρας RIE επιτρέπει την κατασκευή δόμων SWS με χαμηλότερες αναλογίες H/P χωρίς να υπονομεύεται η συμπεριφορά διαβροχής ή οι οπτικές ιδιότητες. Έτσι, μια αυτο-μάσκα RIE που λειτουργεί κάτω από ένα ελεγχόμενο περιβάλλον αερίου CF_4/O_2 οδήγησε στη δημιουργία κωνικών SWSs ($H/P = 1.5-2$) σε βοριοπυριτικές επιφάνειες γυαλιού. Πράγματι, μετά από την επεξεργασία με RIE, η μετρημένη γωνία επαφής ύδατος ήταν $WCA = 12,5^\circ$, και διατήρησαν την ιδιότητα της διαύγειας όταν τα εγχαραγμένα γυαλιά εκτέθηκαν σε πολύ υγρές συνθήκες. Συγκεκριμένα για τον παρατηρούμενο βέλτιστο χρόνο εγχάραξης των 7 λεπτών, δημιουργήθηκαν 'χορτώδεις' δομές

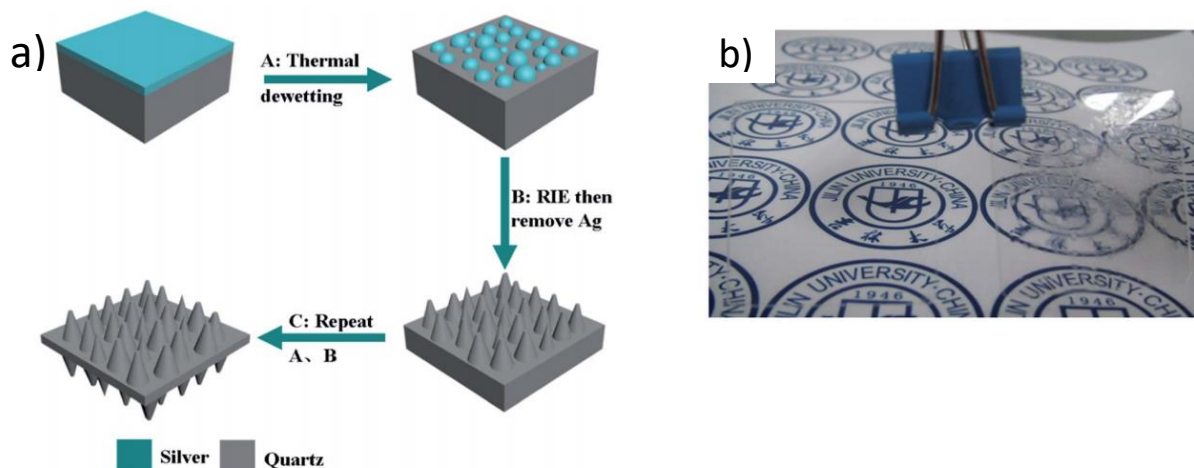
(Εικόνα 42) με $H=150-200\text{nm}$ και στις δύο πλευρές του γυαλιού ενώ η γωνία επαφής του γυαλιού πριν την επεξεργασία ήταν $71,5^\circ$ και μετά την εγχάραξη $12,5^\circ$. Το επεξεργασμένο γυαλί παρουσίασε οπτική διαπερατότητα που 96,89% στην περιοχή UV-vis-NIR (4,15% μεγαλύτερη από αυτή των μη επεξεργασμένων επιφανειών). Στη συνέχεια οι επιφάνειες εκτέθηκαν σε ατμό. Το εγχαραγμένο γυαλί παρουσίασε πολύ καλές αντιθαμβωτικές επιφάνειες όπως φαίνεται στην Εικόνα 42, c διατηρώντας σε μεγάλο ποσοστό την διαύγεια του.



Εικόνα 42 (a) Εικόνες SEM για διάφορους χρόνους εγχάραξης (b) οι μετρούμενες γωνίες επαφής (c) οι επιφάνειες σε έκθεση σε ατμό. Στην αριστερή πλευρά η ανεπεξεργαστη επιφάνεια και στην δεξιά η εγχαραγμένη. (Song et al.55)

Μια εναλλακτική μέθοδος με χρήση αυτό-μάσκας σε αντιδραστήρα RIE έχει πρόσφατα αναφερθεί από τους Xu et al.⁵⁶ Σε αντίθεση με την προηγούμενη στρατηγική, ένα λεπτό φιλμ νανοσωματιδίων αργύρου (Ag nanoparticles) τοποθετήθηκε σε πλάκες χαλαζία (quartz) πριν από την διεργασία με RIE ώστε να χρησιμοποιηθεί ως μάσκα (Εικόνα 43, a). Οι βέλτιστες συνθήκες εγχάραξης (πάχος φιλμ Ag 13 nm, αναλογία $\text{CHF}_3/\text{Ar} = 2$) έδωσαν SWSs με $H/P=2,8$ προσφέροντας μια αξιοσημείωτη αντιθαμβωτική επίδοση στις πλάκες χαλαζία όπου η γωνία επαφής μετρήθηκε $\approx 0^\circ$. Επιπλέον, η μέση μετάδοση ενισχύθηκε, φθάνοντας το 99% στις ορατές και σχεδόν υπέρυθρες περιοχές για γωνία πρόσπτωσης φωτός μέχρι 50° . Οι αντιθαμβωτικές ιδιότητες μετρήθηκαν αφού τα δείγματα (απλό quartz και εγχαραγμένο quartz) ψύχθηκαν στους -5°C και στη συνέχεια εκτέθηκαν σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) με σχετική υγρασία 50%. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 43,β Όπου η επεξεργασμένη επιφάνεια χαλαζία (αριστερά) παραμένει απόλυτα διαυγής.

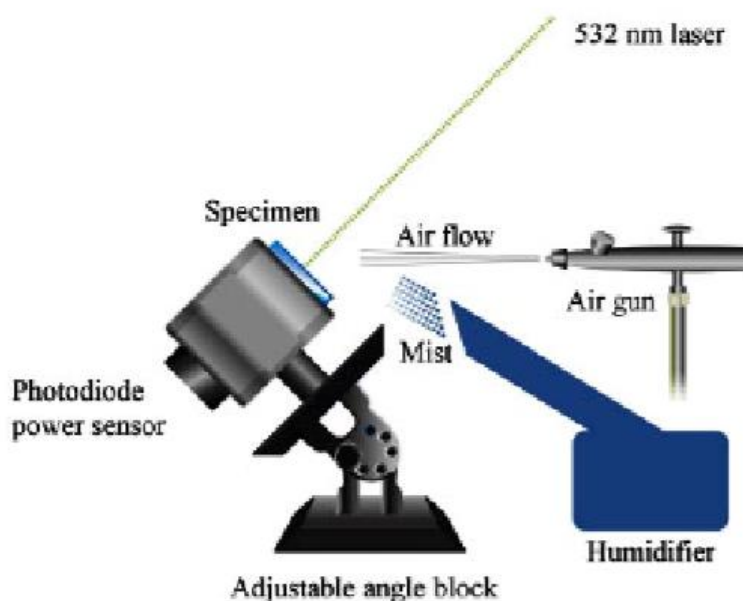


Εικόνα 43 α) σχηματική αναπαράσταση διεργασίας β) αριστερά εγχαραγμένη επιφάνεια χαλαζία, δεξιά μη εγχαραγμένη επιφάνεια. Πείραμα antifogging. (Xu et al.56)

Τέλος οι Taeho Son et al.⁵⁷ διενήργησαν μια εκτενή μελέτη των αντιθαμβωτικών ιδιοτήτων υπερυδρόφιλων, υδρόφιλων, υδρόφοβων και υπερυδρόφοβων επιφανειών γυαλιού. Οι επιφάνειες αυτές κατασκευάστηκαν με μη λιθογραφική ανισοτροπική εγχάραξη ενώ για την κατασκευή των υδρόφοβων και υπερυδρόφοβων επιφανειών μετά την εγχάραξη έγινε εναπόθεση υμενίου PFOTS με σκοπό την ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας των υλικών. Η περιγραφή των επιφανειών, ο τρόπος κατασκευής τους καθώς και οι γωνίες επαφής και υστέρησης παρουσιάζονται συνοπτικά στον επόμενο πίνακα. Οι Taeho Son et al συνέκριναν την οπτική διαπερατότητα των παραπάνω επιφανειών υπό την επίδραση υγρασίας ενώ επιπλέον χρησιμοποιήθηκε αέριο N₂ ώστε να ελεγχθούν οι δυνατότητες διάλυσης της ομίχλης υπό συνθήκες ρεύματος αέρα. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στην Εικόνα 44. Επίσης στην μελέτη τους οι Taeho Son et al. εξετάσανε τις αυτοκαθαριστικές ιδιότητες καθώς και την διάρκεια ζωής των παραπάνω επιφανειών.

Πίνακας 1 Συνοπτική περιγραφή επιφανειών πειραμάτων Taeho Son et al.57

Επιφάνεια γυαλιού	Μέθοδος ύφανσης επιφάνειας	Δομή επιφάνειας	Γωνία επαφής	Γωνία υστέρησης
Υπερυδρόφοβη	Εγχάραξη με CF ₄ + εναπόθεση PFOTS	Νανοδομημένη	168°	3°
Υδρόφοβη	Μέθοδος πιράνχα+ εναπόθεση PFOTS	Λεία	103°	29°
Υδρόφιλη	Μέθοδος πιράνχα	Λεία	2°	-
Υπερυδρόφιλη	Εγχάραξη με CF ₄ + ξέπλυμα με νερό	Νανοδομημένη	1°	-

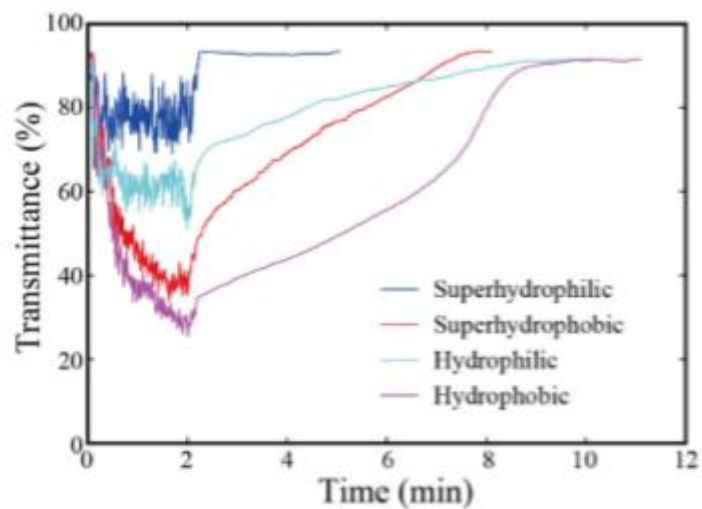


Εικόνα 44 Πειραματική διάταξη. Τα πειράματα ήταν διάρκειας 2 λεπτών. Η ροή αερίου ήταν ταχύτητας 10m/s. (Taeho Son et al.57)

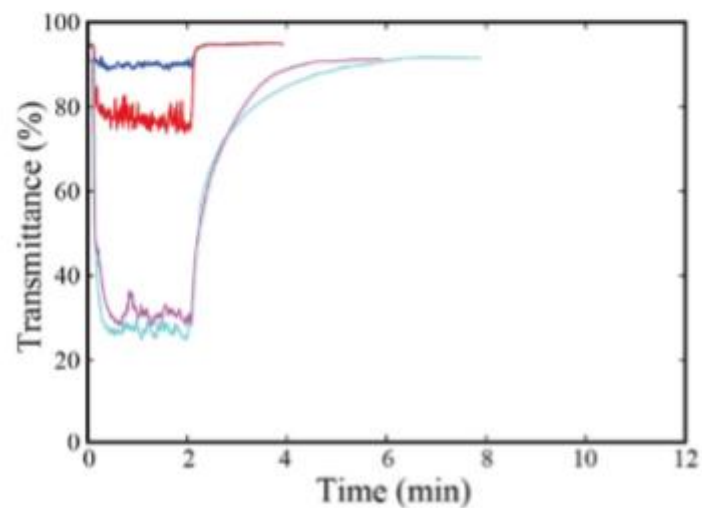
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αρχικά χωρίς ροή αέρα κατέδειξαν τη σαφή υπεροχή της υπερυδρόφιλης επιφάνειας όπως φαίνεται και στην Εικόνα 45,α. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια όχι μόνο είχε την υψηλότερη οπτική διαπερατότητα κατά τη διάρκεια του πειράματος αλλά συγχρόνως μετά τα 2 λεπτά όπου οι ατμοί παύουν να υπάρχουν, η υπερυδρόφιλη επιφάνεια επανέρχεται σχεδόν ακαριαία ενώ οι υπόλοιπες χρειάζονται από 7 έως 9 λεπτά για να επανέλθει η οπτική διαπερατότητα στα αρχικά επίπεδα. Η καλύτερη συμπεριφορά των υπερυδρόφιλων επιτυγχάνεται λόγω της συμπύκνωσης σε μορφή ομοιόμορφου φιλμ που δημιουργούν οι υδρατμοί στην επιφάνεια. Η ομοιομορφία στο πάχος του φιλμ συντελεί στην ακόμα μικρότερη επειδείνωση της διαπερατότητας. Η ομοιομορφία του φιλμ επιβεβαιώνεται και από την άμμεση επαναφορά της υπερυδρόφιλης επιφάνειας στα αρχικά επίπεδα οπτικής διαπερατότητας. Αντιθέτως η υδρόφιλη επιφάνεια, παρότι σχηματίζει κι αυτή φιλμ αργεί να αποκαταστήσει την οπτική της διαπερατότητα καθώς το φιλμ δεν είναι ομοιόμορφο. Για τις δε υπερυδρόφοβες και υδρόφοβες επιφάνειες ο χρόνος που απαιτείται για να επανέλθουν στην αρχική διαπερατότητα είναι ο χρόνος που χρειάζονται οι μικρές σταγόνες να εξατμιστούν ή να κυλήσουν από την επιφάνεια.

Όταν στις επιφάνειες εφαρμοστεί ροή αερίου οι υπερυδρόφιλες λόγω περεταιίρω μείωση του πάχους του φιλμ παρουσιάζουν ακόμα μικρότερη μείωση στην οπτική διαπερατότητα. Αντιθέτως οι υδρόφιλες επιφάνειες παρουσιάζουν σημαντική μείωση της διαπερατότητας εμφανίζοντας πολύ διαφορετική συμπεριφορά από όταν δεν υπήρχε η παρουσία αερίου. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι περιοχές με πιο παχύ φιλμ νερού “κυματίζουν” υπό την επίδραση του αερίου προκαλώντας έτσι μείωση της διαπερατότητας. Οι υδρόφοβες επιφάνειες έχουν την ίδια

συμπεριφορά με ή χωρίς την παρουσία του αερίου και ενόσω εκτίθενται στους υδρατμούς ενώ αφού η ομίχλη σταματήσει με την παρουσία του ρεύματος αέρα η επιφάνεια επανέρχεται ταχύτερα στα αρχικά επίπεδα οπτικής διαπερατότητας. Τέλος οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες επωφελούνται τα μέγιστα από την παρουσία ροής αέρα καθώς κατά την διάρκεια του πειράματος υπό την επίδραση της ομίχλης η οπτική διαπερατότητα πέφτει στο 77% ενώ χωρίς τη ροή αέρα έπεφτε στο 40%. Επίσης όταν η ομίχλη σταματήσει η επιφάνεια επανέρχεται ακαριαία στα αρχικά επίπεδα οπτικής διαπερατότητας. Τα παραπάνω αποτελέσματα από την πραγματοποίηση του πειράματος με χρήση ροής αερίου N_2 φαίνονται στην Εικόνα 45,b.



(a)



(b)

Εικόνα 45 Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης οπτικής διαπερατότητας των επιφανειών με τον χρόνο. α)χωρίς ροή αέρα b) με ροή αέρα (TaeHo Son et al.57)

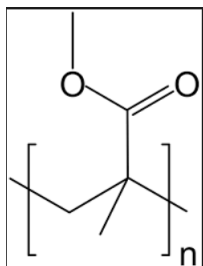
Συμπερασματικά από τις παραπάνω μελέτες καθώς και άλλες που εκπονούνται διεθνώς προς αναζήτηση των βέλτιστων αντιθαμβωτικών επιφανειών , οι ιδανικότερες υποψήφιας φαίνεται να είναι οι υπερυδροφιλικές επιφάνειες χάρις την ιδιότητα τους να συμπυκνώνουν το νερό σε μορφή φιλμ και συνεπώς να διαταράσσουν ελάχιστα τις οπτικές ιδιότητες των υλικών. Από την άλλη οι υπερυδροφοβικές επιφάνειες συνήθως παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ενώ συγχρόνως εκτός από αντιθαμβωτικές ιδιότητες συχνά συνδυάζουν και άλλες, όπως αυτοκαθαριστικές ή αυτοεπουλωτικές.

B. ΜΕΡΟΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Υλικά

Στην παρούσα πτυχιακή χρησιμοποιήθηκαν πλακίδια PMMA, διαστάσεων 3 cm x 3 cm 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, ενώ άλλες εμπορικές του ονομασίες είναι Altuglas, Plexiglas και Diakon. Ο πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) έχει σημείο υαλώδους μετάπτωσης $T_g \sim 119 \text{ }^\circ\text{C}$ και πυκνότητα $1,18 \text{ g/cm}^3$. Ο χημικός τύπος του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) είναι $(C_5O_2H_8)_n$ ενώ η δομή του φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε, για την διεξαγωγή του πειράματος είναι το απιονισμένο νερό.

3.2 Αντιδραστήρας πλάσματος

Στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP) που βρίσκονται στο Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας Πλάσματος και Μικρορευστονικών διατάξεων του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ερευνητικού Κέντρου Φυσικών Επιστημών 'Δημόκριτος'. Οι αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθεί νανο και μικρο τραχύτητα στις επιφάνειες μέσω εγχάραξης με πλάσμα O_2 , ενώ για την διαδικασία της εναπόθεσης υδρόφοβου υμενίου φθοράνθρακα χρησιμοποιήθηκε πλάσμα αερίου C_4F_8 .

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

ραδιοσυχνοτήτων (RF currents). Βασικές εφαρμογές βρίσκει σε διαδικασίες εγχάραξης και εναπόθεσης διαφόρων υλικών.

Πρόκειται για αντιδραστήρα σχετικά υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων, τάξης μεγέθους των $10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 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 2 Τιμές λειτουργίας του αντιδραστήρα πλάσματος

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

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 παρακάτω εικόνα (Εικόνα 46), 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 ραδιοσυχνοτήτων (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 ραδιοσυχνοτήτων (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 αζώτου, 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.

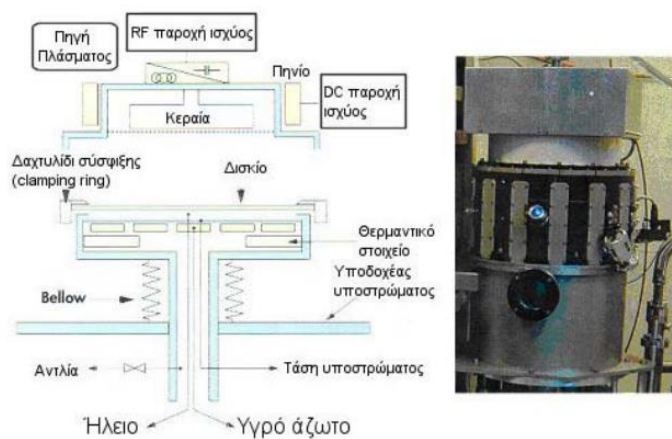
Κατά την εκκίνηση μιας τυπικής διεργασίας εγχάραξης ή εναπόθεσης στον αντιδραστήρα ICP, τα δείγματα τοποθετούνται αρχικά εντός του προθαλάμου. Συγκεκριμένα, εναποτίθενται πάνω σε ειδικό βραχίονα, κατάλληλα σχεδιασμένο ώστε να δέχεται δισκία διαμέτρου 4'', ο οποίος θα αναλάβει στη συνέχεια τη μεταφορά 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 $0,5-2 \text{ mA/cm}^2$. 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

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο κύριος θάλαμος του ICP αντιδραστήρα με την πηγή πλάσματος και την παροχή ισχύος:



Εικόνα 46 φωτογραφία αντιδραστήρα πλάσματος(δεξιά). διάγραμμα λειτουργίας αριστερά



Εικόνα 47 αντιδραστήρας πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των επιφανειών

3.3 Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (SEM)

Το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (Scanning Electron Microscope – SEM) είναι ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο παρουσιάζει την τοπογραφία του δείγματος, σαρώνοντας την επιφάνειά του με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας. Οι παραγόμενες εικόνες του δείγματος είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρονικής δέσμης με τα άτομα της επιφάνειας στην οποία προσπίπτουν, που οδηγεί σε εκπομπή μιας ποικιλίας ηλεκτρονίων και ενεργειών που διαμορφώνουν την τοπογραφία του δείγματος.

Τα ηλεκτρόνια, κατά την πρόσπτωσή τους στην επιφάνεια του δείγματος, χάνουν ενέργεια μετά από διαδοχικές σκεδάσεις και απορροφήσεις εντός ενός όγκου αλληλεπίδρασης σε σχήμα σταγόνας στο εσωτερικό του δείγματος, διαμέτρου κυμαινόμενης από λιγότερα των 100 nm έως περίπου τα 5 μm . Έτσι, αναλόγως της ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης, της γωνίας πρόσπτωσής της, τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος και την πυκνότητα, εκπέμπονται τρία διαφορετικά είδη ηλεκτρονίων και ενεργειών:

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 να έχουν ενδεχομένως υποστεί σκέδαση Rutherford από τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος.

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

Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα κανόνι θερμιονικής εκπομπής, τα οποία επιταχύνονται συνήθως σε ενέργειες 1-40 keV. Μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών, η δέσμη εστιάζεται έως διαμέτρου 2-100 nm στην επιφάνεια του δείγματος. Με τη βοήθεια των πηνίων σάρωσης, η λεπτή δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, παράλληλα με την καταμέτρηση των παραγόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων από τον αντίστοιχο ανιχνευτή. 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 σε ένα κάναβο (raster) 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.

Ως προς τις πληροφορίες που λαμβάνουμε από την απεικόνιση κάθε είδους ηλεκτρονίων και ενεργειών, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, προερχόμενα από μικρότερα βάθη, αποδίδουν το

ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος, τα οπισθοσκεδαζόμενα, προερχόμενα από μεγαλύτερα, δίνουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του δείγματος, ενώ τέλος οι ακτίνες Χ δίνουν μια χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.



Εικόνα 48 Το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (SEM) JEOL JSM-7401F FEG του Ινστιτούτου ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Στην παραπάνω Εικόνα 48, παρουσιάζεται το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία μας για την απεικόνιση της τοπογραφίας των μικρο-νανοφασμένων με πλάσμα πολυμερικών επιφανειών, το οποίο ήταν το JEOL JSM-7401F FEG SEM, με διακριτική ικανότητα μικρότερη του 1 nm, τάση δέσμης 1-2 kV και ρεύμα δέσμης 2-10 μ A. Να σημειώσουμε ότι επειδή τα δείγματα χρειάζεται να είναι ηλεκτρικά αγώγιμα για να αποφευχθεί η φόρτισή τους κατά τη σάρωση με την ηλεκτρονική δέσμη, υφίστανται επιμετάλλωση με ιονοβολή, πάχους περίπου 10 nm για χρόνο 2 min.

3.4 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 περεταίρω 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 (Πίνακας 3).

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά στοιχεία γωνιόμετρου

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

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής και υστέρησης του νερού έγιναν με όγκο σταγόνων, 5μL.

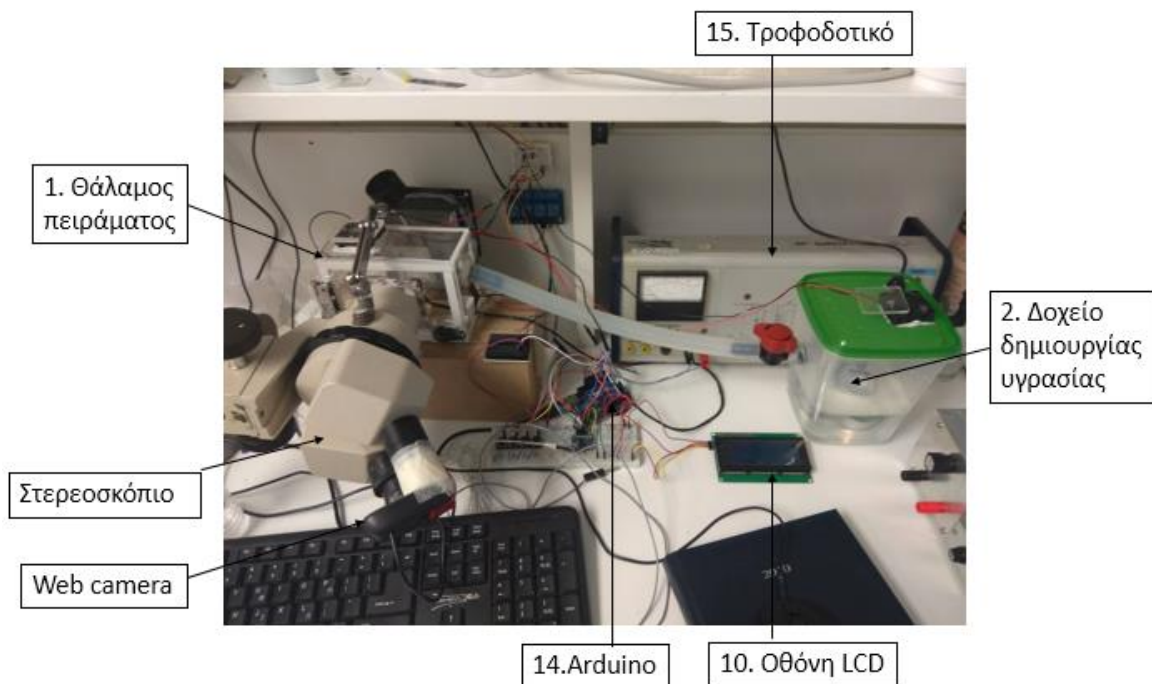
3.5 Πειραματική διάταξη προσομοίωσης συνθηκών έντονης υγρασίας

Η πειραματική διάταξη προσομοίωσης συνθηκών έντονης υγρασίας κατασκευάστηκε από τον Γιάννη Θωμόπουλο υπό την επίβλεψη του Δρ. Νικόλαου Βούρδα και αποτελείται από δυο κύρια μέρη. Το θάλαμο στον οποίο δημιουργείται η υγρασία και ο αέρας γίνεται κορεσμένος και τον θάλαμο στον οποίο υπάρχει το δείγμα και διοχετεύεται ο κορεσμένος αέρας. Και οι δυο θάλαμοι είναι φτιαγμένοι από διάφανα τοιχώματα. Ανάλογα με το πείραμα που θέλαμε να εκτελεστεί, μπροστά από τον θάλαμο του δείγματος τοποθετήθηκε κάμερα επάνω σε στερεοσκόπιο (πείραμα για τη μελέτη της συμπύκνωσης) ή για το πείραμα μελέτης των οπτικών ιδιοτήτων ο θάλαμος καλύφθηκε με χοντρό χαρτόνι και από μια μικρή τρύπα τοποθετήθηκε η οπτική ίνα που μετράει την ανάκλαση. Πιο αναλυτικά τα μέρη της πειραματικής διάταξης είναι:

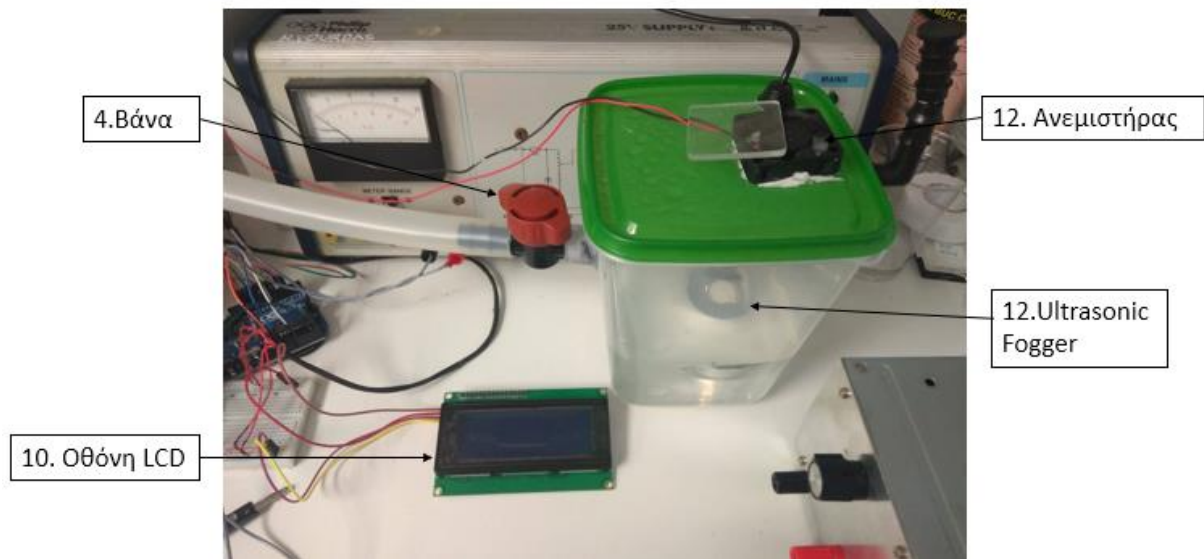
1. Θάλαμος πειράματος : ο θάλαμος ήταν ορθογώνιος φτιαγμένος από plexiglass και είχε διαστάσεις
2. Δοχείο δημιουργίας υγρασίας
3. Πλαστικός σωλήνας παροχέτευσης υγρασίας στον κύριο θάλαμο πειράματος
4. Βάνα ελέγχου παροχής υγρασίας
5. Αισθητήρας θερμοκρασίας : ο αισθητήρας αυτός τοποθετήθηκε πάνω στο peltier.
6. Αισθητήρας θερμοκρασίας υπέρυθρων : ο αισθητήρας θερμοκρασίας υπέρυθρων τοποθετήθηκε εντός του θαλάμου πειράματος και μετρούσε την θερμοκρασία θαλάμου και της επιφάνειας του δείγματος
7. Breadboard
8. Peltier : το peltier τοποθετήθηκε σε ειδική εσοχή του θαλάμου πειράματος και είχε μέγεθος 3x3 cm
9. H-bridge

10. Οθόνη LCD: η οθόνη LCD ήταν συνδεδεμένη με το Arduino και χρησιμοποιήθηκε ώστε να μπορούμε εύκολα να ελέγχουμε κατά τη διάρκεια του πειράματος τις συνθήκες του πειράματος. Οι προγραμματισμένες ενδείξεις της οθόνης αφορούσαν : τη θερμοκρασία θαλάμου και δείγματος, τη θερμοκρασία του peltier και τη σχετική υγρασία του θαλάμου.
11. Ταινία LED : η ταινία LED χρησιμοποιήθηκε ώστε ο θάλαμος να είναι καλά φωτισμένος και η επιφάνεια του δείγματος ευδιάκριτη. Στο δεύτερο πείραμα, μέτρησης της ανάκλασης η ταινία είχε απενεργοποιηθεί.
12. 3 ανεμιστήρες : οι 2 μικροί ανεμιστήρες έχουν τοποθετηθεί ο ένας στο δοχείο δημιουργίας υγρασίας και ο δεύτερος στον κύριο θάλαμο πειράματος. Τέλος ένας τρίτος βρίσκεται πίσω από το peltier ώστε αν απομακρύνει το ζεστό αέρα.
13. Ultrasonic Fogger: Το Ultrasonic Fogger τοποθετήθηκε εντός του δοχείου δημιουργίας υγρασίας μέσα σε νερό. Ο τρόπος λειτουργίας του είναι η δημιουργία υπερηχητικών κυμάτων τα οποία διασπών τα μόρια του νερού σε μικρότερες σταγόνες που στην συνέχεια εξατμίζονται δημιουργώντας υγρασία.
14. Arduino UNO : Το Arduino χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο και ρύθμιση των ακριβών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας του επιθυμούσαμε.
15. Τροφοδοτικό Υ/Π
16. Τροφοδοτικό peltier

Εκτός του παραπάνω μερών, για το πείραμα μελέτης της συμπύκνωσης χρησιμοποιήθηκε και το στερεοσκόπιο Olympus VMZ του εργαστηρίου και μία SONY web camera η οποία συνδέθηκε στο στερεοσκόπιο. Όλα τα παραπάνω απεικονίζονται στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα 49, Εικόνα 50, Εικόνα 51).



Εικόνα 49 Φωτογραφία διάταξης, φαίνονται αριθμημένα τα κύρια μέρη της



Εικόνα 50 Φωτογραφία μέρους της διάταξης, φαίνονται αριθμημένα τα μέρη της



Εικόνα 51 Φωτογραφία μέρους της διάταξης. ο κύριος θάλαμος πειράματος

3.5.1 Πειραματική διαδικασία για τη μελέτη της συμπύκνωσης σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τη συμπύκνωση που συμβαίνει πάνω σε μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια, χρησιμοποιήσαμε ένα στερεοσκόπιο το οποίο μας επιτρέπει να βλέπουμε την

επιφάνεια σε μεγέθυνση x80 εξαιτίας αυτής της μεγάλης μεγέθυνσης μπορούσαμε μέσω του στερεοσκοπίου να δούμε το 1/213 της επιφάνειας ή αλλιώς το 0,47% της συνολικής επιφάνειας. Επίσης για να είναι ευκολότερα διακριτές οι σταγόνες και τα φαινόμενα κατά τη συμπύκνωση, το μικρό μέρος αυτό της επιφάνειας βάφτηκε μαύρο. Για να μπορεί το πείραμα να μελετηθεί αναλυτικά, στο “μάτι” του στερεοσκοπίου τοποθετήθηκε μια μικρή φορητή κάμερα η οποία μαγνητοσκοπούσε όλη τη διάρκεια το πειράματος ενώ η χρονική διάρκεια του πειράματος ήταν τα 30 λεπτά. Στην εκκίνηση του πειράματος τίθεται σε λειτουργία η κάμερα καταγραφής, το peltier που ψύχεται στους 4 °C και η συσκευή παραγωγής και διοχέτευσης κορεσμένου αέρα σχετικής υγρασίας 90%. Σύμφωνα με τις καταγραφές του Arduino η επιθυμητή σχετική υγρασία επιτυγχανόταν σε περίπου 1 λεπτό ενώ το peltier έφτανε στην επιθυμητή θερμοκρασία σε περίπου 2 λεπτά. Από εκεί και πέρα οι συνθήκες αυτές παραμέναν σταθερές έως και το πέρας του πειράματος. Η θερμοκρασία της επιφάνειας παρά την χρήση θερμοπάστας ανάμεσα σε αυτή και το peltier, έφτανε στους 5-6 °C μερικά λεπτά αργότερα από το peltier. Στη συνέχεια από το βίντεο καταγραφής της κάμερας εξαγόταν ένα στιγμιότυπο κάθε 3 λεπτά δηλαδή δέκα συνολικά στιγμιότυπα για τους χρόνους 03:05 λεπτά, 06:05 λεπτά, 09:05 λεπτά, 12:05 λεπτά, 15:05 λεπτά, 18:05 λεπτά, 21:05 λεπτά, 24:05 λεπτά, 27:05 λεπτά και 30:05 λεπτά. Τα στιγμιότυπα αυτά, έπειτα αναλύθηκαν με το πρόγραμμα Image-j όπου και μετρήθηκε η διάμετρος και ο αριθμός των σταγόνων για κάθε επιφάνεια και κάθε χρόνο πειράματος. Τέλος τα δεδομένα καταγράφηκαν σε Microsoft excel όπου και κατασκευάστηκαν διαγράμματα για τα μεγέθη των σταγόνων και του χρόνου πειράματος.

3.6 Πειραματική διάταξη μέτρησης οπτικών ιδιοτήτων

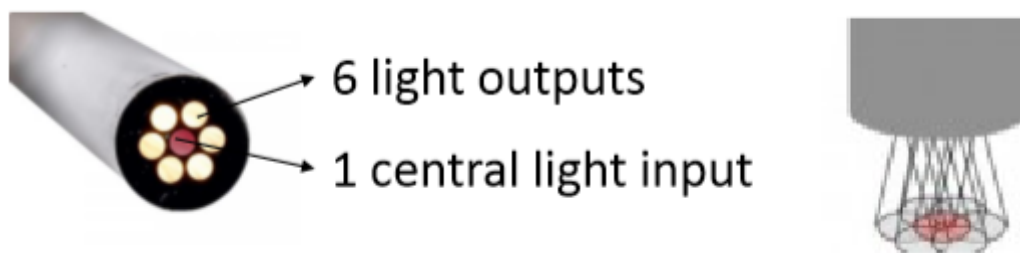
Για την πειραματική μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των επιφανειών χρησιμοποιήσαμε το φασματοφωτόμετρο Ocean Optics QE65000-ABS UV-NIR spectrometer συνδεδεμένο με ανακλαστική ίνα. Ως πηγές φωτός χρησιμοποιήσαμε λάμπες αλλογόνου και δευτερίου ενώ η οπτικοποίηση των μετρήσεων γίνεται με το λογισμικό theta-metrisis της FR-monitor. Το φασματόφωτόμετρο καθώς και οι λάμπες είναι τοποθετημένα μέσα στην διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 52. Στην διάταξη αυτή υπάρχει μια διπλή έξοδος όπου συνδέεται η ανακλαστική ίνα ενώ επίσης η διάταξη αυτή συνδέεται με θύρα USB στον υπολογιστή στον οποίο είχαμε εγκαταστήσει το πρόγραμμα theta- metrisis. Η ανακλαστική ίνα (probe) φαίνεται στην Εικόνα 53 αποτελείται από 2 ίνες οι οποίες συνδέονται σε μία και καταλήγουν στην κεφαλή που απεικονίζεται στην Εικόνα 54. Η ανακλαστική κεφαλή διαθέτει 6 εξόδους που στέλνουν φως και μια κεντρική η οποία μαζεύει το φως που ανακλάται. Από την άλλη μεριά η ίνα όπως αναφέρθηκε έχει δυο απολήξεις. Η μια συνδέεται με την πηγή φωτός και η άλλη με το φωτόμετρο όπως φαίνεται στην Εικόνα 53.



Εικόνα 52 Διάταξη οπτικών μετρήσεων

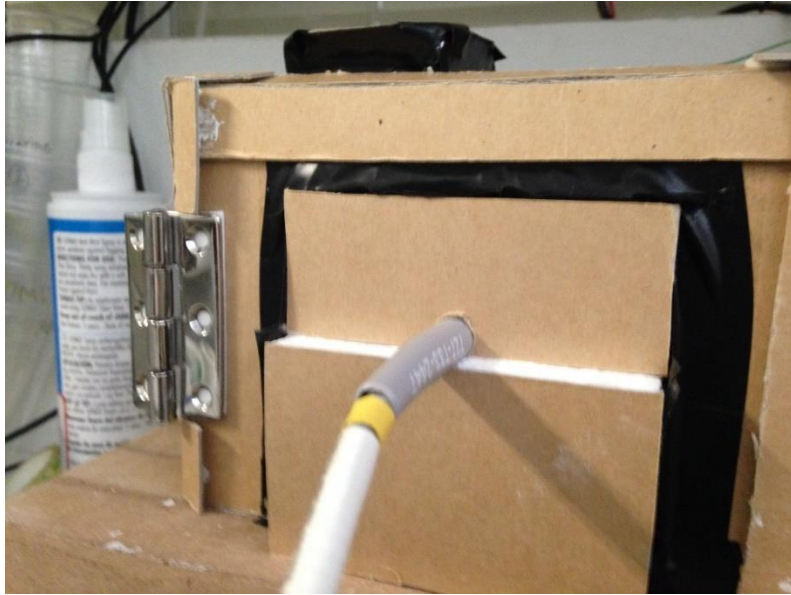


Εικόνα 53 Η ανακλαστική ίνα. Αριστερά η μια δίοδος συνδέεται με την πηγή φωτός ενώ η άλλη με το φωτόμετρο, δεξιά η κεφαλή στοχεύει στο δείγμα, εκπέμπει και συλλέγει φως



Εικόνα 54 (αριστερά) Η κεφαλή της ανακλαστικής ίνας. (Δεξιά) Τα σπός φωτός.

Όλη η παραπάνω διάταξη μεταφέρθηκε στο εργαστήριο και χρησιμοποιήθηκε μαζί με την κύρια διάταξη μας που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.5. Ο κύριος θάλαμος πειράματος καλύφθηκε με χοντρό χαρτόνι, η ταινία LED απενεργοποιήθηκε και από μια μικρή εσοχή η ανακλαστική ίνα τοποθετούνταν ακριβώς απέναντι από το δείγμα μας σε απόσταση 5 mm όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 55 και Εικόνα 56).



Εικόνα 55 Θάλαμος καλυμμένος με χαρτόνι, η ανακλαστική ίνα εισέρχεται στο θάλαμο.

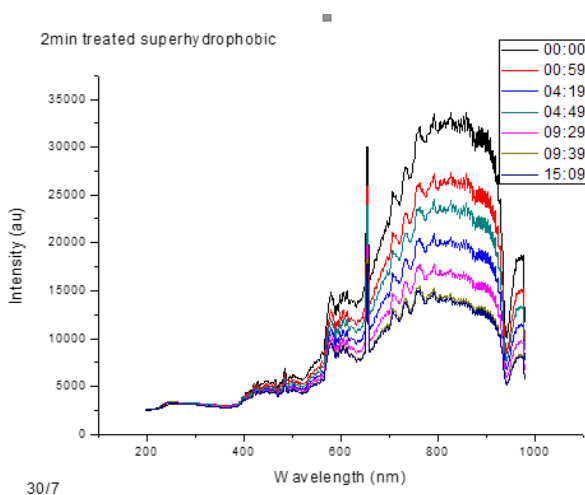


Εικόνα 56 Η οπτική ίνα απέναντι από το δείγμα σε λειτουργία

3.6.1 Πειραματική διαδικασία για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων σε υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες

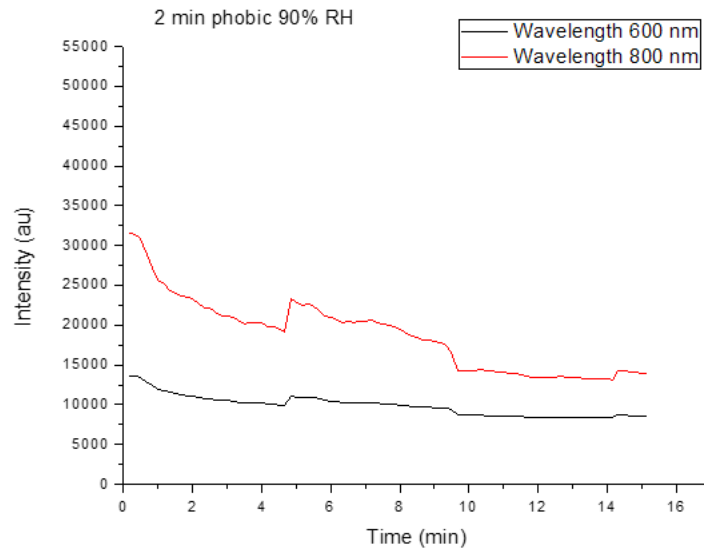
Για να μετρήσουμε τις οπτικές ιδιότητες των επιφανειών μας υπό συνθήκες έντονης υγρασίας χρησιμοποιήσαμε το μετρητικό ανάκλασης. Η ίνα αυτή αφού τη φέραμε σε θέση κάθετα κι απέναντι από την επιφάνεια που μελετάμε, εκπέμπει ένα σήμα φωτός και συγχρόνως μαζεύει και μετρά πόσο από αυτό ανακλάται. Πίσω από την επιφάνεια υπήρχε το peltier που είναι μη

διαπερατό από φως Ο θάλαμος που μετρούσαμε βρισκόταν σε συσκότιση έτσι ώστε το σήμα φωτός να προέρχεται αποκλειστικά από την ίνα. Η ένταση του σήματος που μετρούσε δεν ήταν στιγμιαία αλλά αντιθέτως μέσω του λογισμικού theta-metrisis είχαμε ρυθμίσει η ίνα να συλλέγει σήμα 10 δευτερόλεπτα και μετά να μας δίνει την εικόνα του φάσματος. Το φάσμα που λαμβάναμε ήταν για μήκη κύματος από 200 έως 1000 nm και διαφοροποιόταν κάθε 10 δευτερόλεπτα όπως είχαμε επιλέξει. Στην Εικόνα 57 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα όπου έχουμε απεικονίσει μαζί 7 φάσματα για τους αντίστοιχους χρόνους πειράματος μιας από των επιφανειών των πειραμάτων. Στον οριζόντιο άξονα είναι τα μήκη κύματος ενώ στον κάθετο η ένταση σήματος που συλλέγεται σε κάθε μήκος κύματος.



Εικόνα 57 Διάγραμμα μήκους κύματος συναρτήσει ανακλώμενης έντασης σήματος για 7 χρονικές στιγμές του πειράματος

Σπουδαιότερο εργαλείο για ανάλυση των οπτικών ιδιοτήτων επιφανειών υπό ομίχλη μας δίνει η παρακολούθηση της έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου. Για να πραγματοποιήσουμε αυτά τα διαγράμματα επιλέγουμε κάποιο συγκεκριμένο μήκος φωτός και το ακολουθούμε σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Δηλαδή απεικονίζουμε στο διάγραμμα την ποσότητα σήματος που συλλέγουμε συναρτήσει του χρόνου από ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Από όλα τα μήκη κύματος επιλέξαμε να μελετήσουμε ένα κύμα στο ορατό και ένα στο υπέρυθρο. Έτσι απομονώσαμε τα 600 nm (κίτρινο-πορτοκαλί) και τα 800 nm. Σε αυτά τα δύο μήκη κύματος μελετήσαμε συναρτήσει του χρόνου πως μεταβάλλεται η ένταση του ανακλώμενου σήματος. Δηλαδή παρουσία υγρασίας πως επηρεάζεται η ανάκλαση σε μία επιφάνεια, δηλαδή κατ' επέκταση πόσο διαχέεται το προσπίπτον φως. Στην Εικόνα 58 που ακολουθεί φαίνεται το διάγραμμα της έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την ίδια επιφάνεια με την Εικόνα 57.



Εικόνα 58 Διάγραμμα έντασης σήματος σε συνάρτηση με τον χρόνο πειράματος για 2 μήκη κύματος 600 και 800 nm

Στη δεύτερη αυτή σειρά πειραμάτων μελετήσαμε όχι μόνο υπερυδρόφοβες αλλά και υπερυδρόφιλες επιφάνειες σε συνθήκες υγρασίας 90% και 60% με τα δείγματα να ψύχονται στους 4° C και θερμοκρασία κορεσμένου αέρα 27° C. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 15 λεπτά. Τέλος ακολούθησε και επόμενος κύκλος πειραμάτων όπου στις ίδιες ακριβώς συνθήκες οι επιφάνειες φωτογραφίζονταν κατά τη διάρκεια του πειράματος με μια DSLR κάμερα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟ ΔΟΜΗΜΕΝΩΝ, ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΙΛΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΝΤΟΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

4.1 Διεργασίες κατασκευής υπερυδρόφιλων και υπερυδρόφοβων επιφανειών.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία κατασκευάστηκαν υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες PMMA μέσω εγχάραξης με πλάσμα O_2 ενώ για να επιτευχθεί η υπερυδροφοβικότητα έγινε και εναπόθεση C_4F_8 μέσω πλάσματος. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τετράγωνα παραλληλεπίπεδα και έχουν διαστάσεις 30 mm x 30 mm x 2 mm. Αφού κοπούν στις κατάλληλες διαστάσεις τα δείγματα καθαρίζονται με διάλυμα προπανόλης και στη συνέχεια στεγνώνονται μέσω παροχής N_2 υπό πίεση..

Η διεργασία της εγχάραξης με πλάσμα προσδίδει στην επιφάνεια μια μικρο νανο τραχύτητα η οποία ενισχύει την τάση διαβροχής του υλικού. Στην περίπτωση δηλαδή του PMMA που χρησιμοποιήσαμε η επιφάνεια του μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 γίνεται υπερυδρόφιλη. Για την δε παρασκευή των υπερυδρόφοβων επιφανειών με την εναπόθεση C_4F_8 επιτυγχάνουμε να μειώσουμε την ενέργεια επιφανείας του υλικού κι έτσι σε συνδυασμό με την ήδη δημιουργημένη μικρο-νάνο τραχύτητα, οι επιφάνειες γίνονται υπερυδρόφοβες.

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 κάθε φορά ανά δύο. Το δισκίο μαζί με τα δείγματα μεταφέρονται και εισάγονται στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ακολουθεί η εγχάραξη με πλάσμα O_2 με τη χρονική διάρκεια που επιθυμούμε. Οι χρόνοι κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα μελέτης συμπίκνωσης ήταν 2, 5 και 10 λεπτά ενώ για το πείραμα μελέτης των οπτικών ιδιοτήτων, οι χρόνοι κατεργασίας ήταν 1,2,3 και 5 λεπτά.

Οι συνθήκες που ορίστηκαν στον αντιδραστήρα πλάσματος ICP για την εγχάραξη με πλάσμα O_2 είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 4 Συνθήκες κατα την εγχάραξη 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. Στην περίπτωση παρασκευής υπερυδροφίλων επιφανειών, τα δείγματα είναι έτοιμα προς χρήση ενώ για την παρασκευή υπερυδροφοβών επιφανειών τα δείγματα ξανατοποθετούνται στο δισκίο και εισέρχονται ξανά στον αντιδραστήρα. 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 5 Συνθήκες κατα 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

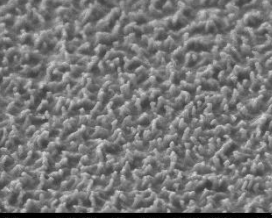
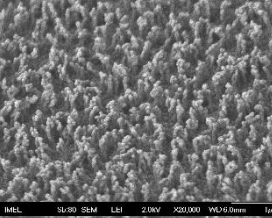
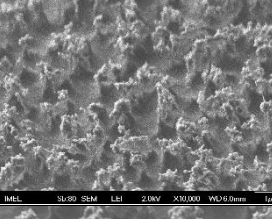
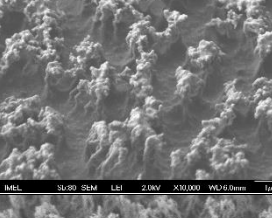
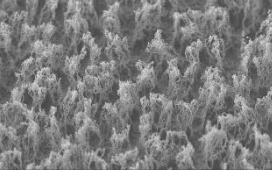
Ο ρυθμός εναπόθεσης, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω συνθήκες, είναι 30 nm/λεπτό σε επίπεδη επιφάνεια. Στις εκτραχυμένες επιφάνειες το πάχος του υμενίου που εναποτίθεται αναμένεται να είναι μικρότερο. Κατά συνέπεια, εναπόθεση για 45 δευτερόλεπτα δημιουργεί υμένιο πάχους 10-20 nm στις εκτραχυμένες επιφάνειες.

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.

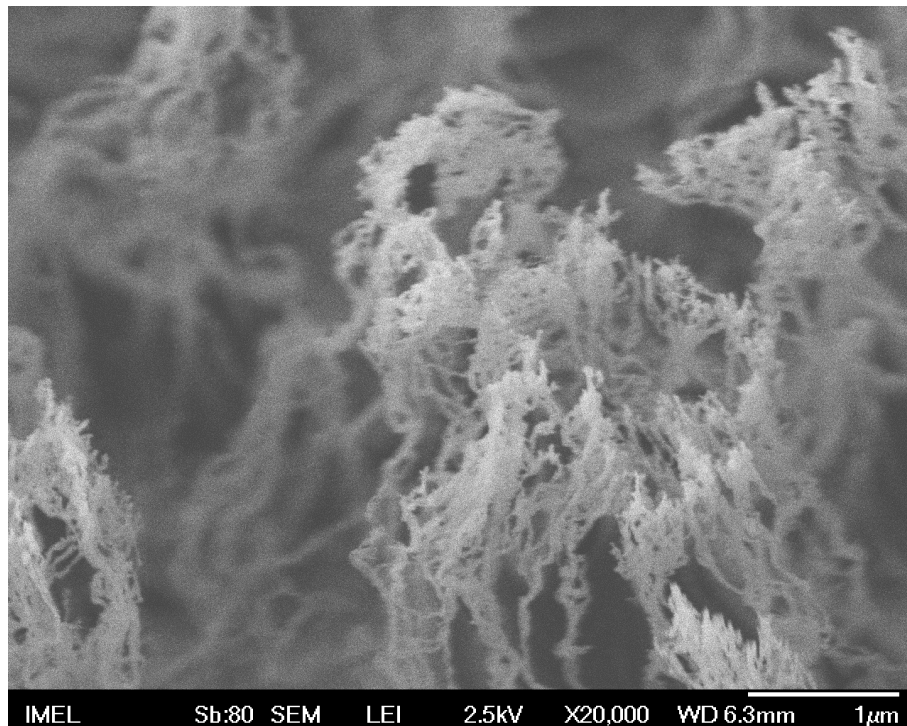
4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των μικρο και νανο δομημένων επιφανειών

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται εικόνες SEM των επιφάνειες που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Η λήψη έγινε από γωνία 45° μοιρών ενώ ανάλογα με τις επιφάνειες έγιναν οι κατάλληλες μεγεθύνσεις ώστε να μπορεί να μετρηθεί το μέγεθος των δομών.

Πίνακας 6 φωτογραφίες SEM κατασκευασμένων επιφανειών

<p>Επιφάνεια 1 min κατεργασίας</p> <p>Μεγέθυνση x30000</p>	
<p>Επιφάνεια 2 min κατεργασίας</p> <p>Μεγέθυνση x20000</p>	
<p>Επιφάνεια 3 min κατεργασίας</p> <p>Μεγέθυνση x10000</p>	
<p>Επιφάνεια 5 min κατεργασίας</p> <p>Μεγέθυνση x10000</p>	
<p>Επιφάνεια 10 min κατεργασίας</p> <p>Μεγέθυνση x5000</p>	

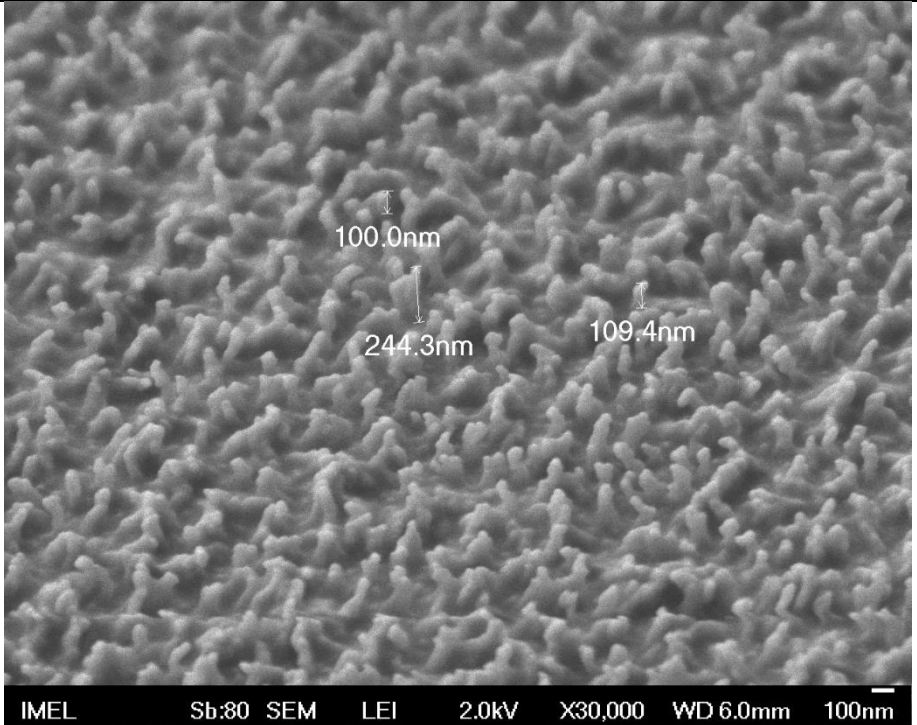
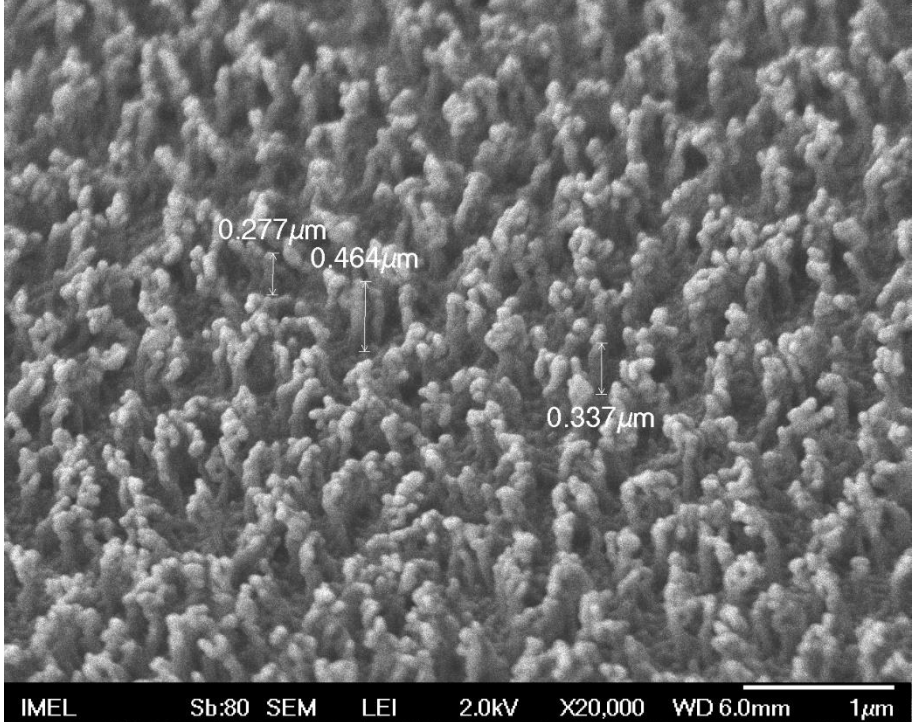
Από την εγχάραξη με πλάσμα O_2 στις επιφάνειες δημιουργήθηκε τυχαία αλλά ιεραρχική τοπογραφία που περιλαμβάνει τόσο μικρο όσο και νανοδομές. Οι δομές αυτές ανάλογα με το χρόνο κατεργασίας αλλάζουν σε μέγεθος, τόσο σε ύψος όσο και σε πλάτος. Έτσι καθώς ο χρόνος εγχάραξης μεγαλώνει η τραχύτητα της επιφάνειας που προκαλείται αυξάνεται και από νανονήματα μερικών εκατοντάδων νανομέτρων η τοπογραφία μετά από εγχάραξη αρκετών λεπτών (>5) περιλαμβάνει δομές μερικών έως αρκετών μικρομέτρων που ταυτόχρονα περιλαμβάνουν δομές δεκάδων και εκατοντάδων νανομέτρων. Το παραπάνω φαίνεται και στην Εικόνα 59 που ακολουθεί, όπου απεικονίζεται μια επιφάνεια 10 λεπτών εγχάραξης. Η ύφανση της είναι πολυεπίπεδη και περίπλοκη καθώς όλο το ύψος της δομής που απεικονίζεται είναι της τάξης των μικρομέτρων, όπως φαίνεται όμως οι λεπτομέρειες της δομής είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων.



Εικόνα 59 Μορφή της τοπογραφίας της επιφάνειας μετά από 10 λεπτά εγχάραξης

Για να υπολογιστεί το ύψος των δομών σχεδιάστηκαν γραμμές από τη βάση έως την κορυφή των δομών. Επειδή όμως οι επιφάνειες βρίσκονται σε κλίση 45° μοιρών, για να υπολογιστεί το πραγματικό ύψος τους διαιρούμε τις εμφανιζόμενες διαστάσεις με η_{45° . Οι φωτογραφίες και οι υπολογισμοί που έγιναν φαίνονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 7)

Πίνακας 7 Ύψος δομών σε επιφάνειες διαφόρων χρόνων εγχάραξης

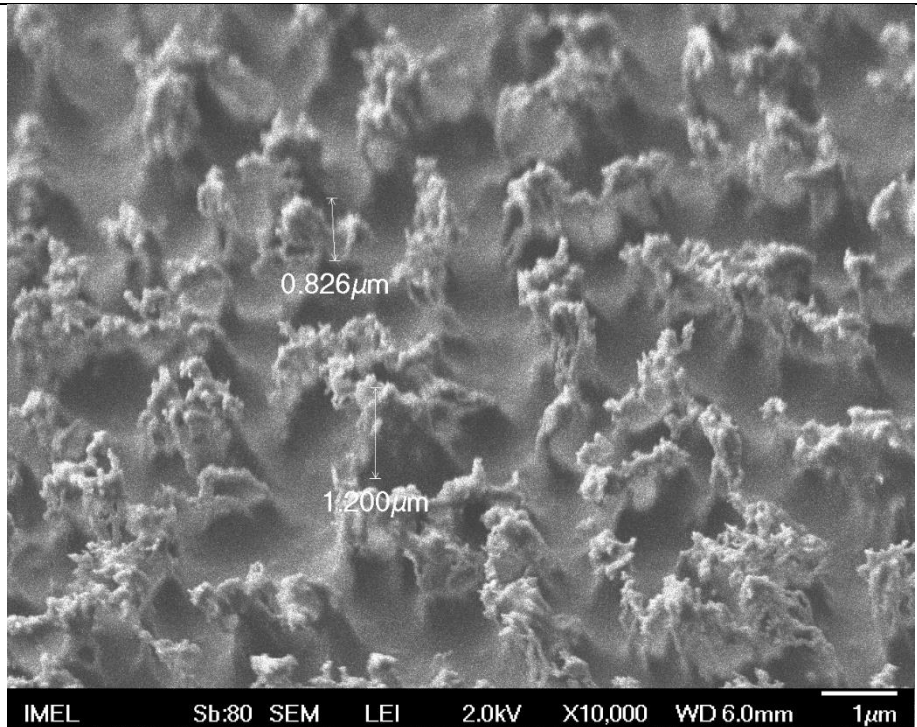
Φωτογραφίες επιφανειών	
<p>Επιφάνεια 1 min εγχάραξης</p> <p>Μεγέθυνση x30.000 Λήψη 45° μοιρών Διαίρεση με ημ45° Μπάρα μέτρησης 100 nm</p> <p>Ύψος δομών</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 141,4 nm 2. 345,5 nm 3. 154,7 nm <p>Μέσος όρος 213,9 nm</p> <p>Δομές χαμηλές σε ύψος αλλά με μεγάλη πυκνότητα</p>	 <p>IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X30,000 WD 6.0mm 100nm</p>
<p>Επιφάνεια 2 min εγχάραξης</p> <p>Μεγέθυνση x20.000 Λήψη 45° μοιρών Μπάρα μέτρησης 1 μm</p> <p>Ύψος δομών</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 392 nm 2. 656 nm 3. 477 nm <p>Μέσος όρος 0,50 μm (ή 500 nm)</p> <p>Δομές χαμηλές σε ύψος αλλά με μεγάλη πυκνότητα</p>	 <p>IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X20,000 WD 6.0mm 1μm</p>

Επιφάνεια 3 min
εγχάραξης

Μεγέθυνση x10.000
Λήψη 45° μοιρών,
Διαίρεση με ημ45°
Μπάρα μέτρησης 1 μm

Υψος δομών
1. 1,2μm
2. 1,7 μm

Μέσος όρος 1,4 μm

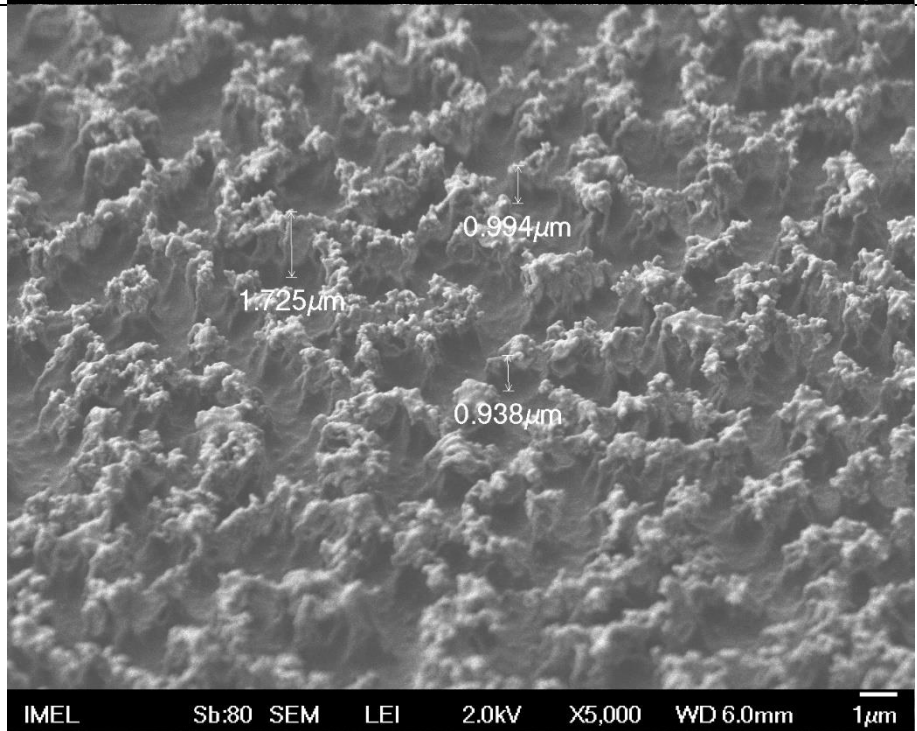


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X10,000 WD 6.0mm 1μm

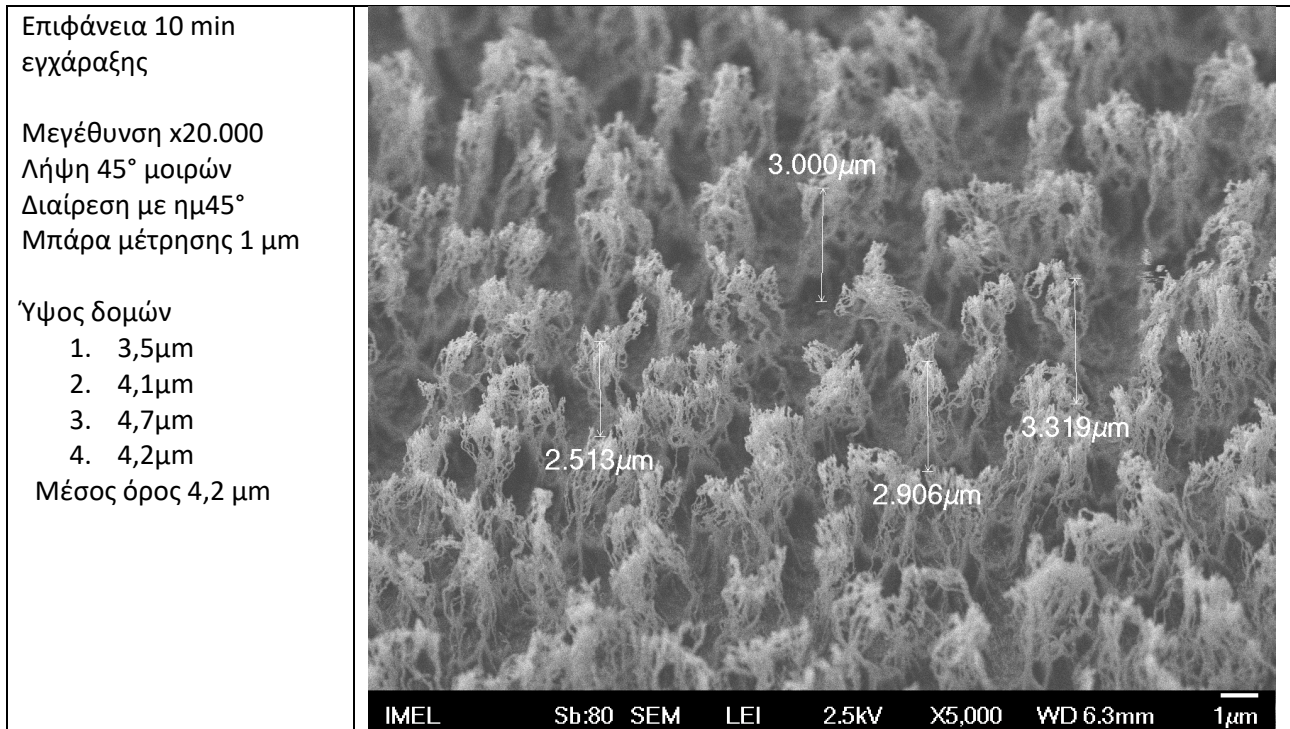
Επιφάνεια 5 min
εγχάραξης

Μεγέθυνση x5.000
Λήψη 45° μοιρών,
Διαίρεση με ημ45°
Μπάρα μέτρησης 1 μm

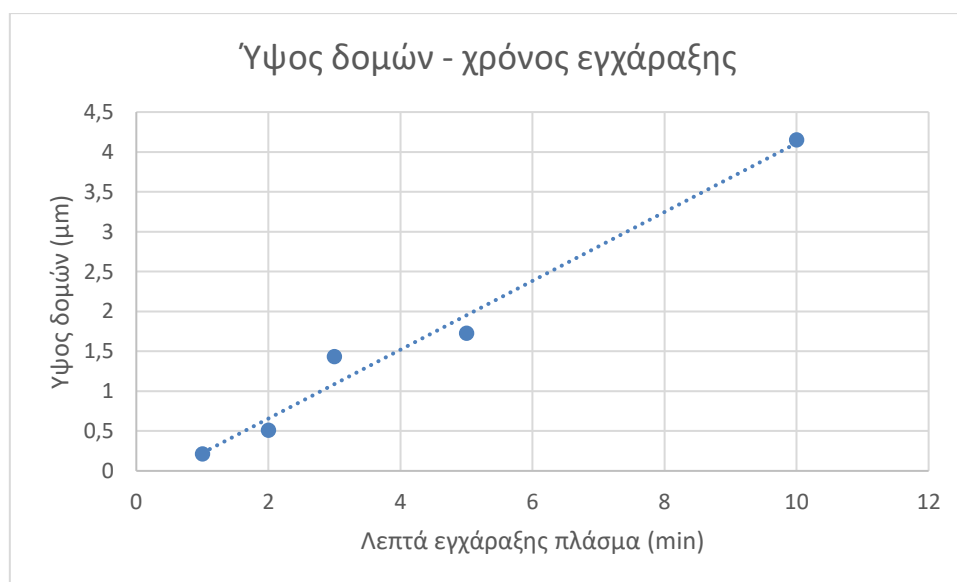
Υψος δομών
1. 1,4μm
2. 2,4μm
3. 1,3μm
Μέσος όρος 1,7μm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X5,000 WD 6.0mm 1μm



Από τους παραπάνω υπολογισμούς κατασκευάστηκε το διάγραμμα που ακολουθεί, το οποίο συσχετίζει το ύψος της τραχύτητας με τον χρόνο που το δείγμα εγχάραχθηκε στο πλάσμα O_2 , ενώ έχει σχεδιαστεί και η γραμμή τάσης.



Διάγραμμα 1 Ύψος δομών συναρτήσει χρόνου εγχάραξης, το ύψος δομών αναπτύσσεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο

Όπως βλέπουμε το ύψος δομών με τον χρόνο εγχάραξης έχουν σχεδόν μια γραμμική σχέση. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από τα ευρήματα των G. Kokkoris και V.Constantoudis⁵⁸ καθώς και των Gogolides et al.⁵⁹

4.2 - Ιδιότητες διαβροχής επιφανειών εγχαραγμένων με πλάσμα

Στα δείγματα PMMA έγινε κατεργασία με πλάσμα O_2 για διάφορους χρόνους. Όπως ήδη έχει αναφερθεί η κατεργασία αυτή μετατρέπει τα δείγματα σε υδρόφιλα όταν διαρκεί κάτω από 1 λεπτό και υπερυδρόφιλα όταν διαρκεί πάνω από 1 λεπτό. Με αυτόν τον τρόπο κατασκευάσαμε τις υπερυδρόφιλες επιφάνειες του 1 min, 2 min, 3 min και 5 min εγχάραξης. Ενώ εάν μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 ακολουθήσει η εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου φθορανθράκων με πλάσμα αερίου C_4F_8 , παράγονται υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Έτσι κατασκευάσαμε τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες του 1min, 2min, 3min, 5 min, 10 min όπου σε όλες μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 έγινε εναπόθεση C_4F_8 για 45 sec.

Ο έλεγχος διαβροχής των δειγμάτων μετά την κατεργασία με πλάσμα, προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός τους σε σχέση με την υδροφοβικότητα και υδροφιλικότητα, έγινε με την μέτρηση των τιμών των στατικών γωνιών επαφής και υστέρησης. Για τον χαρακτηρισμό των επιφανειών, ως προς τις ιδιότητες διαβροχής, χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες νερού 5 μ l. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 8 Αποτελέσματα μετρήσεων γωνιόμετρου για υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Υπερυδρόφοβες επιφάνειες	Γωνία επαφής	Γωνία υστέρησης
1 min treated	152°	15°
2 min treated	159°	2°
3 min treated	158°	1°
5 min treated	158°	1°

Πίνακας 9 Αποτελέσματα μετρήσεων γωνιόμετρου για υπερυδρόφιλες 3 ώρες μετά την παρασκευή

Υπερυδρόφιλες επιφάνειες	Γωνία επαφής
1 min treated	14°
2 min treated	10°
3 min treated	<10°
5 min treated	<5°

4.3 Μελέτη της συμπύκνωσης σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες

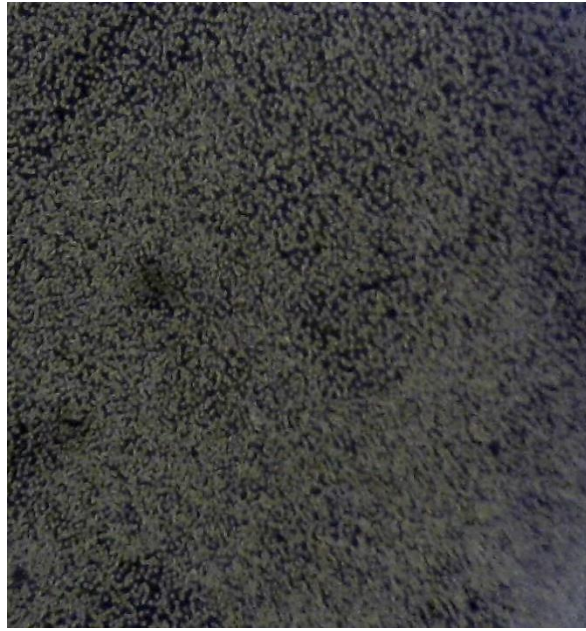
4.3.1 Ποιοτική παρατήρηση των φαινόμενων συμπύκνωσης

Αρχή συμπύκνωσης - Πρόωρη συμπύκνωση

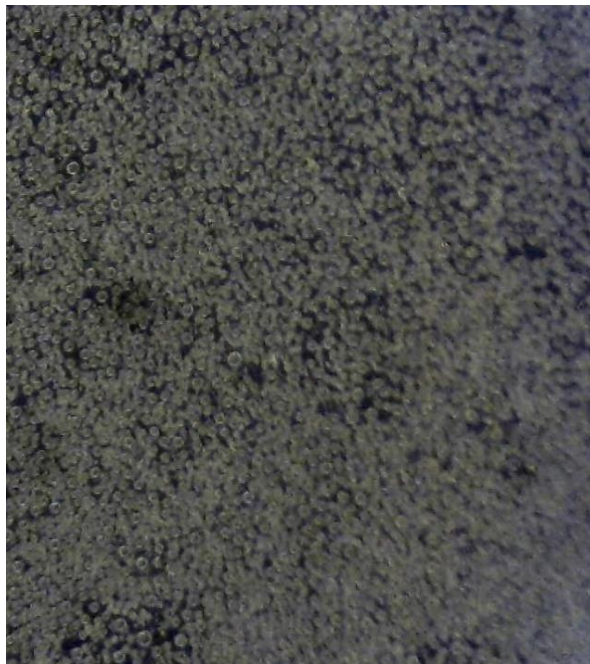
Η μεγέθυνση με χρήση στερεοσκοπίου και κάμερας δεν είναι αρκετή για να εντοπίσουμε σταγονίδια νωρίτερα των 25 sec ανάλογα την επιφάνεια. Όπως φαίνεται και στην εικόνα η οποία αποτελεί λήψη της υπερυδρόφοβης επιφάνειας των 2 λεπτών κατεργασίας στα 25 sec, διακρίνονται άσπρες ελαχίστου εμβαδού επιφάνειες όπου τα σταγονίδια αρχίζουν να γίνονται ορατά κατά ομάδες. Συνάγεται από την εικόνα αυτή ότι τα σταγονίδια στο πρόωρο στάδιο της συμπύκνωσης επιβιώνουν μόνο κατά μικρές ομάδες, ενώ η διάμετρος περίπου μια μέτριας συστάδας είναι μερικά νανόμετρα (Εικόνα 60) . Στη συνέχεια οι συστάδες συνεχίζουν να ενισχύονται καθώς σταγονίδια που συμπυκνώνονται γύρω τους παραμένουν, ενώ μοναχικά σταγονίδια συνήθως επανεξατμίζονται. Στο ένα λεπτό πειράματος η εικόνα της επιφάνειας είναι γεμάτη συστάδες σταγονιδίων, όπως φαίνεται στην εικόνα 60, ενώ περίπου τότε αρχίζουν μαζικές συνενώσεις δημιουργώντας σταγόνες. Στα δύο λεπτά πειράματος η επιφάνεια έχει πλέον γεμίσει με σταγόνες μεγέθους περίπου 7 μm (Εικόνα 62) .



Εικόνα 60 25 δευτερόλεπτα πειράματος, διακρίνονται συστάδες συμπύκνωσης



Εικόνα 61 1 λεπτό πειράματος συμπύκνωσης στην επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης. απεικονίζονται συστάδες σταγονιδίων

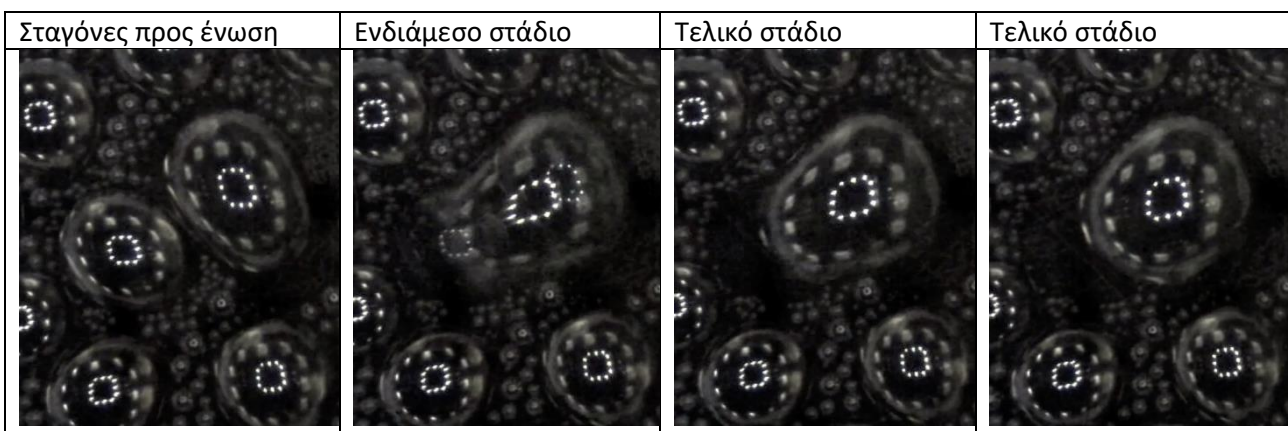


Εικόνα 62 2 λεπτά πειράματος συμπύκνωσης σε επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης. Απεικονίζονται οι πρώτες μικρές σχηματισμένες σταγόνες

Συνενώσεις

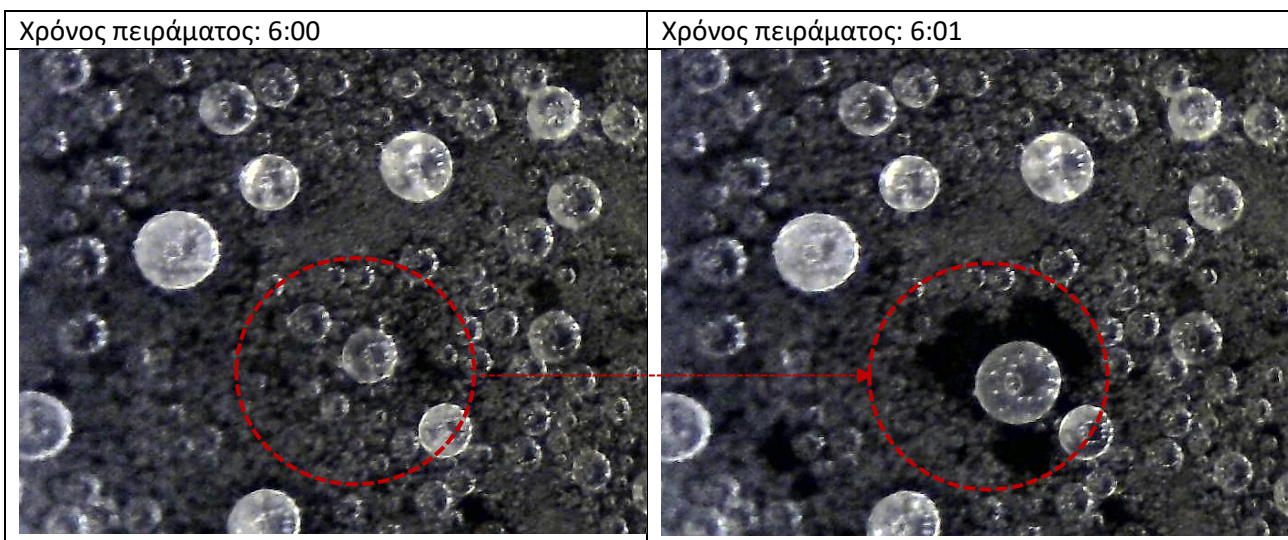
Όταν δυο σταγόνες βρεθούν σε κοντινή απόσταση τότε ενεργειακά συμφέρει να συνενωθούν. Η νέα σταγόνα που προέκυψε από τη συνένωση θα καταλαμβάνει μικρότερο εμβαδό της επιφάνειας από ότι οι δυο σταγόνες πριν τη συνένωση. Έτσι γύρω από την νέα σταγόνα δημιουργείται κενός χώρος. Η συγχώνευση δύο στατικών σταγονιδίων μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια. Στο αρχικό στάδιο οι άκρες των σταγόνων έρχονται σε επαφή και σχηματίζουν ακαριαία μια λεπτή υγρή γέφυρα ή λαιμό μεταξύ τους, η οποία στη συνέχεια αυξάνεται σε πλάτος. Μετά από αυτό, στο ενδιάμεσο στάδιο, ο λαιμός χαλαρώνει και οι σταγόνες ενωμένες σχηματίζουν ένα μακροειδές συσσωμάτωμα. Το τελικό στάδιο εμφανίζεται καθώς η συνδυασμένες σταγόνες χαλαρώνουν προς ένα σφαιρικό σχήμα και επιτυγχάνουν τη διαμόρφωση ελάχιστης επιφανειακής ενέργειας.

Πίνακας 10 συνένωση σταγόνων (ακατέργαστη επιφάνεια)



Οι συνενώσεις που συμβαίνουν στην ακατέργαστη επιφάνεια διαρκούν περισσότερο να ολοκληρωθούν σε σχέση με τις υπερυδροφόβες επιφάνειες. Αυτό συμβαίνει λόγω της μειωμένης κινητικότητας που έχουν οι σταγόνες συμπύκνωσης σε μια ακατέργαστη επιφάνεια. Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 11) φαίνεται ο κενός χώρος που δημιουργείται όταν σταγόνες συνενώνονται.

Πίνακας 11 κενός χώρος λόγω συνένωσης



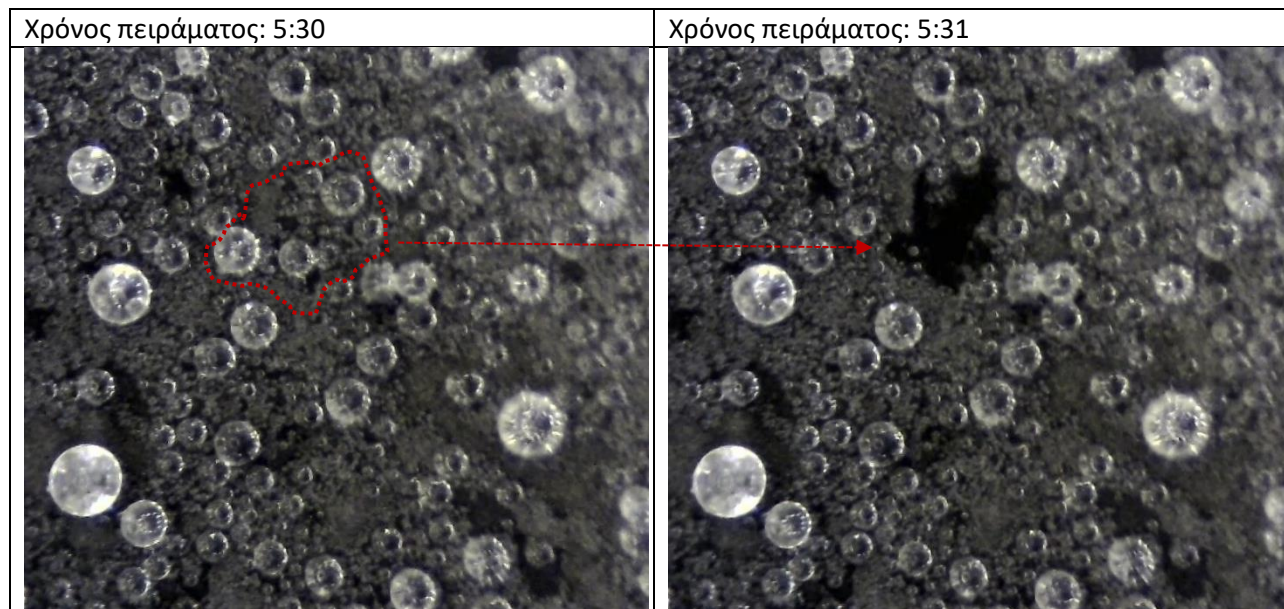
Απευθείας συμπύκνωση πάνω στις σταγόνες

Εκτός από την συμπύκνωση πάνω στην επιφάνεια, καθώς οι σταγόνες μεγαλώνουν παρατηρείται και συμπύκνωση επάνω στην επιφάνεια των μεγάλων σταγόνων.

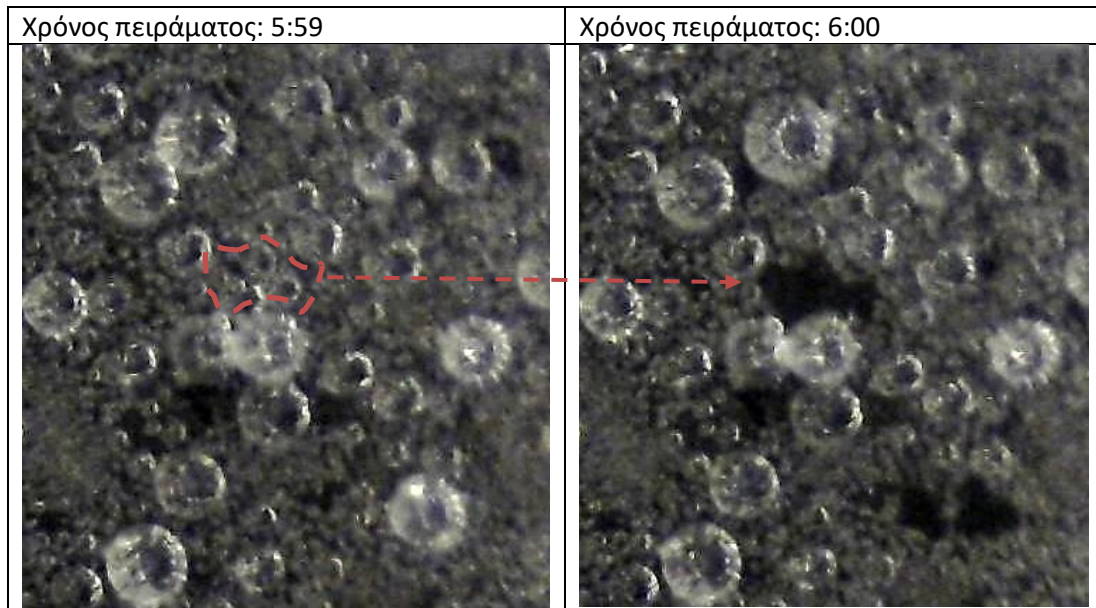
Αναπήδηση σταγόνας

Η αναπήδηση σταγόνας είναι ένα φαινόμενο πολύ δύσκολο να παρατηρηθεί καθώς συμβαίνει ακαριαία. Η αναπήδηση συμβαίνει κατά τη συνένωση δυο οι περισσότερων σταγόνων και συνήθως όταν αυτές είναι ίσου μεγέθους και της τάξης των μμ. Το αν οι σταγόνες θα αναπηδήσουν εξαρτάται σε πρώτο βαθμό από τις ιδιότητες της επιφάνειας καθώς πρέπει να είναι χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και να παρουσιάζει μικρή δύναμη έλξης προς τις σταγόνες, δηλαδή να είναι υπερυδρόφοβη. Από φυσικής σκοπιάς το άλμα σταγονιδίων είναι μια διαδικασία που προκύπτει από τη μετατροπή της περίσσειας επιφανειακής ενέργειας σε κινητική ενέργεια όταν δύο ή περισσότερα σταγονίδια συνενώνονται.

Στις φωτογραφίες που ακολουθούν και οι οποίες απομονώθηκαν από την μαγνητοσκόπηση της συμπύκνωσης στην επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης, βλέπουμε την δημιουργία κενού χώρου στην επιφάνεια που όμως δεν συνοδεύεται από τη δημιουργία μεγαλύτερων σταγόνων στο κέντρο της κενής περιοχής ή γύρω από αυτήν. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί αν οι σταγόνες που συνενώθηκαν σε μια νέα αναπήδησαν και έφυγαν από την επιφάνεια.



Εικόνα 63 Επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης. Εικόνες κατά τη διάρκεια του πειράματος. στην εικόνα φαίνεται μια περίπτωση αναπήδησης σταγόνας καθώς το κενό που δημιουργήθηκε δεν συνοδεύεται από εμφάνιση μεγαλύτερης σταγόνας ή μονοπάτι αποχώρησης. Οι σταγόνες που βρίσκονταν στην κυκλωμένη περιοχή στιγμιαία συνενώθηκαν και αναπήδησαν.



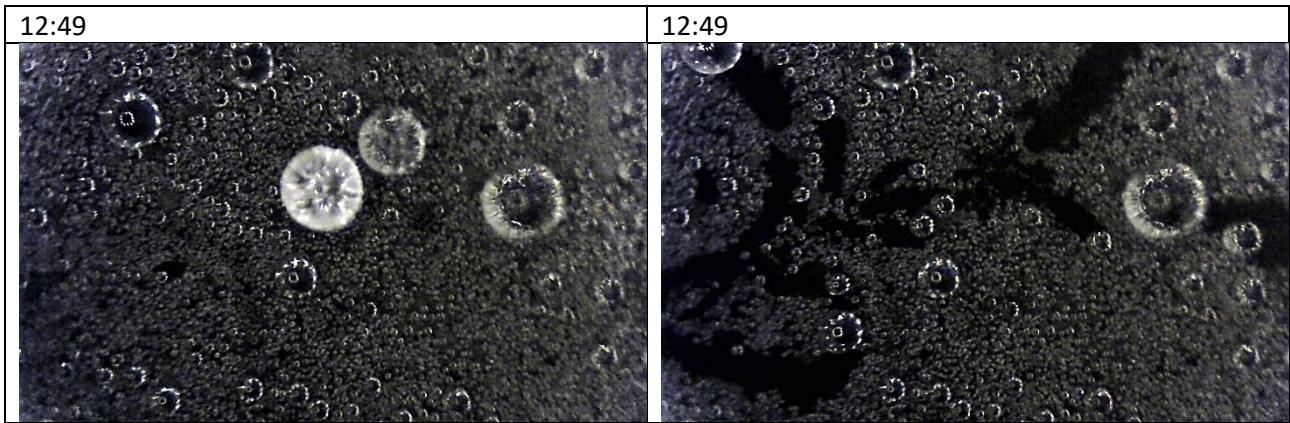
Εικόνα 64 Αναπήδηση σταγόνας απαγομένη από συνένωση. Μέση στην κυκλωμένη περιοχή φαίνονται οι σταγόνες που στην δεξιά εικόνα, 1 δευτερόλεπτο αργότερα εξαφανίζονται.

Αποχώρηση λόγω βαρύτητας

Όταν οι σταγόνες μεγαλώσουν αρκετά οι βαρυτικές δυνάμεις αρχίζουν να υπερνικούν τις δυνάμεις που κρατούν την σταγόνα σε επαφή με την επιφάνεια. Έτσι αν η επιφάνεια βρίσκεται σε κάθετη θέση ή κεκλιμένη θέση η σταγόνα ακολουθώντας τις βαρυτικές δυνάμεις αποχωρεί. Το μέγεθος που απαιτείται να φτάσει μια σταγόνα για να αποχωρήσει λόγω βαρύτητας έχει να κάνει με τις δυνάμεις συνάφειας που την κρατούν σε επαφή με την επιφάνεια. Όσο πιο μεγάλες οι δυνάμεις αυτές, τόσο πιο μεγάλο μέγεθος πρέπει να αναπτύξει η σταγόνα για να τους αντιταθεί. Οι δε δυνάμεις συνάφειας σχετίζονται με την επιφανειακή ενέργεια του υλικού. Όσο μεγαλύτερη τόσο μεγαλύτερες και οι δυνάμεις συνάφειας. Έτσι λοιπόν είναι αναμενόμενο πως μια υδρόφοβη και ακόμα περισσότερο υπερυδρόφοβη επιφάνεια αναπτύσσει μικρότερου μεγέθους τριχοειδείς δυνάμεις με την σταγόνα κι έτσι η σταγόνα φτάνει σε μικρότερο μέγεθος όταν η βαρυτικές δυνάμεις την οδηγούν εκτός επιφανείας.

Κάθε σταγόνα που αποχωρεί λόγω βαρυτικών δυνάμεων αφήνει κενό χώρο στην επιφάνεια, στη θέση που βρίσκονταν η σταγόνα αλλά και στη διαδρομή που ακολούθησε ως την αποχώρηση από την επιφάνεια, καθώς σε αυτήν την διαδρομή συνενώνεται και με τις μικρές σταγόνες που συναντά στο δρόμο της.

Έτσι τελικά ο τρόπος να μείνει κενός χώρος πάνω σε μια επιφάνεια είναι είτε λόγω συνενώσεων, είτε λόγω αναπηδήσεων σταγόνων είτε λόγω αποχώρησης σταγόνων εξαιτίας της βαρύτητας.



Εικόνα 65 Αποχώρηση σταγόνων λόγω βαρύτητας. Διακρίνονται οι διαδρομές που ακολουθούν οι σταγόνες καθώς προχωρούν.

Κύκλος συμπύκνωσης

Ως κύκλο συμπύκνωσης σταγόνας ορίζουμε τη διαδικασία από την στιγμή που ένα συμπυκνωμένο σταγονίδιο γίνεται ορατό στην επιφάνεια και μεγαλώνει διαρκώς με την πάροδο του χρόνου εως και τη στιγμή που τελικά αποχωρεί από την επιφάνεια. Έτσι κατά τον κύκλο συμπύκνωσης η σταγόνα αυξάνεται σε μέγεθος συνεχώς ως και μια οριακή τιμή όπου αποχωρεί από την επιφάνεια. Καθώς η σταγόνα αυξάνεται σε μέγεθος εξαιτίας συνενώσεων, γύρω της δημιουργείται κενός χώρος όπου νέες σταγόνες ξεκινούν να γεννώνται. Έτσι την στιγμή που η σταγόνα αποχωρεί, γύρω της έχουν δημιουργηθεί νέοι κύκλοι συμπύκνωσης.




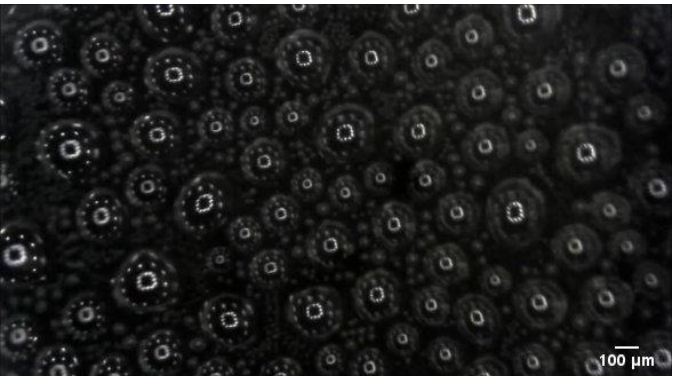
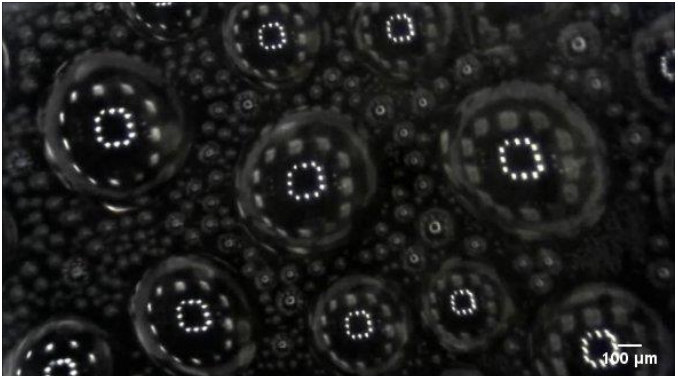
Εικόνα 66 Ο κύκλος συμπύκνωσης

4.3.2 Ποσοτική παρατήρηση της συμπύκνωσης σε μη κατεργασμένη επιφάνεια

Οι επιφάνειες PMMA χωρίς καμία κατεργασία έχουν γωνία επαφής 65 °C και είναι διαφανείς. Όταν η επιφάνεια ψυχθεί στους 4 °C ενώ συγχρόνως την περιβάλλει αέρας σχετικής υγρασίας 90% και θερμοκρασίας 25°C , η συμπύκνωση ξεκινάει στην επιφάνεια της. Στο πρώτο λεπτό του πειράματος οι σταγόνες είναι ορατές ενώ καθ' όλη τη διάρκεια των 30 λεπτών που διαρκεί το πείραμα οι

σταγόνες αναπτύσσονται σε μέγεθος. Οι σταγόνες παρουσιάζουν ελάχιστη κινητικότητα, μοιάζοντας καρφωμένες στην επιφάνεια και οι συνενώσεις συμβαίνουν ανάμεσα σε διπλανές σταγόνες καθώς αυτές μεγαλώνουν. Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 12) φαίνεται η ανάπτυξη των σταγόνων της μη επεξεργασμένης επιφάνειας σε χαρακτηριστικούς χρόνους του πειράματος.

Πίνακας 12 φωτογραφίες και σχολιασμός της μη επεξεργασμένης επιφάνειας κατά τη διάρκεια του πειράματος

Χρόνος πειράματος- σχόλια	Φωτογραφίες επιφάνειας
<p>3:05 λεπτό πειράματος Στα τρία λεπτά πειράματος η επιφάνεια είναι καλυμμένη με σταγόνες σχετικά ομοιόμορφου μεγέθους.(τυπική απόκλιση 18,3 μm) Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 14,0 μm εως 104,7 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :54 μm. Αριθμός σταγόνων φωτογραφίας: 564 σταγόνες Αριθμός σταγόνων συνολικής επιφάνειας : 120.689</p>	
<p>6:05 λεπτό πειράματος Οι σταγόνες έχουν τριαπλασιαστεί σε μέγεθος ενώ ακόμα παρουσιάζουν μια σχετική ομοιομορφία (μεγέθους). (τυπική απόκλιση 42.25 μm) Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 57,1 μm εως 234,8 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :151 μm. Αριθμός σταγόνων φωτογραφίας: 89 σταγόνες Αριθμός σταγόνων συνολικής επιφάνειας : 19.042</p>	
<p>15:05 λεπτό πειράματος Οι σταγόνες μετά από συνενώσεις έχουν μεγαλώσει πολύ σε μέγεθος ενώ στον κενό χώρο της επιφάνειας που δημιουργείται μετά τις συνενώσεις έχουν συμπυκνωθεί νέες σταγόνες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει ανομοιομορφία στα μεγέθη των σταγόνων. Έτσι στην εικόνα φαίνονται σταγόνες μεγάλου μεγέθους και συγχρόνως σταγόνες πολύ μικρού μεγέθους,(μεγάλη τυπική απόκλιση) Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 21,3 μm εως 604,5 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :130,5 μm. Τυπική απόκλιση 146.3μm</p>	

30:05 λεπτό πειράματος

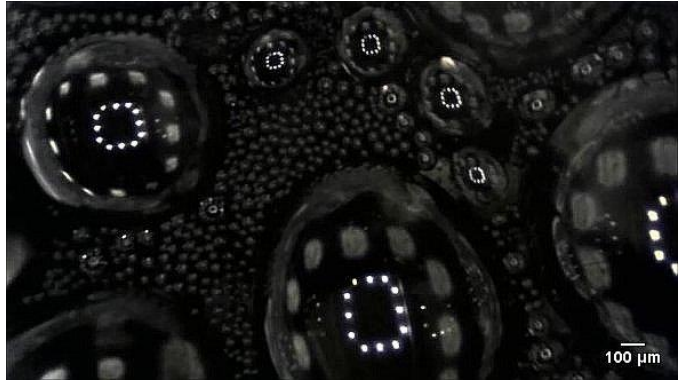
Στα 30 λεπτά πειράματος οι σταγόνες έχουν μεγαλώσει περαιτέρω. Στην εικόνα φαίνεται πολύ μεγάλη ανομοιομορφία στο μέγεθος. (μεγάλη τυπική απόκλιση)

Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 23,6 μm έως 1041,3 μm

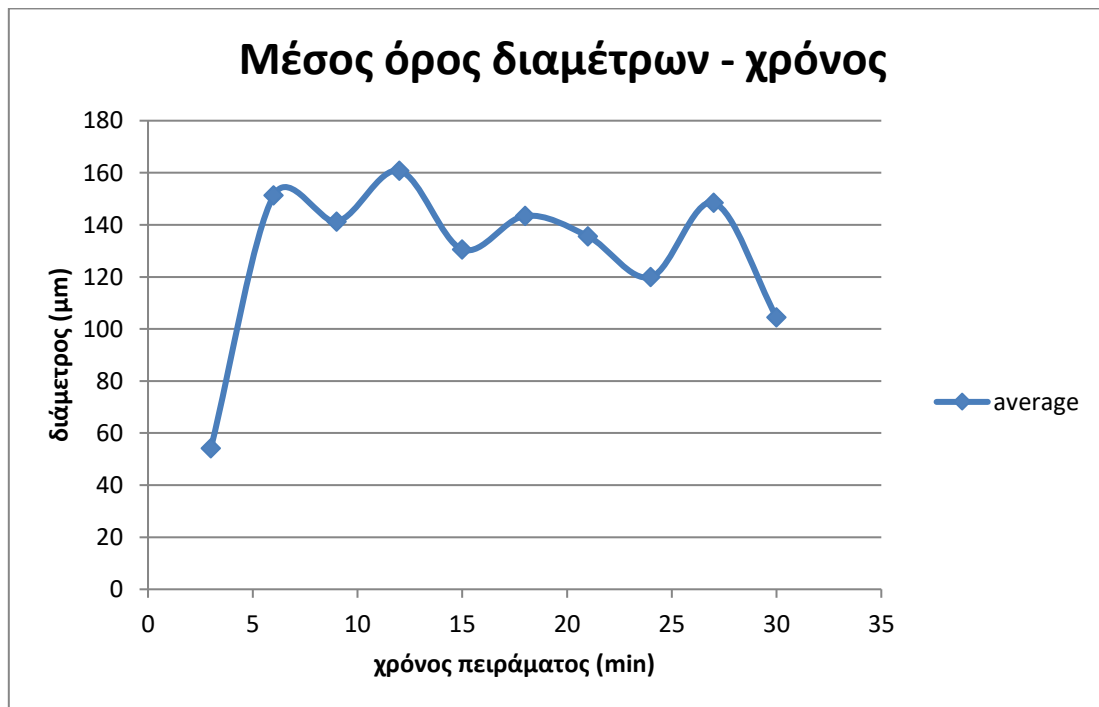
Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :104,5 μm .

Τυπική απόκλιση 205,0 μm

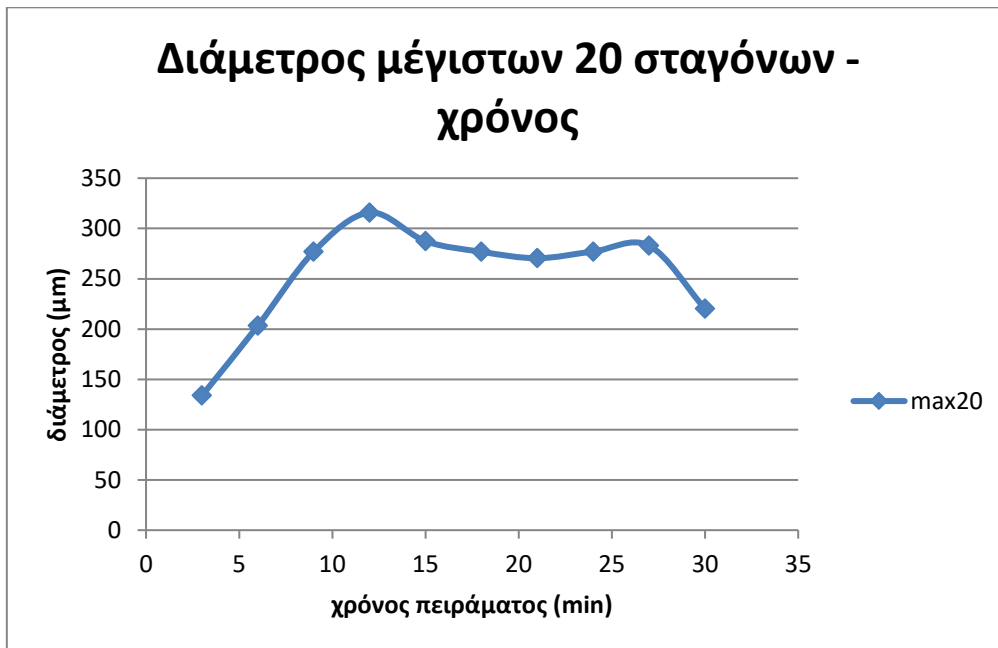
Εδώ φαίνεται πως το μέσο όρο διαμέτρου είναι παραπλανητικό καθώς προκύπτει από όλες της σταγόνες της επιφάνειας και οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικούς κύκλους συμπύκνωσης



Τα παραπάνω φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν όπου ο οριζόντιος άξονας αναπαριστά την χρονική στιγμή μετά την έναρξη του πειράματος και ο κάθετος άξονας την διάμετρο των σταγόνων.



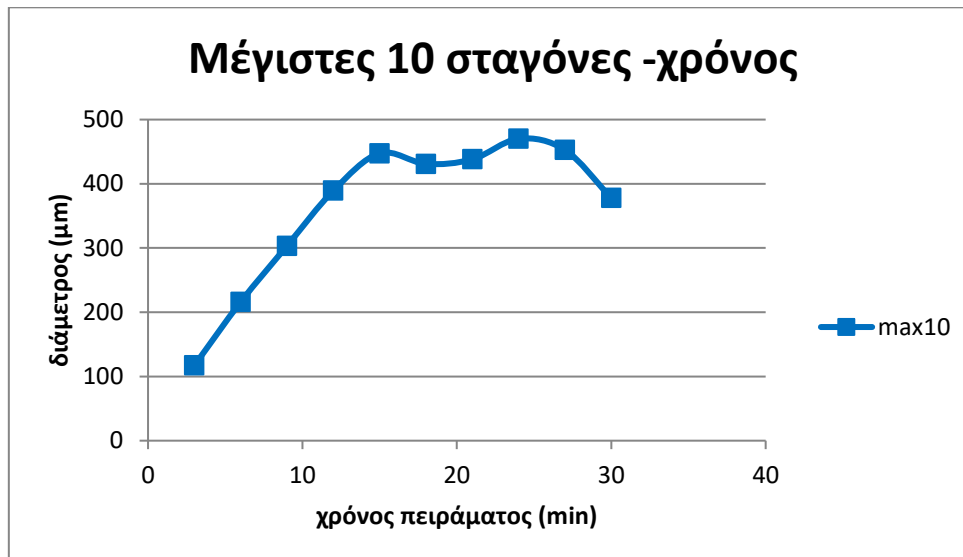
Διάγραμμα 2 Διάμετρος σταγόνων ανεπεξέργαστης επιφάνειας συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 3 Διάμετρος 20 μεγαλύτερων σταγόνων ανεπεξεργαστης επιφάνειας συναρτήσει χρόνου

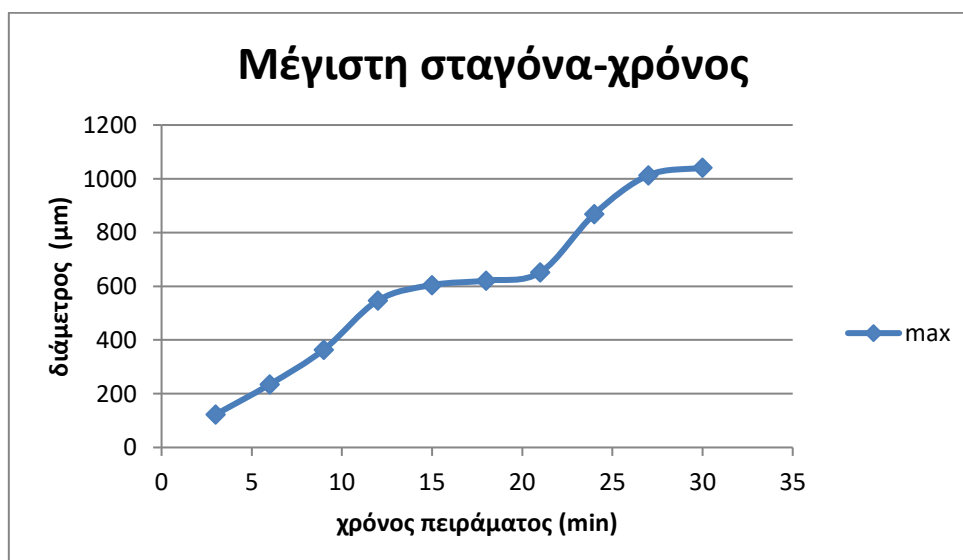
Η μορφή των παραπάνω δυο διαγραμμάτων (διάγραμμα 2 , διάγραμμα 3) είναι σχετικά κοντινή παρόλα αυτά όμως δεν είναι πολύ αντιπροσωπευτική των εικόνων του Πίνακα 12 φωτογραφίες και σχολιασμός της μη επεξεργασμένης επιφάνειας κατά τη διάρκεια του πειράματος . Αυτό συμβαίνει διότι από τα 6 λεπτά και μετά εμφανίζονται σταγόνες που ανήκουν σε νέους κύκλους συμπύκνωσης. Σταγόνες δηλαδή που έχουν συμπυκνωθεί στην επιφάνεια αργότερα από άλλες και έτσι παρουσιάζουν διαφορετικό μέγεθος. Οι σταγόνες αυτές “γεννιούνται” στις κενές περιοχές που εμφανίζονται μετά από συνενώσεις μεγάλων σταγόνων. Συνεπώς το μέσο όρο από τα δέκα περίπου λεπτά και μετά, εξαγόμενο από ένα δείγμα πολύ μεγάλων και πολύ μικρών σταγόνων δίνει την εικόνα των παραπάνω διαγραμμάτων όπου παρουσιάζονται οι σταγόνες να έχουν σχετικά σταθερή διάμετρο αντί να αυξάνεται διαρκώς όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες της επιφάνειας.

Παρόμοιο πρόβλημα παρουσιάζει και το διάγραμμα των δέκα μεγαλύτερων σταγόνων με το χρόνο, που ακολουθεί. Στο διάγραμμα αυτό (Διάγραμμα 4) παρόλο που αρχικά εως και τα δέκα λεπτά φαίνεται η διαρκής αύξηση του μεγέθους των σταγόνων, μετά τα δέκα λεπτά φαίνεται πάλι σαν η διάμετρος να σταθεροποιείται.



Διάγραμμα 4 Διάμετρος μέγιστων δέκα σταγόνων συναρτήσει χρόνου

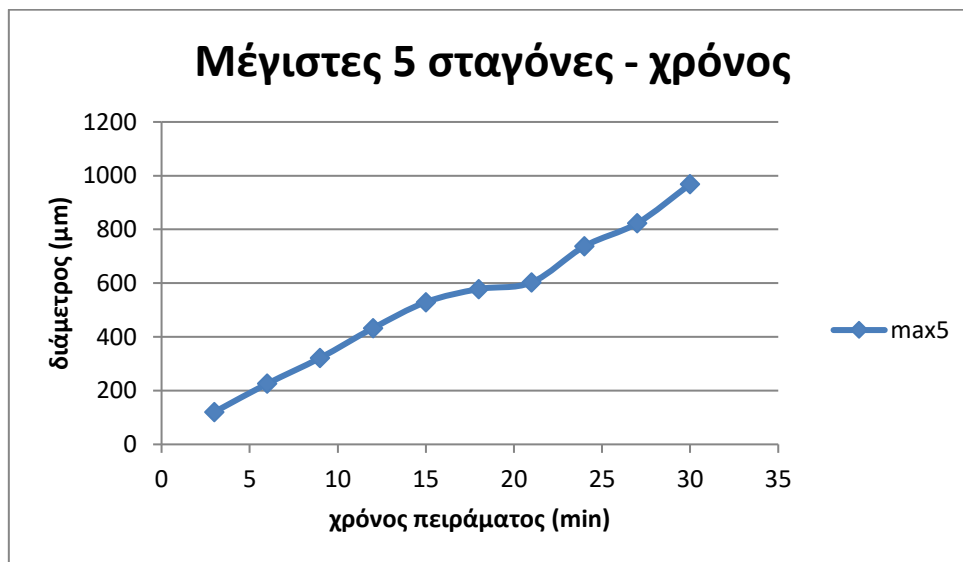
Πιο αντιπροσωπευτικά διαγράμματα των εικόνων που απαθανάτιστηκαν είναι τα διαγράμματα της μέγιστης σταγόνας συναρτήσει του χρόνου, των μέγιστων δυο σταγόνων συναρτήσει του χρόνου και των μέγιστων πέντε σταγόνων συναρτήσει του χρόνου. Με αυτά τα διαγράμματα ουσιαστικά δεν λαμβάνονται υπόψη οι σταγόνες που ανήκουν σε διαφορετικούς κύκλους συμπύκνωσης και έτσι η εικόνα που λαμβάνουμε από αυτά είναι ότι καθώς ο χρόνος περνάει και συνεχίζουν να βρίσκονται σε κορεσμένο αέρα οι σταγόνες μεγαλώνουν σε μέγεθος συνεχώς, κάτι που πράγματι επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες.



Διάγραμμα 5 μέγιστη σταγόνα μη επεξεργασμένης επιφάνειας συναρτήσει χρόνου

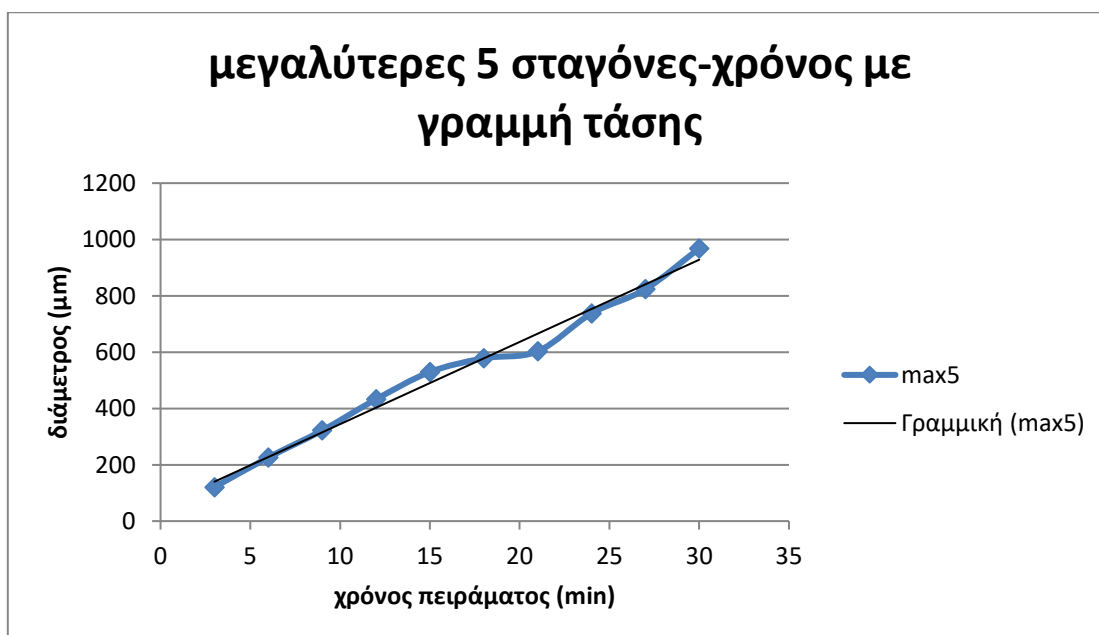
Η μέγιστη σταγόνα στην ακατέργαστη επιφάνεια μεγαλώνει διαρκώς σε μέγεθος, μειώνοντας ρυθμό ανάπτυξης μεταξύ των 12 και 21 λεπτών. Εως και τα 12 λεπτά η μέγιστη σταγόνα είναι η

ίδια. Αρχικά ως τα 6 λεπτά αναπτύσσεται με ρυθμό περίπου 34 μm το λεπτό ενώ μετά ως και τα 12 λεπτά με 44 μm το λεπτό. Στους επόμενους χρόνους τη θέση της μέγιστης σταγόνας παίρνει κάποια άλλη από την επιφάνεια.



Διάγραμμα 6 Διάμετροι 5 μεγίστων σταγόνων συναρτήσει χρόνου στην μη επεξεργασμένη επιφάνεια

Οι πέντε μεγαλύτερες σταγόνες μεγαλώνουν γραμμικά συναρτήσει του χρόνου με ρυθμό κατά προσέγγιση 30 $\mu\text{m}/\text{min}$ όπως φαίνεται και στο επόμενο διάγραμμα. Έως τα 15 λεπτά πειράματος ο ρυθμός είναι περίπου 35 $\mu\text{m}/\text{min}$ ενώ μετά από τα 15 λεπτά πειράματος και ως το τέλος του πειράματος (30 λεπτά) είναι περίπου 28 $\mu\text{m}/\text{min}$.



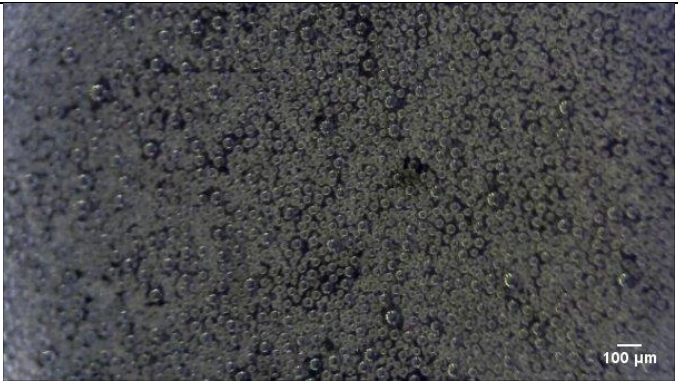
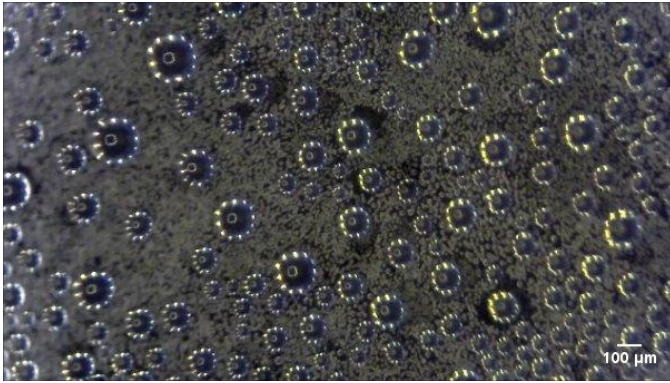
Διάγραμμα 7 Γραμμή τάσης, ακατέργαστη επιφάνεια, 5 μεγαλύτερες σταγόνες συναρτήσει χρόνου.

4.3.3 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες, των 2,5 και 10 λεπτών εγχάραξης οι σταγόνες που δημιουργούνται εμφανίζουν σημαντική κινητικότητα. Παρακάτω παρατίθενται στιγμιότυπα των υπερυδρόφοβων αυτών επιφανειών από το στερεοσκόπιο για 4 διαφορετικούς χρόνους πειράματος σε συνθήκες έντονης υγρασίας.

Επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης

Πίνακας 13 φωτογραφίες 2 λεπτών εγχάραξης επιφάνειας κατά τη διάρκεια του πειράματος συμπύκνωσης και σχολιασμός

Χρόνος πειράματος- σχόλια	Φωτογραφίες επιφάνειας
<p>3:05 λεπτό πειράματος Στα τρία λεπτά πειράματος η επιφάνεια είναι καλυμμένη με σταγόνες σχετικά ομοιόμορφου μεγέθους. (τυπική απόκλιση 5,7μm) Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 7,6 μm εως 49,2 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :24,1 μm. Αριθμός σταγόνων φωτογραφίας: 2660 σταγόνες Αριθμός σταγόνων συνολικής επιφάνειας : 569.207 σταγόνες</p>	
<p>6:05 λεπτό πειράματος Οι μετρήσιμες σταγόνες έχουν τριαπλασιαστεί σε μέγεθος. Έχει ήδη σχηματιστεί ανομοιομορφία μεγεθών καθώς στο υπόβαθρο διακρίνονται σταγονίδια σε πρόωρη συμπύκνωση τα οποία δεν μπορούν να μετρηθούν με τη χρήση image-j. Συνεπώς χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι μετρήσιμες σταγόνες, οι οποίες μεταξύ τους έχουν σχετικά ομοιόμορφο μέγεθος με τυπική απόκλιση τυπική απόκλιση 30,33 μm. Μέγεθος μετρήσιμων σταγόνων (διάμετρος): από 57,057 μm εως 176,334 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :77,234 μm. Αριθμός σταγόνων φωτογραφίας: 120 σταγόνες</p>	

15:05 λεπτό πειράματος

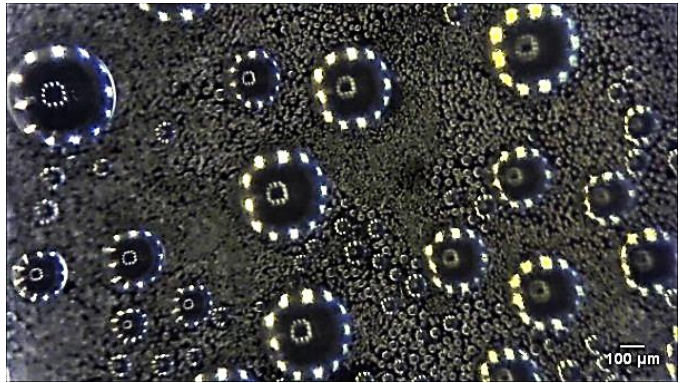
Οι σταγόνες μετά από συνενώσεις έχουν μεγαλώσει σε μέγεθος ενώ κάποιες έχουν ήδη αποχωρήσει. Ως αποτέλεσμα αυτού στην επιφάνεια υπάρχουν σταγόνες που ανήκουν σε διαφορετικούς κύκλους συμπύκνωσης με τις μικρότερες εξ αυτών να ανήκουν σε στάδιο πρόωρης συμπύκνωσης και συνεπώς να μην μπορούν να μετρηθούν.

Μέγεθος μετρήσιμων σταγόνων (διάμετρος):

από 32,482 μm έως 413,019 μm

Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων : 139,819 μm

Τυπική απόκλιση μετρήσιμων σταγόνων 103.316 μm

**30:05 λεπτό πειράματος**

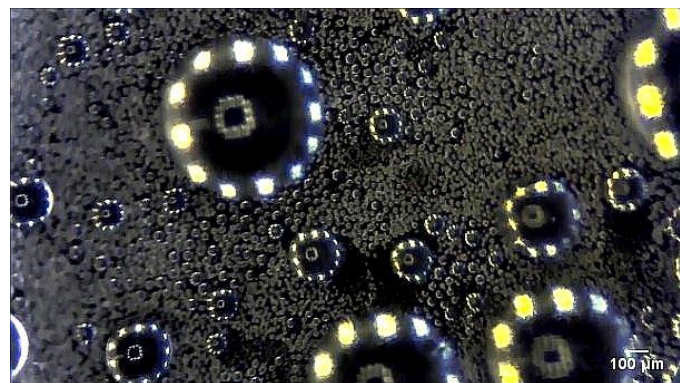
Στα 30 λεπτά πειράματος παρατηρούμε αρκετά μεγάλα μεγέθους σταγόνες που έχουν καταφέρει να επιβιώσουν. Οι σταγόνες αυτές έχουν προέλθει από συνενώσεις, ο λόγος όμως που δεν καλύπτεται μεγάλο μέρος της επιφάνειας από αυτές είναι ότι οι περισσότερες αντίστοιχου μεγέθους σταγόνες αποχωρούν από την επιφάνεια μετά από κάποιο χρόνο παραμονής σε αυτήν.

Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 23,202 μm έως 603,32 μm

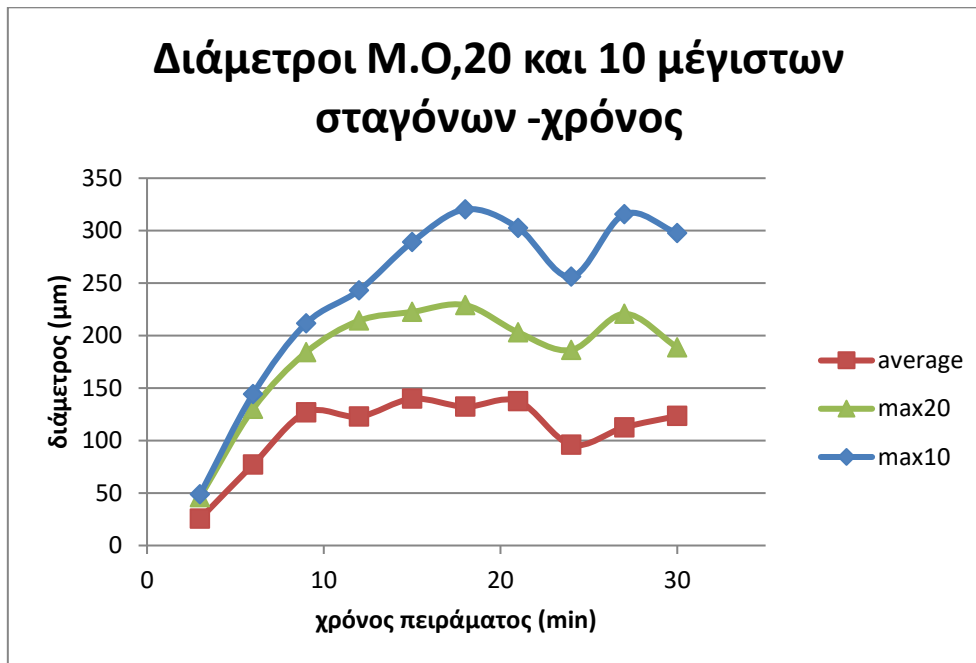
Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :104,488 μm .

Τυπική απόκλιση 148,442 μm

Η κεντρική σταγόνα της φωτογραφίας παρέμεινε σε αυτό το μέγεθος στην επιφάνεια προτού αποχωρήσει από αυτήν για 8 περίπου λεπτά.



Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 8) παρουσιάζονται συγχρόνως οι διάμετροι του μέσου όρου των σταγόνων, οι διάμετροι των είκοσι μεγαλύτερων σταγόνων και οι διάμετροι των δέκα μεγαλύτερων σταγόνων συναρτήσει χρόνου της επιφάνειας των 2 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα.



Διάγραμμα 8 Επιφάνεια 2 min εγχάραξης. μέσος όρος, μέγιστων 20 και μέγιστων 10 διαμέτρων σταγόνων συναρτήσει χρόνου. Τα παραπάνω διαγράμματα δεν δίνουν αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις της συμπύκνωσης στην επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης.

Στο παραπάνω διάγραμμα, ο μέσος όρος των διαμέτρων όλων των σταγόνων της επιφάνειας, ο μέσος όρος των διαμέτρων των είκοσι μεγαλύτερων σταγόνων και των δέκα μεγαλύτερων σταγόνων ακολουθούν σχετικά κοντινή μορφή. Επειδή λαμβάνονται υπόψη πολλές σταγόνες από την επιφάνεια, δηλαδή και μεγάλες και μικρές, αντιμετωπίζουμε το ίδιο πρόβλημα όπως και με την μη επεξεργασμένη επιφάνεια, δηλαδή ότι η διάμετρος παρουσιάζεται σχετικά σταθερή από τα 10 λεπτά (για την κόκκινη γραμμή) κάτι που δεν ανταποκρίνεται στις φωτογραφίες και βίντεο της παρακολούθησης της συμπύκνωσης.

Συνεπώς οι παραπάνω απεικονίσεις δεν είναι αντιπροσωπευτικές ως προς την συμπεριφορά της υπερυδρόφοβης επιφάνειας των 2 λεπτών εγχάραξης κατά τη συμπύκνωση.

Ακολουθεί το διάγραμμα της διαμέτρου της μεγαλύτερης σταγόνας στην επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου.

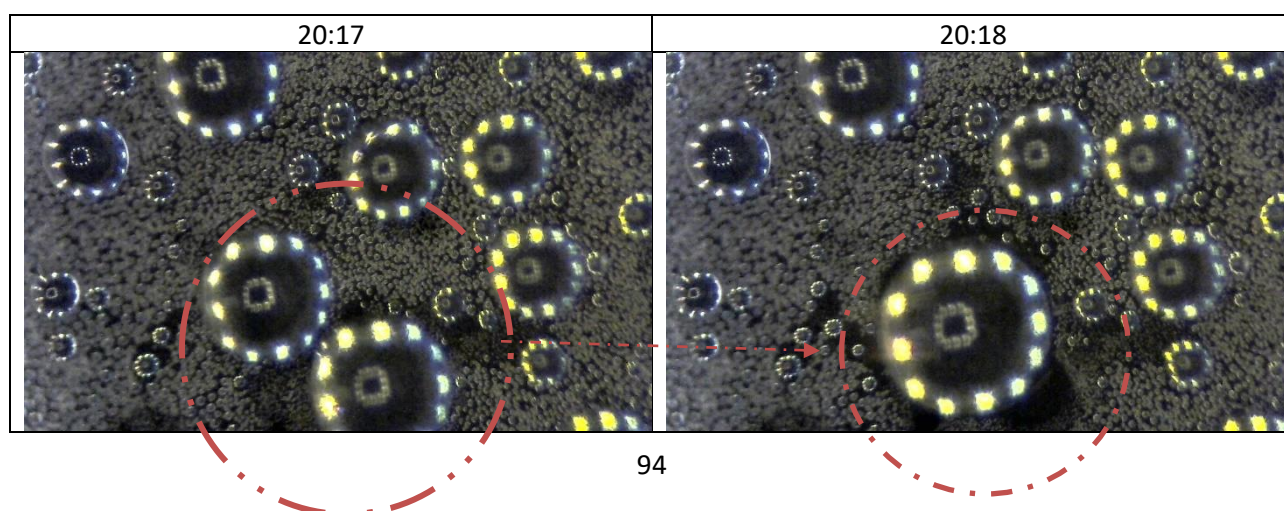


Διάγραμμα 9 Διάμετρος μέγιστης σταγόνας συναρτήσει χρόνου για την υπερυδρόφοβη των δυο λεπτών εγχάραξης

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, καθώς το πείραμα εξελίσσεται χρονικά η διάμετρος της μέγιστης σταγόνας αυξάνεται εως περίπου τα 600 μm όπου φαίνεται να διατηρείται σταθερή. Στα 20 περίπου λεπτά η διάμετρος φαίνεται να αυξάνεται ραγδαία, οφειλόμενη είτε σε κάποια συνένωση είτε σε κάποια σταγόνα εκτός περιοχής που στην διαδρομή αποχώρησης, εισέρχεται στην περιοχή που καταγράφουμε. Μετά τη συνένωση η διάμετρος της μέγιστης σταγόνας μειώνεται, κάτι που υποδηλώνει ότι η σταγόνα που δημιουργήθηκε πριν, αποχώρησε από την επιφάνεια ενώ αμέσως μετά νέα αύξηση της διαμέτρου δείχνει νέα συνένωση ή και πάλι εισβολή μεγάλης σταγόνας από διπλανή περιοχή.

Πράγματι τα παραπάνω εντοπίζονται στα αντίστοιχα απομονωμένα στιγμιότυπα του βιντεοσκοπημένου πειράματος όπου παρατηρείται ότι η απότομη αύξηση της διαμέτρου στο εικοστό λεπτό είναι αποτέλεσμα συνένωσης όπως φαίνεται στον Πίνακα 14. Αντιθέτως στα 27 λεπτά πειράματος η αύξηση στη διάμετρο της μέγιστης σταγόνας οφείλεται σε σταγόνα που εισέβαλε στην περιοχή καταγραφής από κάποια διπλανή περιοχή οφείλοντας βέβαια κι αυτή η σταγόνα το μέγεθος της σε μια συνένωση εκτός της περιοχής καταγραφής.

Πίνακας 14 Μια συνένωση στον χρόνο πειράματος 20' και 17"



Ακολουθεί το διάγραμμα των διαμέτρων των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων της επιφάνειας συναρτήσει του χρόνου.(Διάγραμμα 5). Το διάγραμμα αυτό αποτελεί το πιο αντιπροσωπευτικό τρόπο απεικόνισης της ανάπτυξης των διαμέτρων των σταγόνων στην επιφάνεια.



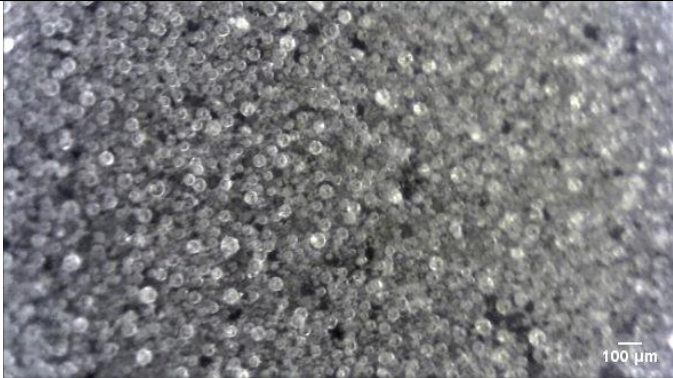
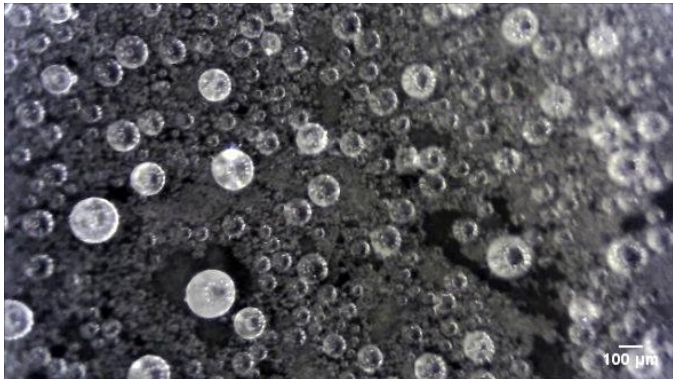
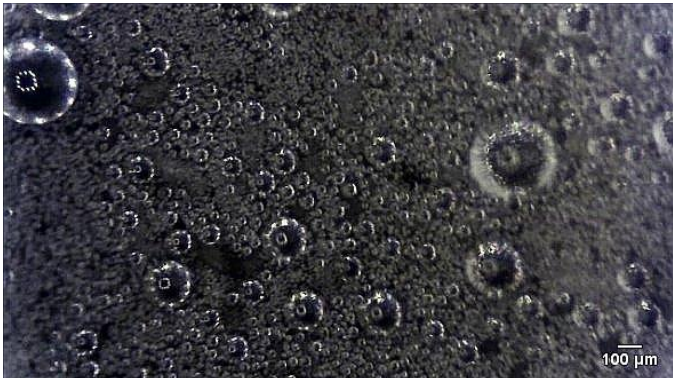
Διάγραμμα 10 Επιφάνεια 2min εγχάραξης. Διάμετρος μέγιστων 5 σταγόνων συναρτήσει του χρόνου. Στο διάγραμμα φαίνεται μια συνεχής τάση αύξησης της διαμέτρου εως και τα 21 λεπτά. Οι έντονες διακυμάνσεις που εμφανίζονται αμέσως μετά δείχνουν μια τάση σταθεροποίησης της μέγιστης διαμέτρου.

Το διάγραμμα των πέντε μέγιστων σταγόνων δείχνει ότι ενώ ως τα 15 λεπτά πειράματος η μέση διάμετρος των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων αυξάνεται και φτάνει τα 350 μm, μετά από αυτό μένει για λίγο σταθερή και στη συνέχεια παρουσιάζει αυξομειώσεις. Αυτό δείχνει ότι τη στιγμή που κάποια συνένωση συμβαίνει και η σταγόνα μεγαλώνει, αμέσως αποχωρεί, αφού βλέπουμε ότι μετά την αύξηση της διαμέτρου των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων υπάρχει μείωση και το μέσο όρο των διαμέτρων των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων επιστρέφει στην τιμή των 350 μm περίπου. Το διάγραμμα των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων μας προσφέρει ασφαλέστερα συμπεράσματα αφού βλέπουμε μια πιο μαζική συμπεριφορά σταγόνων και άρα λιγότερο τυχαία.

Επιφάνεια 5 min

Η υπερυδρόφοβη επιφάνεια των πέντε λεπτών εγχάραξης σε O₂ τοποθετήθηκε στον θάλαμο συμπύκνωσης όπου ψυχράνθηκε και εκτέθηκε σε κορεσμένο σε υγρασία αέρα όπως ακριβώς και οι υπόλοιπες επιφάνειες. (peltier στους 4°C, RH 90%). Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται

φωτογραφίες της επιφάνειας κατά τη διάρκεια του πειράματος, σε 4 χρονικές στιγμές, ενώ περιγράφονται και τα χαρακτηριστικά που μετρήθηκαν.

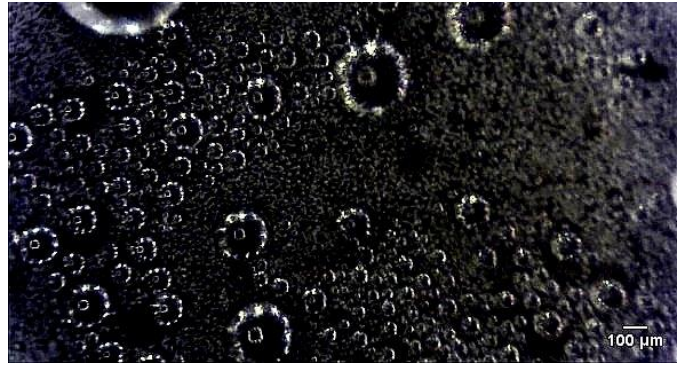
Χρόνος πειράματος- σχόλια	Φωτογραφίες επιφάνειας
<p>3:05 λεπτό πειράματος Στα τρία λεπτά πειράματος η επιφάνεια είναι καλυμμένη με σταγόνες σχετικά ομοιόμορφου μεγέθους, (τυπική απόκλιση 10,607μm) Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 9,559 μm εως 68,748 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :30,442 μm. Αριθμός σταγόνων φωτογραφίας: 1560 σταγόνες Αριθμός σταγόνων συνολικής επιφάνειας : 332.280 σταγόνες</p>	
<p>6:05 λεπτό πειράματος Οι μετρήσιμες σταγόνες έχουν τριαπλασιαστεί σε μέγεθος. Έχει ήδη σχηματιστεί ανομοιομορφία μεγεθών καθώς στο υπόβαθρο διακρίνονται σταγονίδια σε πρόωρη συμπύκνωση τα οποία δεν μπορούν να μετρηθούν με τη χρήση image-j. Συνεπώς χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι μετρήσιμες σταγόνες, οι οποίες μεταξύ τους έχουν σχετικά ομοιόμορφο μέγεθος με τυπική απόκλιση τυπική απόκλιση 36,59 μm. Μέγεθος μετρήσιμων σταγόνων (διάμετρος): από 57,057 μm εως 197,202 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων : 93,983 μm.</p>	
<p>15:05 λεπτό πειράματος Στα 15 λεπτά πειράματος στην επιφάνεια υπάρχουν μόνο τρεις μεγάλες σταγόνες ενώ ο υπόλοιπος χώρος καλύπτεται από σταγόνες σε νεότερους κύκλους συμπύκνωσης δηλαδή πολύ μικρότερου μεγέθους, αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σταγόνες μεγαλύτερου μεγέθους των εικονιζόμενων δεν μπορούν να συγκρατηθούν στην επιφάνεια και αποχωρούν. Μέγεθος μετρήσιμων σταγόνων (διάμετρος): από 16,599 μm εως 277,022 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων : 74,882 μm Τυπική απόκλιση μετρήσιμων σταγόνων 72 μm</p>	

30:05 λεπτό πειράματος

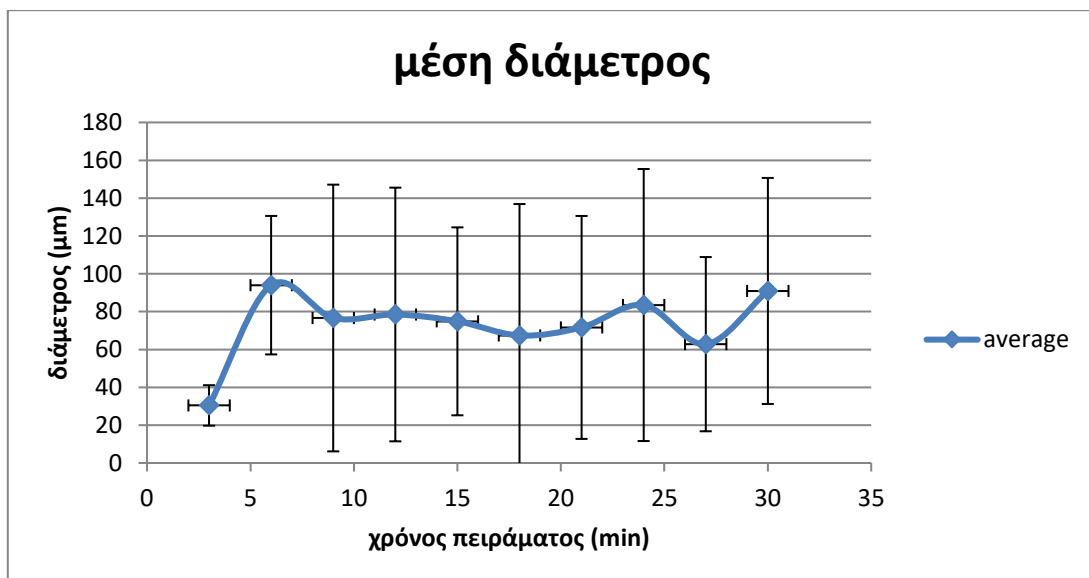
Στα 30 λεπτά πειράματος η εικόνα της επιφάνειας δεν διαφέρει πολύ από την προηγούμενη. Συγκεκριμένα υπάρχουν πολλών τάξεις μεγέθους σταγόνες δηλαδή σταγόνες πολλών διαφορετικών κύκλων συμπύκνωσης. Αυτό υποδηλώνει ότι είχαμε διαρκείς αποχωρήσεις σταγόνων οι οποίες άφηναν πίσω τους κενό χώρο για νέες συμπυκνώσεις.

Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 23,202 μm εως 277,3 μm

Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :90,934 nm.

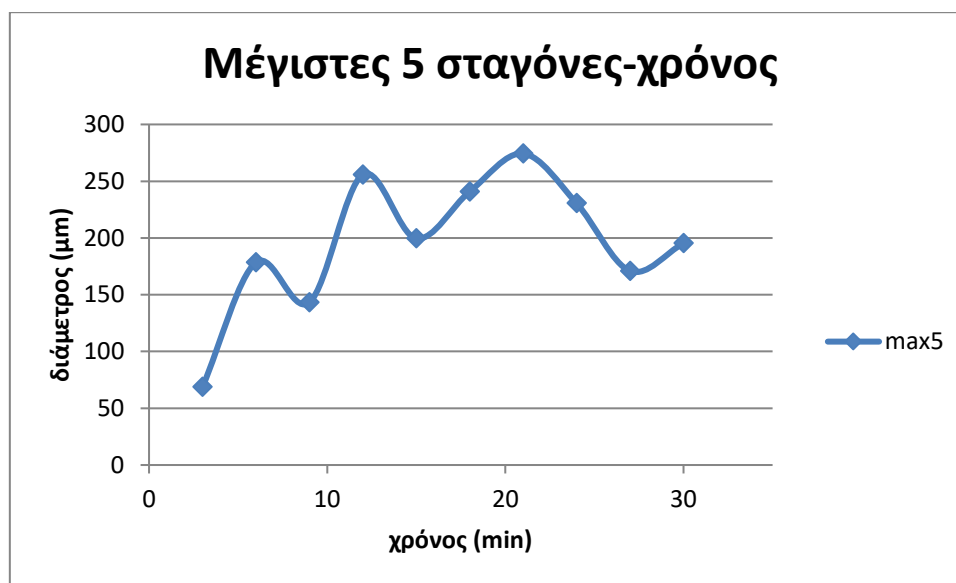


Η επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζει μια σταθερή εικόνα από τα 15 λεπτά περίπου και μετά. Συγκεκριμένα αρχικά (εως και τα 9 περίπου λεπτά πειράματος) οι σταγόνες αυξάνονται σε μέγεθος συνεχώς μέσω συνενώσεων όταν όμως φτάσουν ένα κρίσιμο μέγεθος τότε αποχωρούν από την επιφάνεια. αυτό έχει ως συνέπεια από κάποιο χρόνο και μετά η επιφάνεια να παρουσιάζει την ίδια περίπου εικόνα δηλαδή κάποιες μέτριες μεγάλες σταγόνες στο μέγεθος αποχώρησης, λίγο μικρότερες ή λίγο μεγαλύτερες από αυτό και όλη η υπόλοιπη επιφάνεια καλυμμένη με σταγόνες που ξεκίνησαν να συμπυκνώνονται στο κενό χώρο που αφήνουν όσες αποχωρούν, και βρίσκονται σε διάφορα στάδια ανάπτυξης. Το κρίσιμο αυτό μέγεθος στο οποίο οι σταγόνες αποχωρούν από την επιφάνεια μπορεί να προσδιοριστεί καλύτερα από τα διαγράμματα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 11 Μέση διάμετρος όλων των σταγόνων της υπερυδροφобης επιφάνειας των 5 λεπτών για κάθε χρόνο πειράματος. το διάγραμμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό καθώς δείχνει τη μέση διάμετρο να μένει σχετικά σταθερή

Καλύτερη απεικόνιση της συμπεριφοράς της 5 λεπτών εγχάραξης επιφάνειας θεωρείται το διάγραμμα των 5 μεγαλύτερων σταγόνων που ακολουθεί. Όπως έχει εξηγηθεί και παραπάνω το διάγραμμα αυτό περιλαμβάνει ικανό αριθμό σταγόνων ώστε να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για τη συμπεριφορά της επιφάνειας στην συμπύκνωση χωρίς όμως να λαμβάνει υπόψη τα πολύ μικρά σταγονίδια που αναγκαστικά προσμετρώνται στα προηγούμενα διαγράμματα.



Διάγραμμα 12 5 μεγαλύτερες σταγόνες επιφάνειας 5 λεπτών εγχάραξης συναρτήσει χρόνου. Από τα 9 λεπτά πειράματος και μετά οι έντονες αυξομειώσεις ουσιαστικά καταδεικνύουν ότι όταν η σταγόνα φτάσει ένα μέγεθος και πάνω αποχωρεί από την επιφάνεια.

Στο διάγραμμα των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων μετά από 6 λεπτά βλέπουμε σημαντικές αυξομειώσεις. Από τα 12 λεπτά πειράματος και μετά το διάγραμμα δείχνει ότι μόλις το μέσο όρο διαμέτρων των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων αγγίξει τα 250 μm κατευθείαν μειώνεται. Έτσι από τα 12 λεπτά με μέσο όρο τα 250 μm, στα 15 λεπτά ο μέσος όρος είναι 200 μm. Ίδια εικόνα και στα 21 λεπτά πειράματος όπου το μέσο όρο διαμέτρων είναι 260 μm και στα 27 λεπτά έχει κατέρθει στα 180 μm. Αυτό συμβαίνει γιατί οι μεγαλύτερες από τις 5 σταγόνες που ανεβάζουν την τιμή του μέσου όρου αποχωρούν. Έτσι από αυτό το διάγραμμα μπορούμε με σχετική ασφάλεια να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι οι σταγόνες που μεγαλώνουν πέρα των 220 μm, σύντομα λόγω βαρυτικών δυνάμεων αποχωρούν από την επιφάνεια.

Επομένως ακολουθεί το διάγραμμα της διαμέτρου της μεγαλύτερης σταγόνας που βρίσκεται στην επιφάνεια για κάθε χαρακτηριστικό χρόνο του πειράματος, συναρτήσει του χρόνου.




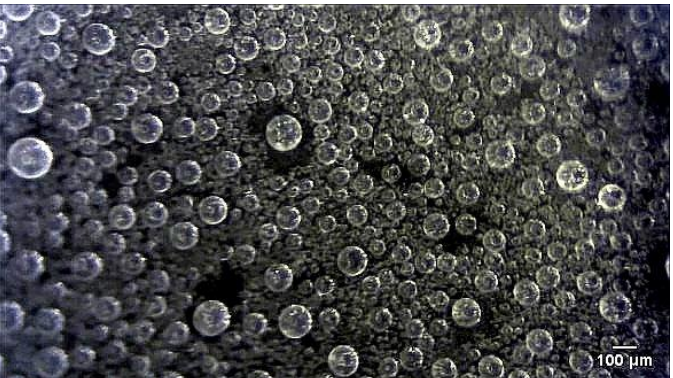
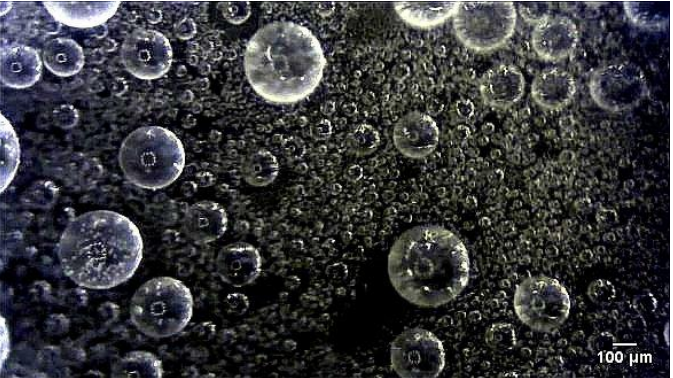

Διάγραμμα 13 Μέγιστη σταγόνα συναρτήσει χρόνου. Επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι όταν μια σταγόνα φτάσει τα 350 μm αποχωρεί λόγω βαρυτικών δυνάμεων από την επιφάνεια και τη θέση της παίρνει κάποια άλλη.

Στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 13) μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η μέγιστη σταγόνα που μπορεί να επιβιώσει στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια των πέντε λεπτών είναι μια σταγόνα με διάμετρο 350 μm. Αυτό φαίνεται να είναι το άνω όριο μεγέθους για την εγχαραγμένη επιφάνεια των 5 λεπτών καθώς και τις 2 φορές που μια σταγόνα κατάφερε αν φτάσει αυτό το μέγεθος αποχώρησε σχετικά άμεσα από την επιφάνεια. Εως και τα 9 λεπτά πειράματος το μέγεθος της μέγιστης σταγόνας έχει γραμμική αύξηση με τον χρόνο με ρυθμό

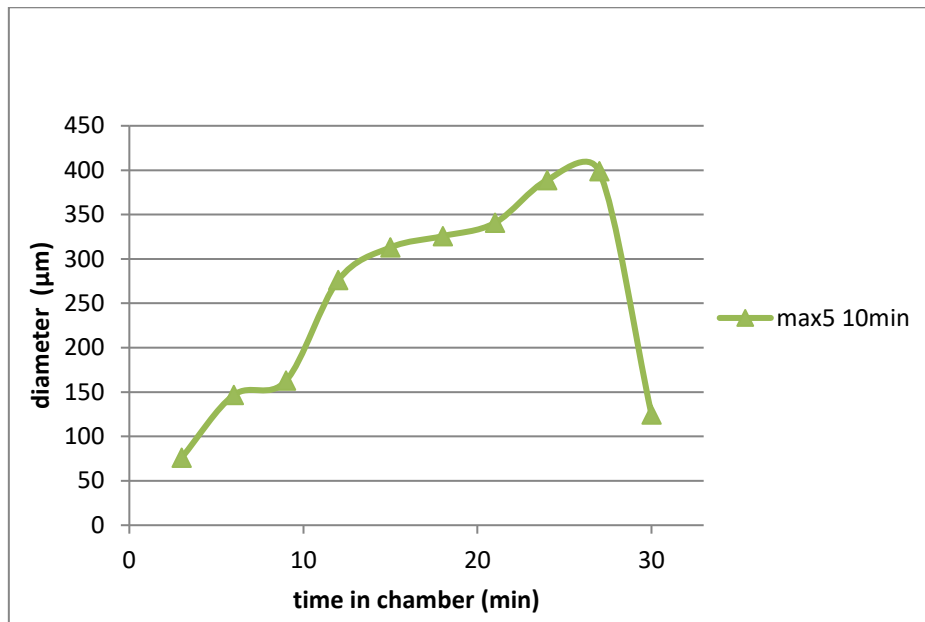
Επιφάνεια 10 λεπτών εγχάραξης

Στα δέκα λεπτά εγχάραξης η συμπύκνωση στην επιφάνεια φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 15) σε στιγμιότυπα ίδιων χρόνων όπως και στις παραπάνω επιφάνειες.

Πίνακας 15 φωτογραφίες υπερυδροφόβης επιφάνειας 10 λεπτών εγχάραξης και σχολιασμός ευρημάτων

Χρόνος πειράματος- σχόλια	Φωτογραφίες επιφάνειας
<p>3:05 λεπτό πειράματος Στα τρία λεπτά πειράματος η επιφάνεια είναι καλυμμένη με σταγόνες σχετικά ομοιόμορφου μεγέθους, (τυπική απόκλιση 5,738μm) Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 10,649 μm εως 78 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :30,274 μm. Αριθμός σταγόνων φωτογραφίας: 1516 σταγόνες Αριθμός σταγόνων συνολικής επιφάνειας : 322.908 σταγόνες</p>	
<p>6:05 λεπτό πειράματος Οι σταγόνες έχουν διπλασιαστεί σε μέγεθος. Στο υπόβαθρο υπάρχουν σταγόνες οι οποίες δεν μπορούν να μετρηθούν με το image -j αφού βρίσκονται σε στάδιο πρόωρης συμπύκνωσης. Οι μαύρες περιοχές δείχνουν κενή επιφάνεια που σχηματίζεται αμέσως και γύρω από συνενώσεις. Μέγεθος μετρήσιμων σταγόνων (διάμετρος): από 18,274 μm εως 154,18 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων :70,376 μm.</p>	
<p>15:05 λεπτό πειράματος Οι σταγόνες μετά από συνενώσεις έχουν μεγαλώσει σε μέγεθος ενώ κάποιες έχουν ήδη αποχωρήσει. Ως αποτέλεσμα αυτού στην επιφάνεια υπάρχουν σταγόνες που ανήκουν σε διαφορετικούς κύκλους συμπύκνωσης με τις μικρότερες εξ αυτών να ανήκουν σε στάδιο πρόωρης συμπύκνωσης και συνεπώς να μην μπορούν να μετρηθούν. Μέγεθος μετρήσιμων σταγόνων (διάμετρος): από 19,924μm εως 334,451 μm Μέσο όρο διαμέτρου σταγόνων : 73,954 μm</p>	
<p>30:05 λεπτό πειράματος Στα 30 λεπτά πειράματος παρατηρούμε ότι στην επιφάνεια υπάρχει μόνο μια σταγόνα μεγάλου μεγέθους. όλες οι άλλες σταγόνες είναι πολύ μικρότερης τάξης μεγέθους σταγόνες. Μέγεθος σταγόνων (διάμετρος): από 35,580 μm εως 406 μm Το μέσο όρο διαμέτρων σταγόνων εδώ δεν έχει νόημα μέτρησης αφού ουσιαστικά αφορά τις μικρού μεγέθους σταγόνες οι οποίες ανήκουν σε πολύ νεότερου κύκλου συμπύκνωσης.</p>	

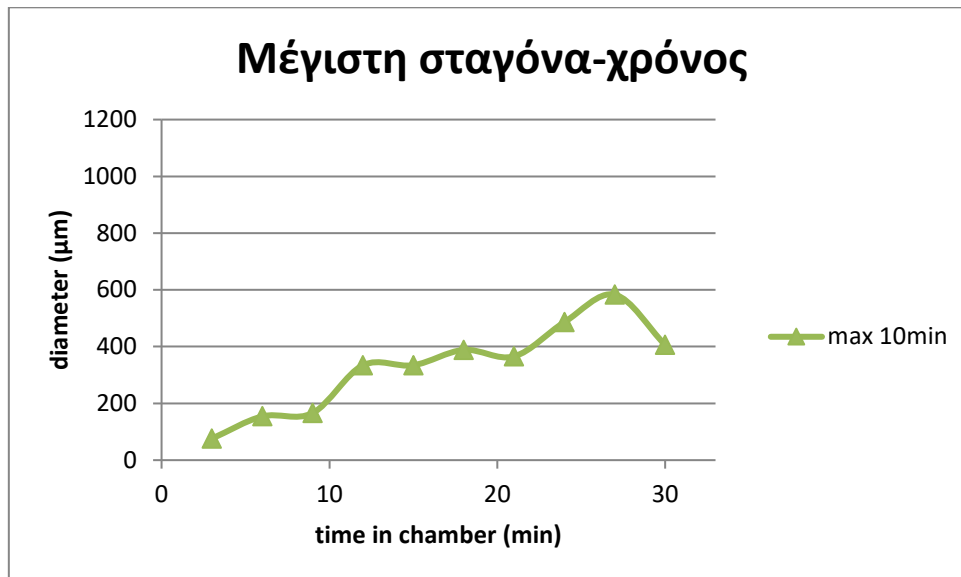
Για τα παραπάνω δεδομένα δημιουργήθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα. Παραλήφθηκαν τα διαγράμματα των μέσης διαμέτρου σταγόνων καθώς και της μέσης διαμέτρου των είκοσι και δέκα μεγαλύτερων σταγόνων για τους λόγους που εξηγήθηκαν στις προηγούμενες επιφάνειες.



Διάγραμμα 14 Μέσος όρος διαμέτρων των 5 μεγαλύτερων σταγόνων συναρτήσει του χρόνου για την επιφάνεια των 10 λεπτών κατεργασίας. Στα 27 λεπτά πειράματος οι μεγαλύτερες σταγόνες αποχωρούν κι έτσι ο μέσος όρος των διαμέτρων μειώνεται δραματικά

Οι πέντε μεγαλύτερες σταγόνες φαίνεται να παρουσιάζουν αύξηση της διαμέτρου τους μέσα στο χρόνο. Για σημαντικό χρόνο του πειράματος το μέσο όρο των διαμέτρων των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων φαίνεται σχετικά σταθερό ανάμεσα στα 300 και 350 μm . Αυτό το μέσο όρο είναι ελαφρώς μεγαλύτερο με αυτό της επιφάνειας των πέντε λεπτών επεξεργασίας κάτι που πιθανότατα οφείλεται στις μεγαλύτερες δομές από τις οποίες σχηματίζεται η τραχύτητα στα 10 λεπτά εγχάραξης και οι οποίες επιτρέπουν την ύπαρξη λίγο μεγαλύτερων σταγόνων. Στα 24 και 27 λεπτά πειράματος συναντούμε μια μεγάλη αύξηση στις διαμέτρους των 5 μεγαλύτερων σταγόνων. Η αύξηση αυτή οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη μιας ή 2 μεγάλων σταγόνων οι οποίες ανεβάζουν το γενικό μέσο όρο και που γρήγορα (εως τα 30 λεπτά πειράματος) αποχωρούν με αποτέλεσμα μια κάθετη μείωση του μέσου όρου των διαμέτρων. Το μέσο όρο των 100 μm που φαίνεται στο διάγραμμα στον χρόνο 30 λεπτά προέρχεται ουσιαστικά (όπως φαίνεται κι από την τελευταία εικόνα του Πίνακα 15 από μια σταγόνα που έχει καταφέρει να επιβιώσει και πολλές μικρές από πολύ νεότερους κύκλους συμπύκνωσης.

Στο επόμενο διάγραμμα που δείχνει την χρονική εξέλιξη της μεγαλύτερης διαμέτρου στην επιφάνεια φαίνεται πως η παραπάνω κάθετη μείωση που εξηγήθηκε στην πραγματικότητα κοιτώντας μόνο την μεγαλύτερη σταγόνα δεν είναι τόσο μεγάλη.



Διάγραμμα 15 Μέγιστη σταγόνα συναρτήσει χρόνου για την επιφάνεια των 10 λεπτών κατεργασίας

Στο διάγραμμα της μέγιστης σταγόνας συναρτήσει χρόνου παρατηρείται μια ελαφριά αλλά συνεχής αύξηση μέσα στο χρόνο. Η αύξηση αυτή γίνεται σταδιακά σε 3 θα λέγαμε φάσεις. Στην πρώτη φάση από 3 έως 10 λεπτά η μέγιστη σταγόνα έχει διάμετρο μικρότερη των 200 μm. Στη δεύτερη φάση από 10 έως 21 λεπτά η μέγιστη σταγόνα έχει διάμετρο σχεδόν 400 μm, ενώ μετά τα 21 λεπτά βλέπουμε ότι η μέγιστη σταγόνα καταφέρνει να αυξήσει τη διάμετρο της έως και τα 600 μm, σύντομα όμως αποχωρεί και στην επιφάνεια τελικά παραμένει μια σταγόνα με μέγιστη διάμετρο τα 400 μm.

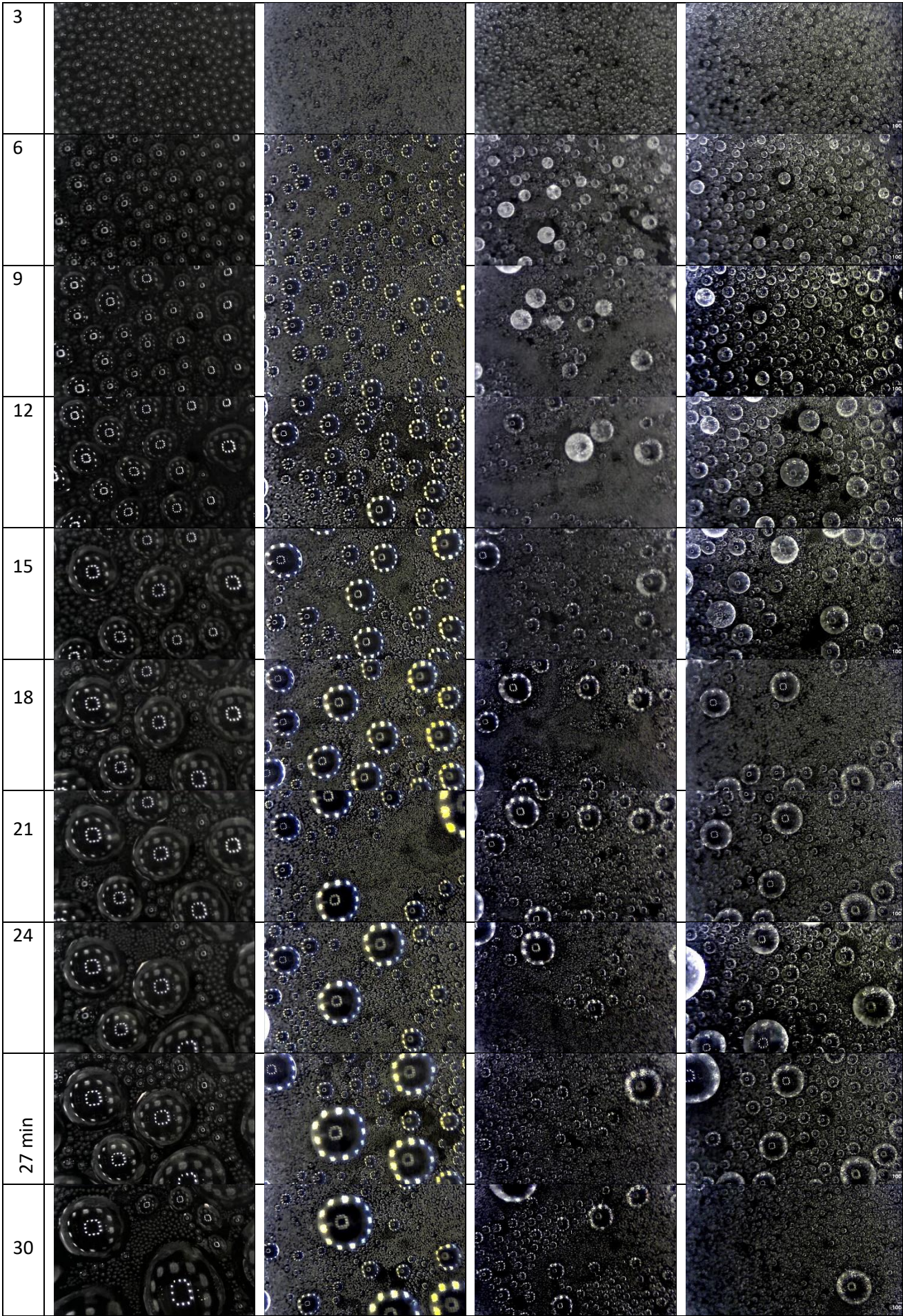
Συμπερασματικά από τα δυο τελευταία διαγράμματα μπορούμε να υποθέσουμε ότι η διάμετρος με την οποία μια σταγόνα μπορεί να επιβιώσει σε μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια των 10 λεπτών εγχάραξης είναι τα 400 μm.

4.3.4 Σύγκριση επιφανειών

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται φωτογραφίες των επιφανειών κατά τη διάρκεια του πειράματος συγκριτικά. Όλες οι επιφάνειες βρίσκονταν στις ίδιες συνθήκες (4 °C, RH 90%) και τα στιγμιότυπα απομονώθηκαν για όλες στους ίδιους χρόνους πειράματος και συγκεκριμένα κάθε τρία λεπτά.

Πίνακας 16 Συγκριτικός πίνακας φωτογραφιών επιφανειών υπό συμπίκνωση.

Μη επεξεργασμένη	Υπερυδρόφοβες επιφάνειες		
	2 min εγχάραξη	5 min εγχάραξη	10 min εγχάραξη
0 min εγχάραξη			



Οπτικά παρατηρούμε ότι η μη επεξεργασμένη επιφάνεια διαφέρει σημαντικά από τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος οι σταγόνες αναπτύσσονται σε μέγεθος ενώ παραμένουν καρφωμένες στις θέσεις τους. Αντιθέτως οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες προσδίδουν στις σταγόνες υψηλή κινητικότητα, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σταγόνες να αποχωρούν ευκολότερα και συνεχώς. Έτσι στις επιφάνειες αυτές δημιουργούνται συνεχώς κενοί χώροι όπου καινούριες συμπυκνώσεις λαμβάνουν χώρα και αυτό απεικονίζεται με σταγονίδια σε πολλά διαφορετικά στάδια συμπύκνωσης. Επίσης λόγω αποχωρήσεων σταγόνων κυρίως μεγάλου μεγέθους, στις υπερυδρόφοβες δεν διακρίνεται διαρκής και ομοιόμορφη αύξηση του μεγέθους των σταγόνων συναρτήσει χρόνου.

Συγκεκριμένα οι σταγόνες που σχηματίζονται στην μη κατεργασμένη επιφάνεια ακόμα και από τον πρώτο χρόνο των 3 λεπτών είναι μεγαλύτερες από τις σταγόνες που σχηματίζονται στις υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Αυτό συμβαίνει γιατί πριν τα 3 λεπτά δηλαδή κατά την περίοδο της πρόωρης συμπύκνωσης λόγω της αυξημένης κινητικότητας που δίνουν στα σταγονίδια οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες, οι πυρήνες συμπύκνωσης σχηματίζονται δυσκολότερα αφού πολύ μεγάλος αριθμός των μικροσκοπικών σταγονιδίων επανεξατμίζεται. Έτσι οι σταγόνες της μη εγχαραγμένης επιφάνειας, η οποία αναπτύσσει ισχυρότερες δυνάμεις συνάφειας με τα σταγονίδια, καταφέρνουν να αναπτυχθούν περισσότερο τα πρώτα λεπτά. Ανάμεσα στις υπερυδρόφοβες τώρα επιφάνειες στην εικόνα των 3 λεπτών διαπιστώνεται μια μικρή διαφορά μεγέθους στις σταγόνες. Συγκεκριμένα οι επιφάνεια των 2 λεπτών σχηματίζει λίγο μικρότερες σταγόνες από την υπερυδρόφοβη των 5 λεπτών η οποία με τη σειρά της σχηματίζει ελάχιστα μικρότερα σταγονίδια από την επιφάνεια των δέκα λεπτών εγχάραξης (25,6 μm, 30,5 μm και 30,3 μm αντίστοιχα). Αυτό που εξηγεί αυτό το φαινόμενο είναι η μεγάλη κινητικότητα που προσδίδουν οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες στα σταγονίδια και η οποία φαίνεται να αυξάνει μαζί με χρόνο εγχάραξης. Έτσι λόγω επαυξημένης κινητικότητας ευνοούνται περισσότερο οι πρώτες συνενώσεις.

Στα 6 λεπτά πειράματος στην ακατέργαστη επιφάνεια οι σταγόνες έχουν συνενωθεί με τις διπλανές τους και έχουν τριπλασιαστεί σε μέγεθος. Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες επιδεικνύουν μια διαφορετική εικόνα. Πολλές σταγόνες έχουν κι αυτές τριπλασιαστεί σε μέγεθος αλλά στο υπόβαθρο φαίνεται ότι υπάρχουν πάρα πολλές νέες σταγόνες, σε στάδιο που δεν μπορούμε να μετρήσουμε καν τη διάμετρο τους. Αυτό συμβαίνει γιατί αντίθετα με την ακατέργαστη επιφάνεια που οι σταγόνες μένουν ακινητοποιημένες στη θέση τους και συνενώνονται μόνο με τις διπλανές, στις υπερυδρόφοβες η κινητικότητα των σταγόνων είναι τόσο μεγάλη που γίνονται πολύ περισσότερες συνενώσεις αφενός, αφήνοντας γύρω τους κενό χώρο ενώ αφετέρου καθώς οι σταγόνες που "τρέχουν" στην επιφάνεια ενώνονται με σταγονίδια που συναντούν στην πορεία τους αφήνοντας καθαρή από σταγόνες όλη την περιοχή που διατρέξανε. Έτσι καινούρια σταγονίδια, νεότερα από τα προηγούμενα αρχίζουν να συμπυκνώνονται στην επιφάνεια και δημιουργούν τις εικόνες που φαίνονται στον πίνακα.

Στα 9 λεπτά πειράματος αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά της 5λεπτης υπερυδρόφοβης επιφάνειας. Παρατηρούμε ότι παρόλο που υπάρχουν κάποιες μεγαλύτερες σταγόνες από τα 6 λεπτά πειράματος, είναι πολύ λίγες σε αριθμό και καλύπτουν μικρή περιοχή της επιφάνειας. Αυτό

μας δείχνει ότι σταγόνες ίσου ή μεγαλύτερου μεγέθους έχουν αποχωρήσει από την επιφάνεια, κάτι που μπορούμε να διακρίνουμε και από τα “χνάρια” της διαδρομής που ακολούθησαν, όπου έχουν υπάρχουν σταγονίδια πιο πρώιμου σταδίου συμπύκνωσης από τα διπλανά.

Στα 12 και 15 λεπτά πειράματος οι σταγόνες στην ακατέργαστη επιφάνεια συνεχίζουν να διογκώνονται ομοιόμορφα, οι σταγόνες στην υπερυδρόφοβη των 2 και 10 λεπτών έχουν επίσης μεγαλώσει με 2-3 να ξεχωρίζουν σε μέγεθος από τις άλλες αλλά γενικά να διατηρούν μικρότερο μέγεθος από τις σταγόνες στην ακατέργαστη ενώ η επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης συνεχίζει να διατηρεί πάνω στην επιφάνεια της λίγες σταγόνες μεγέθους όχι μεγαλύτερου από τα προηγούμενα λεπτά πειράματος. Συμπεραίνεται ότι όταν προκύψουν μεγαλύτερες σταγόνες από αυτές, αποχωρούν.

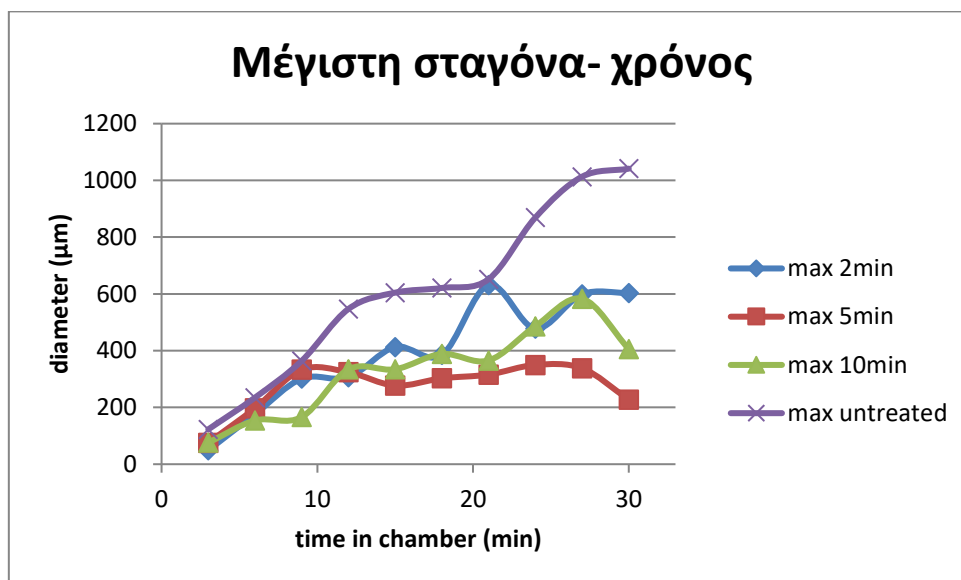
Στα 18 λεπτά ενώ η ακατέργαστη επιφάνεια και η επιφάνεια των δυο λεπτών διατηρούν τις προηγούμενες συμπεριφορές τους η επιφάνεια των 10 λεπτών εγχάραξης παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με την επιφάνεια των 5 λεπτών κατεργασίας δηλαδή οι σταγόνες δεν φαίνεται να μεγαλώνουν σε μέγεθος αλλά παραδόξως υπάρχουν λιγότερες στην επιφάνεια. Αυτό υποδεικνύει ότι υπήρχαν αποχωρήσεις σταγόνων ίσου ή μεγαλύτερου μεγέθους.

Στα 21 λεπτά πειράματος στην επιφάνεια των 2 λεπτών κατεργασίας παρατηρούμε ότι η αύξηση του μεγέθους των σταγόνων γίνεται με αργό ρυθμό, ενώ στην επιφάνεια υπάρχουν λίγες σταγόνες. Στην άκρη δεξιά της εικόνας διακρίνεται μια πολύ μεγάλη σταγόνα σε διαδικασία αποχώρησης από την επιφάνεια.

Στα 24 και 27 λεπτά πειράματος στην επιφάνεια 10 λεπτών κατεργασίας έχουν γίνει κάποιες μεγάλες συνενώσεις, ενώ συνυπάρχουν και αρκετές μεσαίου μεγέθους σταγόνες. Η επιφάνεια 5 λεπτών κατεργασίας συνεχίζει να έχει στην επιφάνεια της σταγόνες μόνο εως ένα ορισμένο μέγεθος, όχι μεγαλύτερο του μεγέθους που είχε πρωτοσηματιστεί περίπου στα 12 λεπτά πειράματος. Η ακατέργαστη επιφάνεια έχει σχηματίσει πάνω της πολύ μεγάλες σταγόνες ενώ ακολουθεί η επιφάνεια των 2 λεπτών κατεργασίας με λιγότερες και μικρότερες όμως σταγόνες από την ακατέργαστη.

Στις τελευταίες φωτογραφίες των 30 λεπτών πειράματος παρατηρούμε ότι στην ακατέργαστη επιφάνεια το μέγεθος της κάθε μεγάλης σταγόνας καλύπτει σημαντικό μέρος της φωτογραφίας. Οι σταγόνες φτάνουν σε μέγεθος το 1 mm. Στη υπερυδρόφοβη επιφάνεια των 2 λεπτών υπάρχει μόνο μια ολόκληρη πολύ μεγάλη σταγόνα και το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας καλύπτεται από σταγονίδια. Η επιφάνεια των 5 λεπτών κατεργασίας συνεχίζει την ίδια συμπεριφορά όπως και στους προηγούμενους χρόνους, ενώ στην επιφάνεια των 10 λεπτών κατεργασίας έχει επιβιώσει μόνο μια σχετικά μεγάλου μεγέθους σταγόνα. Όλες οι προηγούμενες σχετικά μεγάλου και μεσαίου μεγέθους σταγόνες που έχουν μαζικά αποχωρήσει.

Παρακάτω ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα όλων των επιφανειών. Επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα διαγράμματα της μέγιστης σταγόνας συναρτήσει χρόνου, των μέγιστων πέντε και μέγιστων δέκα σταγόνων συναρτήσει του χρόνου καθώς αυτά αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική απεικόνιση της συμπύκνωσης που συμβαίνει στις επιφάνειες.

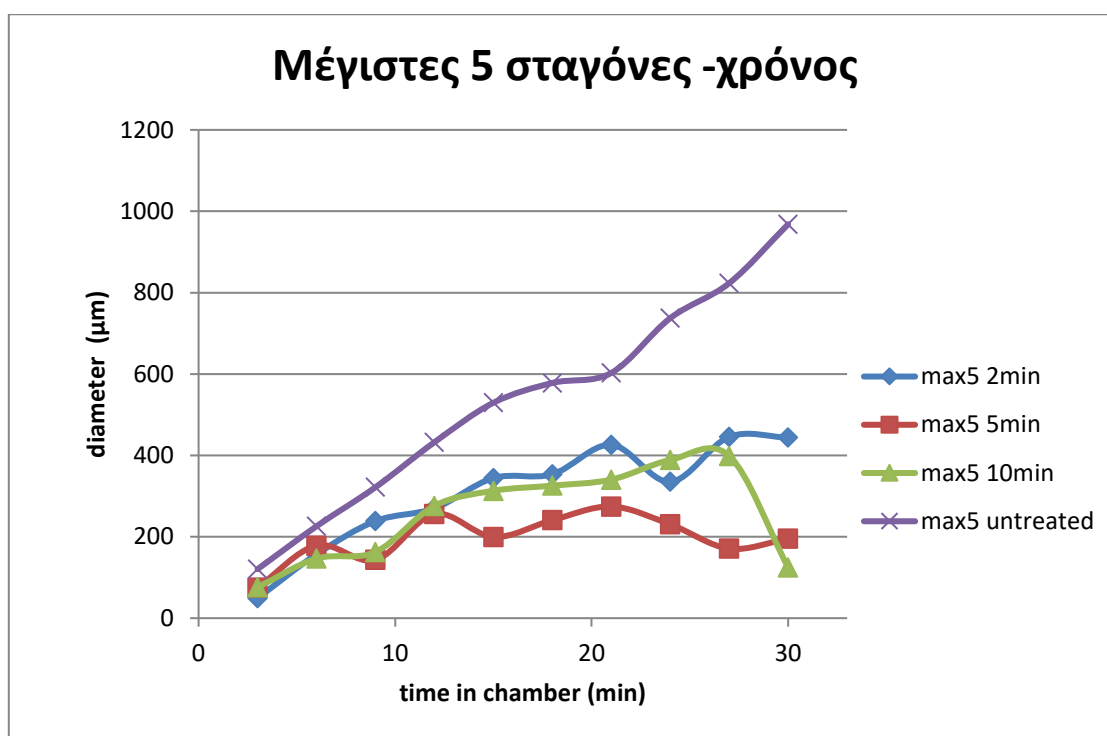


Διάγραμμα 16 Μέγιστη σταγόνα κάθε επιφάνειας συναρτήσει του χρόνου. Η μη επεξεργασμένη επιφάνεια έχει σαφώς διαφορετική συμπεριφορά από τις υπερυδρόφοβες. Μικρότερες σταγόνες από όλες τις επιφάνειες φαίνεται να σχηματίζει η 5 λεπτών επιφάνεια εγχάραξης.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα η μέγιστη σταγόνα όλων των επιφανειών παρουσιάζει γραμμική αύξηση έως και τα 6 λεπτά. Σε αυτό το διάστημα η μέγιστη σταγόνα αυξάνεται σε μέγεθος με τον ίδιο ρυθμό σε όλες τις επιφάνειες ενώ συγχρόνως έχει και σχεδόν το ίδιο μέγεθος. Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά συνεχίζεται ως τα 9 λεπτά για τις επιφάνειες των 2, 5 λεπτών εγχάραξης καθώς και της ακατέργαστης ενώ η μέγιστη σταγόνα στην επιφάνεια των 10 λεπτών εγχάραξης από τα 6 στα 9 λεπτά πειράματος μένει σταθερή. Μετά τα 9 λεπτά πειράματος οι συμπεριφορές των μέγιστων σταγόνων της κάθε επιφάνεια διαχωρίζονται και η καθεμία ακολουθεί διαφορετική. Σε γενικές γραμμές η ακατέργαστη επιφάνεια καθώς και οι 2 και 10 λεπτών κατεργασίας υπερυδρόφοβες φαίνεται να παρουσιάζουν μια τάση ανόδου. Παρόλα αυτά η ακατέργαστη είναι σαφώς διαφορετική αφού για το μεγαλύτερο διάστημα παρουσιάζει γραμμική αύξηση διαμέτρου σταγόνας με το χρόνο. Αντιθέτως οι υπερυδρόφοβες των 2 και 10 λεπτών (μπλε και πράσινη γραμμή) παρόλο που σταδιακά αυξάνονται παρουσιάζουν αυξομειώσεις κυρίως όσο ο χρόνος πειράματος μεγαλώνει πράγμα που καταδεικνύει ότι η μέγιστη σταγόνα αποχωρεί από την επιφάνεια και τη θέση της στη συνέχεια παίρνει άλλη. Στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια των 5 λεπτών κατεργασίας όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η διάμετρος της μέγιστης σταγόνας παραμένει σχετικά σταθερή με μικρές αυξομειώσεις. Αυτό σημαίνει αφενός ότι η μέγιστη σταγόνα ανα διαστήματα αποχωρεί αλλά και αυτή που παίρνει τη θέση επιβιώνει στην επιφάνεια

μόνο όσο το μέγεθος της είναι μικρότερο ή ίσο της σταγόνας που αποχώρησε. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα καμία σταγόνα πάνω 370 μm περίπου δεν μπόρεσε να επιβιώσει.

Το διάγραμμα των μέγιστων πέντε σταγόνων αποτελεί ασφαλέστερο κριτήριο της συμπεριφοράς των σταγόνων καθώς δεν λαμβάνει υπόψη μόνο μια σταγόνα συγχρόνως όμως δεν λαμβάνει και πολλές, κάτι το οποίο όπως ήδη εξηγήθηκε περιλαμβάνει σταγόνες από πολλούς διαφορετικούς κύκλους συμπύκνωσης με αποτελέσματα να αποτελέσματα των μετρήσεων να είναι παραπλανητικά.



Διάγραμμα 17 Συγκριτικό διάγραμμα όλων των επιφανειών. Απεικονίζονται οι πέντε μεγαλύτερες σταγόνες συναρτήσει χρόνου. Διακρίνεται η σαφής υπεροχή των υπερυδροόφωβων επιφανειών έναντι της ακατέργαστης καθώς σταγόνες μεγαλύτερες των 400 μm δεν επιβιώνουν στην επιφάνεια.

Στο παραπάνω διάγραμμα που δείχνει την συμπεριφορά των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων της κάθε επιφάνειας αντικατοπτρίζεται η μεγάλη διαφορά μεταξύ της ακατέργαστης επιφάνειας και των υπερυδροόφωβων όσον αφορά τον τρόπο συμπύκνωσης σε αυτές. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα στην ακατέργαστη επιφάνεια οι σταγόνες που συμπυκνώνονται στην επιφάνεια της ενισχύονται μέσω απευθείας συμπύκνωσης και συνενώσεων με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται σε μέγεθος συνεχώς. Η αύξηση της διαμέτρου με τον χρόνο είναι σχεδόν γραμμική με ρυθμό ανάπτυξης περίπου ίσο με 30 μm ανά λεπτό ενώ στο τέλος του πειράματος το μέσο όρο των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων αγγίζει το 1 mm. Η συνεχής και έντονη αυτή αύξηση στην ακατέργαστη επιφάνεια δείχνει ότι οι βαρυτικές δυνάμεις δεν κατάφεραν να απομακρύνουν τις σταγόνες αφού αυτές συνδέονται με ισχυρές δυνάμεις με την επιφάνεια, δείχνοντας σαν να είναι καρφωμένες επάνω της. Έτσι η αύξηση της διαμέτρου δεν ανακόπτεται πουθενά.

Αντιθέτως στις υπερυδροφόβες επιφάνειες οι διάμετροι των σταγόνων σε γενικές γραμμές και μετά από κάποιο χρόνο φαίνεται να σταθεροποιούνται. Αυτό φυσικά δεν σημαίνει ότι παρόλο που υπάρχει κορεσμένος αέρας και διαφορά θερμοκρασίας ΔT δεν γίνεται συμπύκνωση ή συνένωση μεταξύ των σταγόνων αλλά ότι όταν οι σταγόνες μεγαλώνουν αρκετά σε μέγεθος, κάποιες από αυτές αποχωρούν από την επιφάνεια και έτσι ο μέσος όρος διαμέτρων των πέντε μεγαλύτερων σταγόνων προς στιγμής μειώνεται ή μένει σταθερός. Οι χρόνοι αυτοί είναι τα 15 λεπτά για την επιφάνεια 2 λεπτών κατεργασίας, τα 9 λεπτά για την επιφάνεια 5 λεπτών κατεργασίας και 15 λεπτά για την επιφάνεια των δέκα λεπτών κατεργασίας. Μετά από αυτούς τους χρόνους οι μέση διάμετρος των δέκα μεγαλύτερων σταγόνων φαίνεται να κυμαίνονται γύρω από μια σταθερή τιμή, διαφορετική για την κάθε επιφάνεια. Συγκεκριμένα για την κατεργασμένη επιφάνεια των δυο λεπτών, μετά τα 15 λεπτά, οι δέκα μεγαλύτερες σταγόνες κυμαίνονται γύρω από την τιμή διαμέτρου 400 περίπου μm . Στη επιφάνεια των δέκα λεπτών κατεργασίας και μετά από τα πρώτα 15 λεπτά πειράματος η διάμετρος των σταγόνων "σταθεροποιείται" στη τιμή των 300 μm . Τέλος για την επιφάνεια των 5 λεπτών κατεργασίας, η οποία φαίνεται να έχει την καλύτερη συμπεριφορά ενάντια στην υγρασία, η διάμετρος των δέκα μεγαλύτερων σταγόνων ήδη από τα 6 λεπτά πειράματος κυμαίνεται γύρω από τα 200 μm . Οι αυξομειώσεις γύρω από το προαναφερθέν μέσο όρο δείχνουν ότι στις επιφάνειες υπάρχουν αποχωρήσεις σταγόνων. Δηλαδή οι σταγόνες που ξεπερνούν αυτή τη μέση τιμή διαμέτρου έχουν την τάση να φεύγουν από την επιφάνεια λόγω των μειωμένων τριχοειδών δυνάμεων που αναπτύσσουν με την υπερυδροφόβη επιφάνεια.

Συνοψίζοντας, ενώ στην ακατέργαστη επιφάνεια οι σταγόνες που συμπυκνώνονται παραμένουν στην επιφάνεια και μέσω συνενώσεων αυξάνονται διαρκώς σε μέγεθος, στις τρεις υπερυδροφόβες επιφάνειες οι σταγόνες που ξεπερνούν τα 400 μm δεν επιβιώνουν πάνω στην επιφάνεια αλλά αποχωρούν.

4.5 Διαφάνεια των υπερυδροφόβων και υπερυδροφίλων, κατασκευασμένων με πλάσμα επιφανειών

Διαφάνεια, διαύγεια ή καθαρότητα είναι τρεις έννοιες δύσκολο να διαχωριστούν όταν μιλάμε για μια διάφανη επιφάνεια. Τα κριτήρια είναι και ποιοτικά καθώς η καθαρότητα της εικόνας που διακρίνουμε αλλά και ο σωστός χρωματισμός είναι πολλές φορές δύσκολο να προσδιοριστούν ποσοτικά.

Διαφανής ορίζεται μια επιφάνεια στην οποία το φως στο οπτικό φάσμα περνάει και συνεπώς μπορούμε να διακρίνουμε τι βρίσκεται πίσω από την επιφάνεια, δεν ορίζει όμως καλά διαφορές μεταξύ διάφανων επιφανειών ή τη διακριτική ικανότητα που έχουμε μέσω αυτών. Αν δηλαδή για παραδειγμα μπορούμε να αναγνώσουμε μικρά γράμματα πίσω από μια τέτοια επιφάνεια.

Στο πείραμα αυτό ως πρότυπο διαφάνειας θεωρήσαμε μια μη επεξεργασμένη επιφάνεια PMMA πάχους 2 mm, σε συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας δωματίου (25 °C , 45% σχετική υγρασία). Η επιφάνεια αυτή όπως έχει μετρηθεί από τους Kontziampasi και al.⁶⁰ είναι σχεδόν το ίδιο διάφανη όσο το γυαλί, με οπτική διαπερατότητα 90-99% ανάλογα τη σύνθεση.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μας κατασκευάστηκαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες των 1,2,3 και 5 λεπτών κατεργασίας στον αντιδραστήρα πλάσμα, καθώς και υπερυδρόφιλες των 1,2,3,5 λεπτών κατεργασίας. Οι επιφάνειες αυτές συγκρίθηκαν και μεταξύ τους αλλά και με την ανεπεξέργαστη επιφάνεια PMMA. Οι φωτογραφίες παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 17 φωτογραφίες επιφανειών πριν το πείραμα

Μη επεξεργασμένη επιφάνεια		
Επιφάνεια 1 λεπτού εγχάραξης σε πλάσμα	1 σε	
Επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης σε πλάσμα	2 σε	
Επιφάνεια 3 λεπτών εγχάραξης σε πλάσμα	3 σε	
Επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης σε πλάσμα	5 σε	



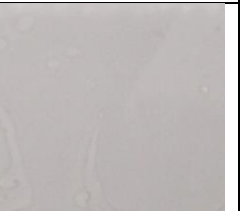
Από τις παραπάνω φωτογραφίες φαίνεται ότι η τραχύτητα των επιφανειών για τα 5 λεπτά εγχάραξης τους προσδίδει μια "γαλακτώδης όψη" ή αλλιώς θολή. Τα γράμματα δεν μπορούν εύκολα να διαβαστούν αλλά και η φωτογραφία έχει γίνει δυσδιάκριτη. Οι υπόλοιπες επιφάνειες μπορούν να χαρακτηριστούν γενικά διαφανής, εστιάζοντας όμως στην ανεπεξέργαστη διαπιστώνουμε κυρίως στο πρόσωπο του Δημόκριτου ότι οι επιφάνειες του ενός, δυο και τριών λεπτών εγχάραξης υστερούν σε λεπτομέρεια καθώς το μαύρο χρώμα εμφανίζεται αρκετά πιο αχνό και η αντίθεση της φωτογραφίας του Δημόκριτου εμφανίζεται μειωμένη. Η διαφορά αυτή είναι πιο εμφανής αν συγκρίνουμε κυρίως την ανεπεξέργαστη με την επιφάνεια των 3 λεπτών κατεργασίας.

4.6 Είδος συμπύκνωσης σε υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες κατασκευασμένες με πλάσμα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι υπερυδρόφιλες και υπερυδρόφοβες διαφέρουν ως προς την διαβρεξιμότητα τους αφού οι μεν υπερυδρόφοβες έχουν μερική ή καθόλου διαβροχή ($CA > 150^\circ$ μοίρες) ενώ οι υπερυδρόφιλες πλήρης διαβροχή. Αυτό, όσον αφορά τη συμπύκνωση πάνω σε τέτοιες επιφάνειες, μεταφράζεται σε συμπύκνωση σε σταγόνες (dropwise condensation) για τις υπερυδρόφοβες και σε συμπύκνωση σε φιλμ (filmwise condensation) για τις υπερυδρόφιλες. Συμπύκνωση σε σταγόνες παρουσιάζει και η ανεπεξέργαστη επιφάνεια ενώ όπως μελετήθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα σταγονίδια που σχηματίζονται στην ανεπεξέργαστη και στις υπερυδρόφοβες διαφέρουν ως προς το μέγεθος και την κινητικότητα τους. Στις υδρόφιλες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες παρόλο που η διαβροχή τους επιβάλλει την συμπύκνωση σε φιλμ, το σχηματιζόμενο αυτό φιλμ δεν είναι για όλες το ίδιο. Η κύρια διαφορά του συμπυκνωμένου φιλμ ανάμεσα σε υδρόφιλες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες είναι η ομοιογένεια που παρουσιάζει καθώς το φιλμ σε κάποια σημεία μπορεί να έχει μεγαλύτερο πάχος από ότι σε άλλα με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερο να "σπάσει".

Παρακάτω φαίνεται οπτικά η διαφορά ανάμεσα στα δύο είδη συμπυκνώσεων καθώς και η διαφορά συμπύκνωσης σε ανεπεξέργαστη και υπερυδρόφοβες. Οι φωτογραφίες απεικονίζουν τα δείγματα που δοκιμάσαμε μετά από 15 λεπτά έκθεσης σε υψηλή υγρασία και θερμοκρασία επιφάνειας περίπου 7°C .

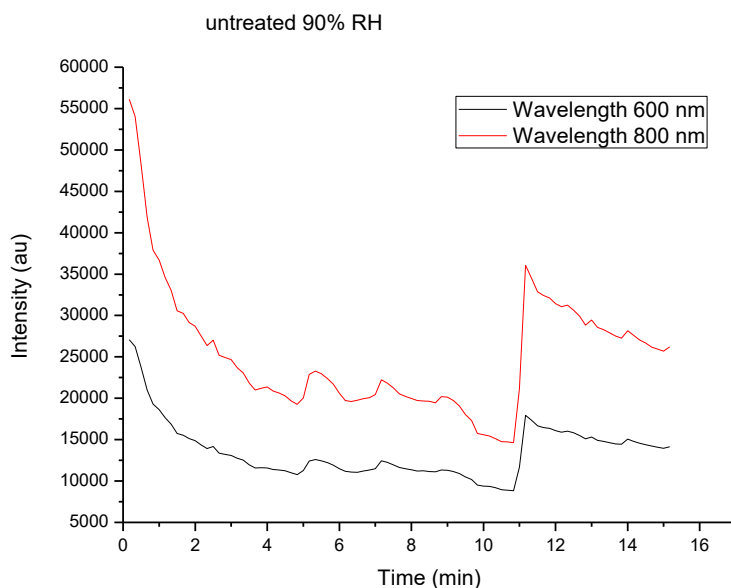
Πίνακας 18 Συμπύκνωση στις επιφάνειες των δειγμάτων

Μη κατεργασμένη	3 min υπερυδρόφοβη	1 min υπερυδρόφιλη
		

Στον παραπάνω πίνακα η συμπεριφορά συμπύκνωσης για τον κάθε τύπο επιφάνειας είναι εμφανής. Η ανεπεξέργαστη επιφάνεια στα 15 λεπτά πειράματος όπως είχε μελετηθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο εμφανίζει σταγόνες τριπλάσιας διαμέτρου από τις κατεργασμένες. Αυτό επιβεβαιώνεται και στις παραπάνω φωτογραφίες όπου απεικονίζεται μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας. Παρόλο αυτών των διαφορών, η ανεπεξέργαστη και η υπερυδρόφοβη εμφανίζουν και οι δύο συμπύκνωση σε σταγόνες. Αντιθέτως η υπερυδρόφιλη επιφάνεια παρουσιάζει συμπύκνωση τύπου φιλμ. Η μορφή αυτού του τύπου συμπύκνωσης είναι δύσκολο να διακριθεί σε μια φωτογραφία, καθώς το διάφανο νερό απλώνεται σε όλο το εύρος της επιφάνειας σχηματίζοντας ένα διάφανο υμένιο.

4.7 Μέτρηση οπτικών ιδιοτήτων ακατέργαστων επιφανειών PMMA σε συνθήκες έντονης υγρασίας με τη χρήση probe ανάκλασης

Για την μέτρηση και μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των επιφανειών δημιουργήσαμε διαγράμματα της έντασης του ανακλώμενου σήματος σε συνάρτηση με τον χρόνο πειράματος για δύο μήκη κύματος, ένα στο ορατό και ένα στο υπέρυθρο όπως εξηγήθηκε και στο κεφάλαιο 3.6.1. Στο Διάγραμμα 18 παρουσιάζεται η ένταση σήματος συναρτήσει του χρόνου για την ακατέργαστη επιφάνεια σε έκθεση αέρα 90% σχετική υγρασία.



Διάγραμμα 18 Ένταση σήματος συναρτήσει χρόνου για την μη επεξεργασμένη επιφάνεια σε υγρασία 90%

Η ακατέργαστη επιφάνεια αρχικά παρουσιάζει σήμα 56000 au για το μήκος κύματος 800 nm και 27000 au για τα 600 nm. Στη συνέχεια το σήμα κατέρχεται γρήγορα ενώ μέχρι και τα 4 περίπου λεπτά παρουσιάζει μια σχετική σταθεροποίηση. Στο σημείο αυτό έχουν δημιουργηθεί σταγόνες ως και 600 μm ενώ ο μέσος όρος των 10 μεγαλύτερων σταγόνων είναι περίπου στα 450 μm . Στα 11 λεπτά βλέπουμε ένα μεγάλο βήμα όπου το σήμα επανέρχεται σε αρκετά μεγάλη τιμή ενώ στην συνέχεια αρχίζει αμέσως να μειώνεται ξανά με σχετικά γρήγορο ρυθμό. Η επανάκαμψη που συνέβη κατά το εντέκατο λεπτό είναι μάλλον αποτέλεσμα μιας αρκετά μεγάλης σταγόνας που εκείνη τη στιγμή βρέθηκε μπροστά στην ίνα, σχηματίζοντας κάτι σαν τοπικό φιλμ. Άλλη περίπτωση είναι κάποιες μεγάλες κοντινές σταγόνες να συνενώθηκαν αφήνοντας προσωρινά κενό το σημείο στο οποίο βλέπει η ίνα. Στο σημείο αυτό έχουν δημιουργηθεί σταγόνες ως και 600 μm ενώ ο μέσος όρος των 10 μεγαλύτερων σταγόνων είναι περίπου στα 450 μm .

Η τιμή εκκίνησης του πειράματος, στον χρόνο 0, είναι η τιμή της έντασης του σήματος που ανακλά η επιφάνεια PMMA χωρίς ακόμα να βρίσκεται υπό την επίδραση υγρασίας. Συνεπώς αυτή είναι και η μέγιστη τιμή που η επιφάνεια μπορεί να φτάσει αφού η παρουσία της υγρασίας θα οδηγήσει σε διάχυση του φωτός μειώνοντας τις οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας. Ορίζοντας την

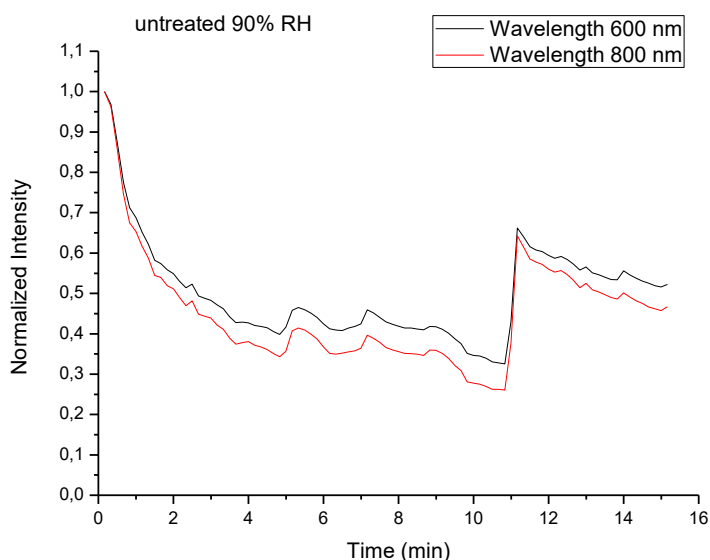
ανακλώμενη ένταση ως $I(t)$ η τιμή $I(t_0)$ θα είναι η μέγιστη τιμή που η ακατέργαστη επιφάνεια θα λάβει στην διάρκεια του πειράματος.

Συνεπώς $I(t_0) = I_{\max\text{untreated}90}$

Συγχρόνως το PMMA αποτελεί ένα υλικό πολύ υψηλής διαφάνειας που στα πλαίσια της εργασίας και χωρίς μεγάλο σφάλμα θεωρούμε τέλεια διαφανές. Συνεπώς η τιμή $I_{\max\text{untreated}90}$ που λαμβάνουμε πριν την έναρξη του πειράματος, ενόσω δηλαδή η επιφάνεια βρίσκεται σε κανονικές συνθήκες, αποτελεί την τιμή-δείκτη τέλει διαφάνειας του υλικού. Με αυτό το δεδομένο κανονικοποιήσαμε το διάγραμμα της ακατέργαστης επιφάνειας σε 90% έκθεση σχετικής υγρασίας ως:

$$I_{\text{NORMALIZED}}(t) = \frac{I(t)}{I_{\max\text{untreated}90}}$$

Ακολουθεί το κανονικοποιημένο διάγραμμα. (Διάγραμμα 19)

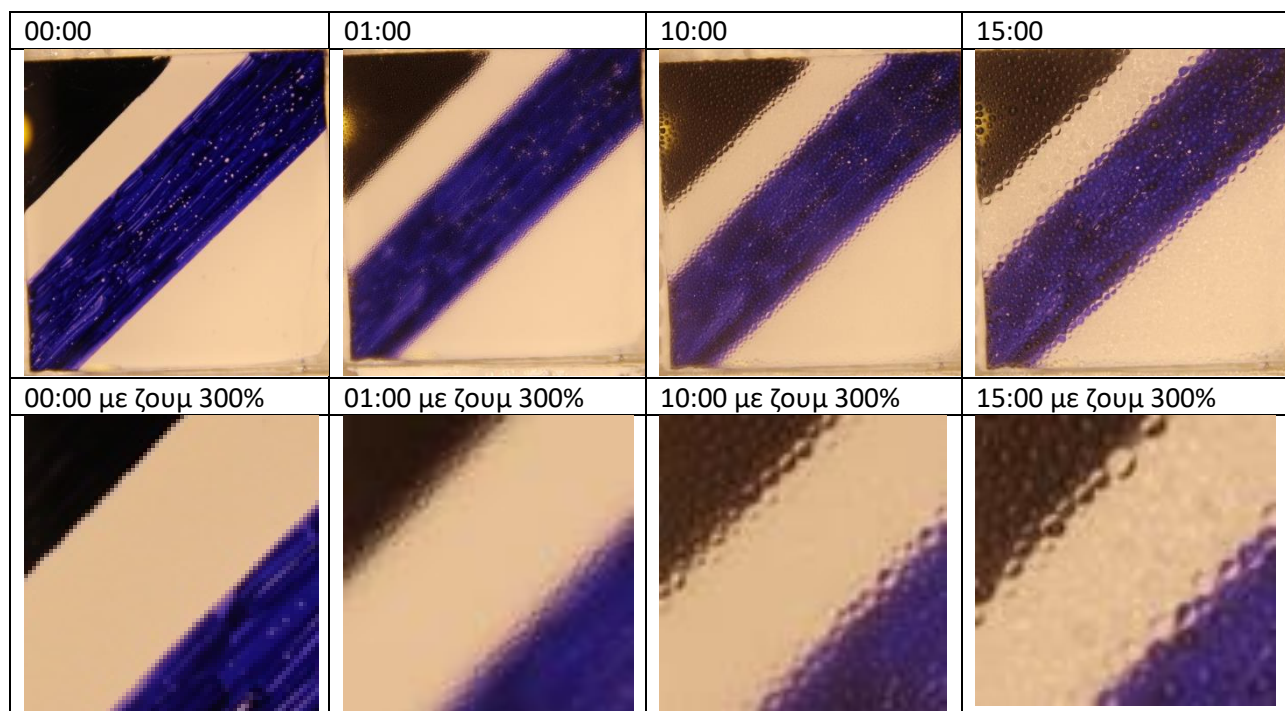


Διάγραμμα 19 Κανονικοποιημένη ένταση σήματος συναρτήσει χρόνου για την μη επεξεργασμένη επιφάνεια σε υγρασία 90%

Στο κανονικοποιημένο διάγραμμα η τιμή εκκίνησης είναι το 1. Καθώς το πείραμα ξεκινάει και εξελίσσεται η ένταση σήματος συνεχώς κατέρχεται εως τα 11 περίπου λεπτά όπου όπως εξηγήθηκε και στο διάγραμμα 18 παρουσιάζει μια απότομη αύξηση οφειλόμενη σε τυχαία μεγάλη συνένωση σταγόνων μπροστά στη δέσμη που δημιουργεί ένα προσωρινό τοπικό φιλμ.

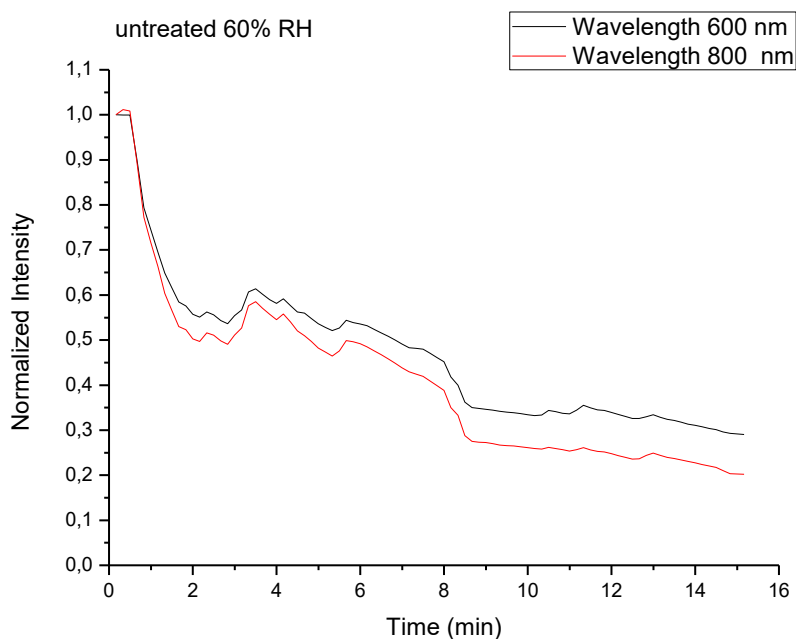
Ακολούθως παρατίθενται μερικές εικόνες από την μην επεξεργασμένη επιφάνεια κατά τη διάρκεια του πειράματος σε έκθεση σε υγρασία 90%. Όπως είχαμε μελετήσει και στο προηγούμενο κεφάλαιο η μη κατεργασμένη επιφάνεια αναπτύσσει σταγόνες που συνεχώς αυξάνονται σε

μέγεθος. Συγχρόνως διαφάνεται και η μείωση διαύγειας της επιφάνειας που αυτές οι σταγόνες προκαλούν.



Εικόνα 67 Φωτογραφίες της ακατέργαστης επιφάνειας κατά τη διάρκεια του πειράματος. στην δεύτερη σειρά φωτογραφιών έχει γίνει ζουμ 300%. παρατηρούμε ότι η διαύγεια της επιφάνειας μειώνεται με τον χρόνο

Η ίδια κανονικοποίηση αλλά με την τιμή εκκίνησης $I_{\max\text{untreated}60}$ έγινε και στο σήμα της μη κατεργασμένης επιφάνειας που εκτέθηκε σε 60% υγρασία. Το αντίστοιχο διάγραμμα ακολουθεί. (Διάγραμμα 20)



Διάγραμμα 20 ένταση σήματος συναρτήσει χρόνου για την μη επεξεργασμένη επιφάνεια σε υγρασία 60%. Το σήμα κατέρχεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος το οποίο μεταφράζεται σε συνεχή μείωση της διαύγειας

Στο κανονικοποιημένο διάγραμμα η τιμή εκκίνησης είναι το 1. Καθώς το πείραμα ξεκινάει και εξελίσσεται η ένταση σήματος συνεχώς κατέρχεται εως και το τέλος του πειράματος ενώ παρατηρώντας και τις φωτογραφίες της επιφάνειας βλέπουμε ότι αντίστοιχη μείωση συμβαίνει και στην διαύγεια της. (Εικόνα 67)

4.8 Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων επιφανειών υπο συνθήκες έντονης υγρασίας με probe ανάκλασης

Τα διαγράμματα των υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων επιφανειών που ακολουθούν, παρουσιάζονται κανονικοποιημένα με μονάδα κανονικοποίησης την τιμή της μη επεξεργασμένης επιφάνειας στον χρόνο $t=0$. Κάθε τιμή έντασης σήματος δηλαδή των υπερυδρόφοβων επιφανειών διαιρέθηκε με την αρχική τιμή σήματος που λάβαμε από τη μη επεξεργασμένη επιφάνεια αρχικά, αφού θεωρούμε ότι η ακατέργαστη επιφάνεια προσομοιάζει μια διάφανη επιφάνεια. Έτσι τα διαγράμματα που ακολουθούν είναι επίσης κανονικοποιημένα, με την τιμή 1 όμως να αντιστοιχεί στην ένταση σήματος που λαμβάνουμε από μια μη επεξεργασμένη επιφάνεια πριν ξεκινήσει το πείραμα στις εκάστοτε συνθήκες.

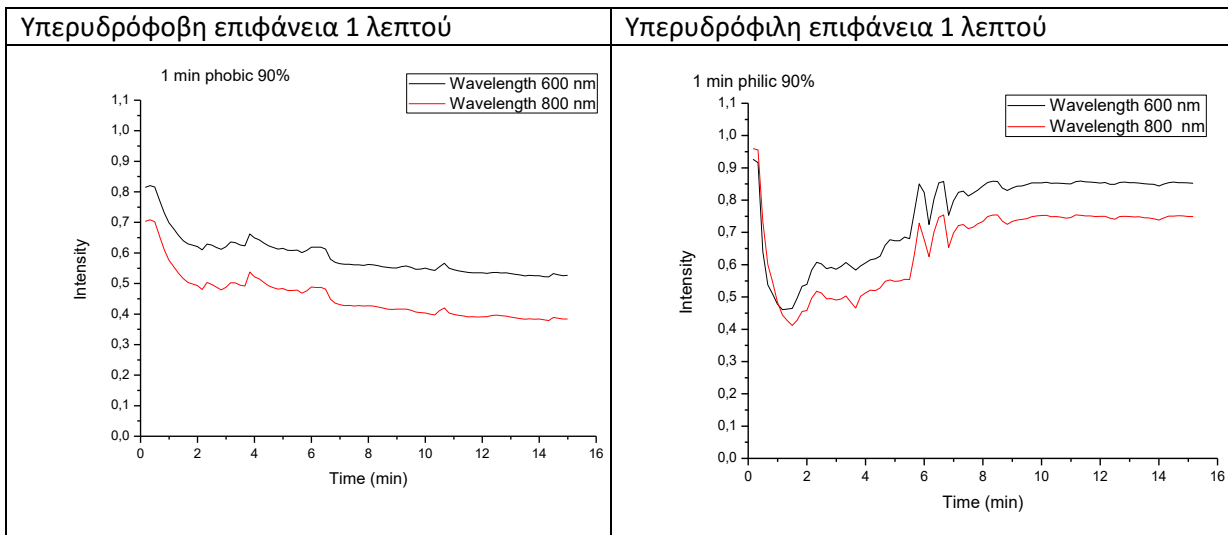
Συμβολίζοντας την ένταση με $I(t)$, η κανονικοποιημένη ένταση κάθε στιγμής του πειράματος δίνεται από την σχέση:

$$I_{\text{NORMALIZED}}(t) = \frac{I(t)}{I_{\text{maxuntreated}}}$$

Ακολουθούν τα διαγράμματα για έκθεση σε αέρα 90% σχετική υγρασίας αρχικά και 60% στην συνέχεια. Τα διαγράμματα παρουσιάζονται ανα δυο. Το αριστερό διάγραμμα αφορά υπερυδρόφοβες επιφάνειες και το δεξιό υπερυδρόφιλες για ίδιους χρόνους εγχάραξης

4.8.1 Πείραμα σε έκθεση 90% σχετικής υγρασίας

Επιφάνειες 1 λεπτού εγχάραξης

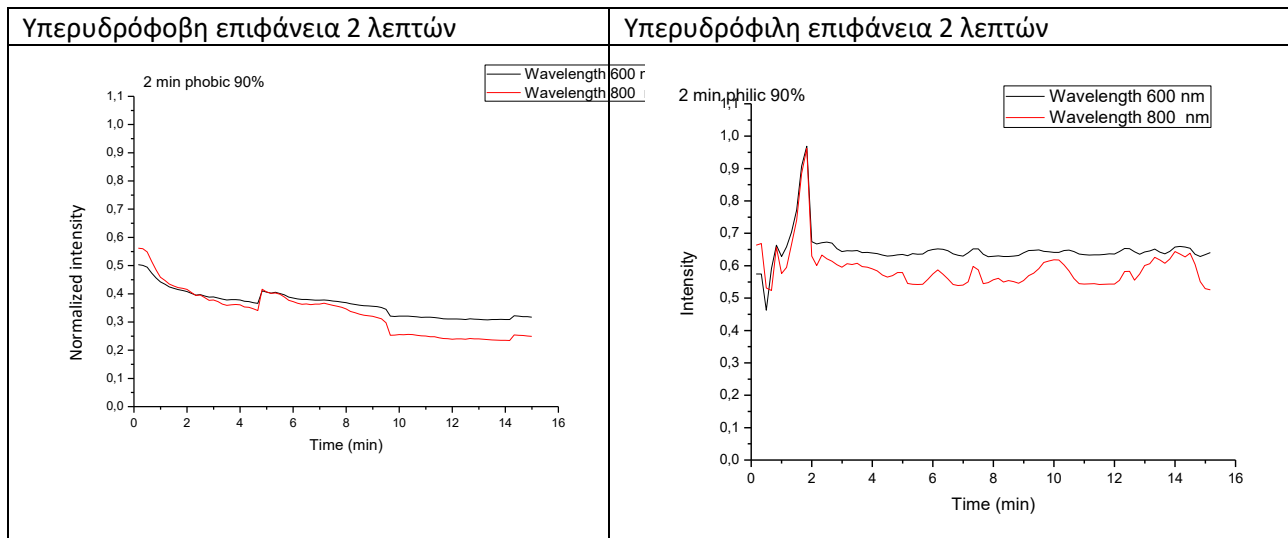


Διάγραμμα 21 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδροφobie (αριστερά) και υπερυδροφιλή (δεξιά) επιφάνεια 1 λεπτού εγχάραξης με πλάσμα. Παρόλο που οι επιφάνειες έχουν ίδια τραχύτητα, η εναπόθεση teflon μειώνει την αρχική ένταση σήματος στη υπερυδροφobie επιφάνεια.

Η υπερυδροφobie και υπερυδροφιλή επιφάνεια ανακλούν μικρότερη ένταση σήματος κατά την έναρξη του πειράματος σε σχέση με την ακατέργαστη επιφάνεια. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς και στις δυο υπάρχει η τραχύτητα ύψους 200nm. Ωστόσο παρατηρείται σημαντική διαφορά στην τιμή έναρξης της υπερυδροφobie σε σχέση με την υπερυδροφιλή παρόλο που η τραχύτητα στην επιφάνεια τους είναι όμοια. Συγκεκριμένα η υπερυδροφobie του 1 λεπτού εξαρχής ξεκινάει στο 0,8 (για τα 600 nm) της ακατέργαστης επιφάνειας και στην τιμή 0,7 της ακατέργαστης επιφάνεια για τα 800 nm. Οι αντίστοιχες τιμές για την υπερυδροφιλή είναι 0,95 για τα 800 nm και 0,93 για τα 600 nm. Αυτή η σημαντική παρατηρούμενη διαφορά εξηγείται από το φιλμ Teflon που εναποθέσαμε στην υπερυδροφobie επιφάνεια ακριβώς για τις προσδώσουμε τα υπερυδροφobie χαρακτηριστικά της. Μάλιστα η εναπόθεση Teflon φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο τα μεγαλύτερα μήκους κύματα φωτός.

Καθώς το πείραμα εξελίσσεται χρονικά βλέπουμε ότι το σήμα που ανακλά η υπερυδροφobie επιφάνεια του ενός λεπτού κατέρχεται αρχικά σχετικά απότομα και έπειτα πιο αργά. Αυτό συμβαίνει διότι το φως που προσπίπτει στην επιφάνεια διαχέεται αντί να ανακλάται. Στα 15 λεπτά πειράματος το σήμα της υπερυδροφobie είναι σχετικώς σταθεροποιημένο στην τιμή 0,65 για το μήκος κύματος ορατού (600 nm) και στην τιμή 0,45 για τα 800 nm. Από την άλλη η υπερυδροφιλή επιφάνεια αρχικά έχει κάθετη πτώση στο σήμα που ανακλά. Στη συνέχεια όμως το σήμα ανακάμπτει κι από την τιμή 0,45 που είχε φτάσει σε χρόνο 1,5 λεπτών, τα 600 nm στα 10 λεπτά πειράματος ανακλούν πυκνότητα σήματος 0,8, σχεδόν όσο η αρχική. Η ανόρθωση αυτή του σήματος που ξεκινά από τα 2 λεπτά συμβαίνει λόγω του σχηματισμού φιλμ νερού στην υπερυδροφιλή επιφάνεια.

Επιφάνειες 2 λεπτών εγχάραξης



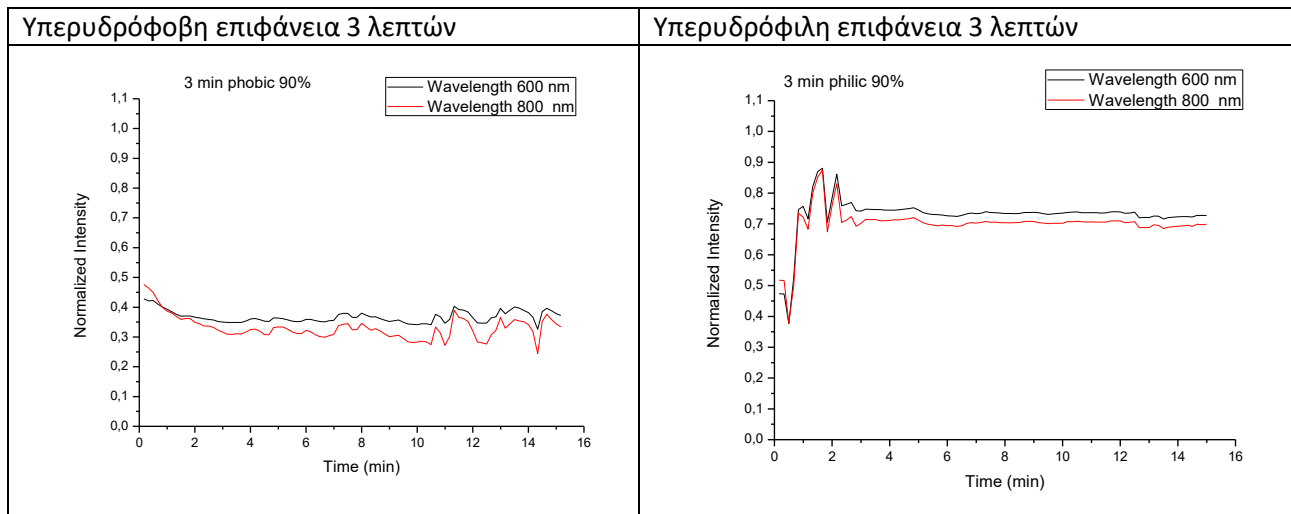
Διάγραμμα 22 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδρόφοβη (αριστερά) και υπερυδρόφιλη (δεξιά) επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα. Η έντονη κορυφή στο διάγραμμα της υπερυδρόφιλης επιφάνειας φανερώνει την δημιουργία φιλμ.

Το σήμα που λαμβάνουμε αρχικά από την υπερυδρόφοβη επιφάνεια των 2 λεπτών είναι το 0,6 ή 60% της ανεπεξέργαστης για το μήκος κύματος των 800nm και 0.5 ή 50% της ανεπεξέργαστης για το μήκος κύματος 600 nm. Στη συνέχεια η ένταση του φωτός που λαμβάνουμε κατέρχεται σταδιακά και όχι απότομα ως και το τέλος του πειράματος όπου φτάνει το 30% της ανεπεξέργαστης για τα 800nm και το 40% της ανεπεξέργαστης για τα 600 nm. Εξαίρεση στη καθοδική πορεία της έντασης της ακτινοβολίας συμβαίνει στα 4,5 λεπτά περίπου πειράματος όπου βλέπουμε μια μικρή κάθετη αύξηση. Η αύξηση αυτή οφείλεται πιθανότατα σε μια πολύ μικρή ελεύθερη επιφάνεια που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια λόγω κάποια συνένωσης και βρισκονταν μέσα στην δέσμη ακτίνας του probes.

Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης ξεκινάει στο 65% και 57% της ακατέργαστης επιφάνειας στα 800 nm και 600 nm αντίστοιχα μήκη κύματος. Στη συνέχεια και σε χρόνο πειράματος περίπου 1,5 λεπτών παρατηρούμε μια πολύ μεγάλη αύξηση στο σήμα που λαμβάνουμε, το οποίο και φτάνει το αρχικό της ανεπεξέργαστης. Στο σημείο αυτό στην υπερυδρόφιλη επιφάνεια έχει δημιουργηθεί ομοιογενές φιλμ

Στα 2 λεπτά πειράματος το σήμα κατέρχεται στα 60% της ανεπεξέργαστης για τα 800 nm και 70% της ανεπεξέργαστης για τα 600 nm περίπου και διατηρείται σταθερό ως και το τέλος του πειράματος. Παρατηρούμε ότι η ένταση της ακτινοβολίας που λαμβάνουμε από το μήκος κύματος των 600 nm, δηλαδή από το φάσμα του ορατού, έχει πολύ μικρή διαφοροποίηση κατά τη διάρκεια του πειράματος (με εξαίρεση το 1,5-2 λεπτά πειράματος). Συνολικά τα σήμα ανέρχεται για το μήκος κύματος των 600 nm αφού ξεκίνησε στο 57% της ανεπεξέργαστης επιφάνειας και κατέληξε στο 70% της ανεπεξέργαστης. Στο μήκος κύματος των 800 nm το σήμα ξεκινά στο 65% της ανεπεξέργαστης και καταλήγει στο 55% της ανεπεξέργαστης με πιο έντονες διακυμάνσεις. Οι διακυμάνσεις αυτές καταδεικνύουν την αλλαγή πάχους του φιλμ νερού.

Επιφάνειες 3 λεπτών εγχάραξης



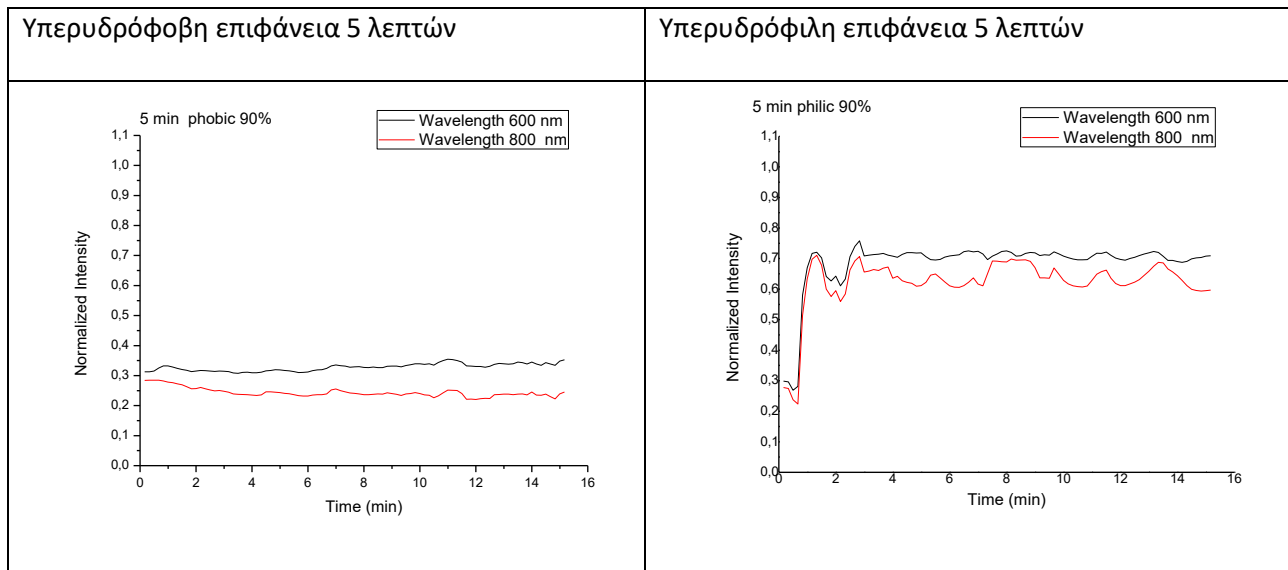
Διάγραμμα 23 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδρόφοβη (αριστερά) και υπερυδρόφιλη (δεξιά) επιφάνεια 3 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια με παρουσία υγρασίας παρουσιάζει καλύτερες οπτικές ιδιότητες και από όταν δεν βρίσκεται σε υγρασία.

Στα 3 λεπτά κατεργασίας, σε έκθεση 90% σχετική υγρασία, η αρχική ένταση σήματος που λαμβάνουμε από τις επιφάνειες έχει κατέρθει στο 0,4-0,5 σε σχέση με την διάφανη μη κατεργασμένη επιφάνεια. Οι δύο επιφάνειες έχουν σχεδόν ίδια τιμή έναρξης κάτι που δηλώνει ότι μόνο η τραχύτητα παίζει πλέον ρόλο στην διάχυση του φωτός και όχι το φιλμ Teflon.

Για την υπερυδρόφοβη επιφάνεια το σήμα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος μένει σχεδόν σταθερό, ενώ οι έντονες διακυμάνσεις που φαίνονται από τα 10 λεπτά πειράματος και μετά σηματοδοτούν την έντονη κινητικότητα των σταγόνων που πραγματοποιούν διαρκείς συνενώσεις και την έναρξη αποχώρησης σταγόνων από την επιφάνεια.

Στην υπερυδρόφιλη κατεργασμένη επιφάνεια των 3 λεπτών, το σήμα μετά από μόλις 0,5 λεπτά ανέρχεται στο 0,75 του σήματος της ακατέργαστης επιφάνειας και αμέσως μετά στο 0,85 της ακατέργαστης επιφάνειας. Η απότομη και άμεση αυτή αύξηση της έντασης σηματοδοτεί την δημιουργία φιλμ. Μετά τα δύο λεπτά πειράματος το σήμα κατέρχεται ελαφρώς και παραμένει σταθερό έως και τα τέλος του πειράματος στην τιμή 0,75. Συνολικά η επιφάνεια των 3 λεπτών εγχάραξης έχει αξιοσημείωτη καλή συμπεριφορά αφού όχι μόνο διατηρεί σταθερή τιμή για το περισσότερο μέρος του πειράματος αλλά βελτιώνει και τις αρχικές οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας.

Επιφάνειες 5 λεπτών εγχάραξης



Διάγραμμα 24 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδρόφοβη (αριστερά) και υπερυδρόφιλη (δεξιά) επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα. Η υπερυδρόφιλη των 5 λεπτών εγχάραξης αλλάζει τελείως τις οπτικές της ιδιότητες.

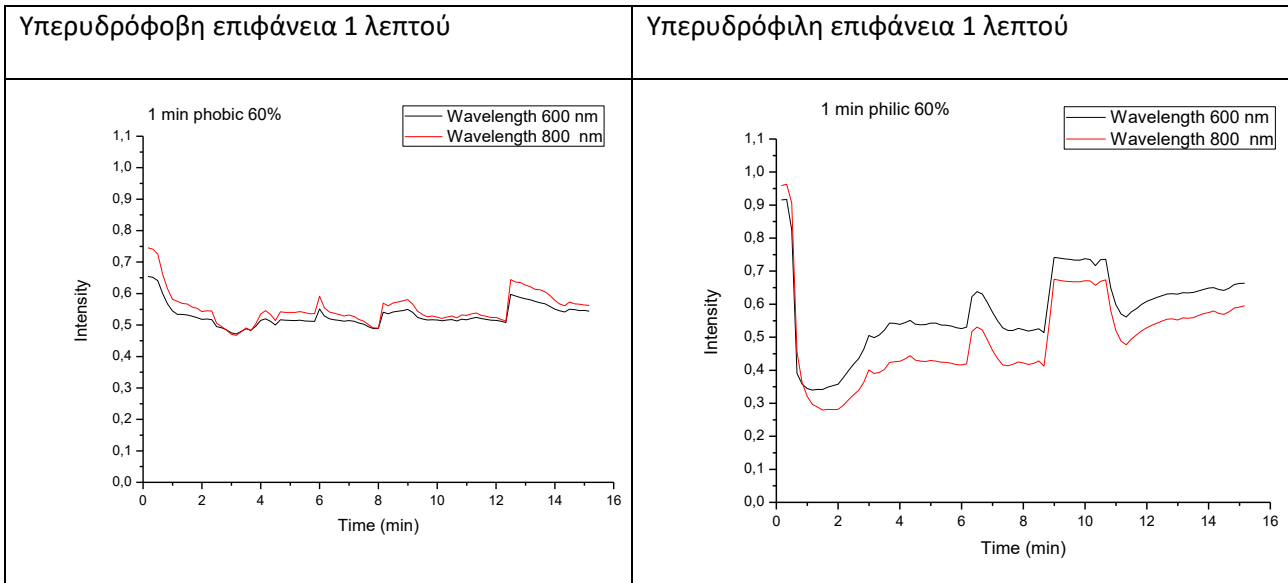
Η υπερυδρόφοβη και υπερυδρόφιλη 5 λεπτών κατεργασίας σε πλάσμα, επιφάνεια πριν ψυχθούν και εκτεθούν σε υγρασία ανακλούν σήμα έντασης 0,3. Οι επιφάνειες αυτές μετά την εγχάραξη στο πλάσμα αποκτούν μια μη διαυγή, γαλακτώδη όψη λόγω της μικρο- νάνο τραχύτητας τους όπως φαίνεται και στον Πίνακα 17 συνεπώς είναι λογικό να βρίσκονται στο 0,3 της ανακλώμενης έντασης ακτινοβολίας μιας μη επεξεργασμένης επιφάνειας.

Η υπερυδρόφοβη των 5 λεπτών επεξεργασίας διατηρεί σε όλη τη διάρκεια του πειράματος σχεδόν ίδια ένταση, έτσι η διαύγεια της ούτε επιδεινώνεται περεταίρω αλλά ούτε και βελτιώνεται. Οι μικρές σταγόνες που δημιουργούνται της τάξεως 150 – 400 nm σκεδάζουν το ορατό φως. Συγχρόνως θυλάκια αέρα που δημιουργούνται ανάμεσα στις δομές της τραχύτητας διαχέουν το φως, έτσι ώστε η επιφάνεια διατηρεί συνεχώς την «γαλακτώδη» μορφή της.

Αντιθέτως, η υπερυδρόφιλη επιφάνεια ενώ επίσης αρχικά ανακλά σήμα 0,3, σε λιγότερο από μισό λεπτό το σήμα φτάνει την τιμή 0,7, δηλαδή μετατρέπεται σε μια διαυγή επιφάνεια. Στο σημείο αυτό δημιουργείται ομογενές φιλμ μετατρέποντας την επιφάνεια σε λεία ενώ συγχρόνως παρεισφρύνει ανάμεσα από τις δομές. Ο συντελεστής διάθλασης του νερού είναι σχεδόν ίσος με τον συντελεστή διάθλασης του PMMA, έτσι καθώς το νερό παρεισφρύνει μέσα στις δομές ουσιαστικά δημιουργείται ένα συμπαγές υλικό με λεία επιφάνεια. Αποτέλεσμα αυτών η διαύγεια βελτιώνεται κατά πολύ και η επιφάνεια γίνεται τελείως διάφανη με καλή διαύγεια. Η τιμή σήματος παρουσιάζει κάποιες μικρές διακυμάνσεις το πρώτο λεπτό δημιουργίας του φιλμ, οι οποίες μεταφράζονται σε αλλαγές του πάχους του φιλμ, από τα 3 λεπτά και έπειτα όμως η τιμή παραμένει σταθερή με ελάχιστες διακυμάνσεις γύρω από την τιμή 0,7. Η ιδιότητα αυτή να αλλάζει τόσο δραστικά η διαφάνεια του υλικού, μπορούν να το καταστήσουν μια “έξυπνη επιφάνεια”.

4.8.2 Έκθεση σε 60% σχετική υγρασία

Επιφάνειες 1 λεπτού κατεργασίας

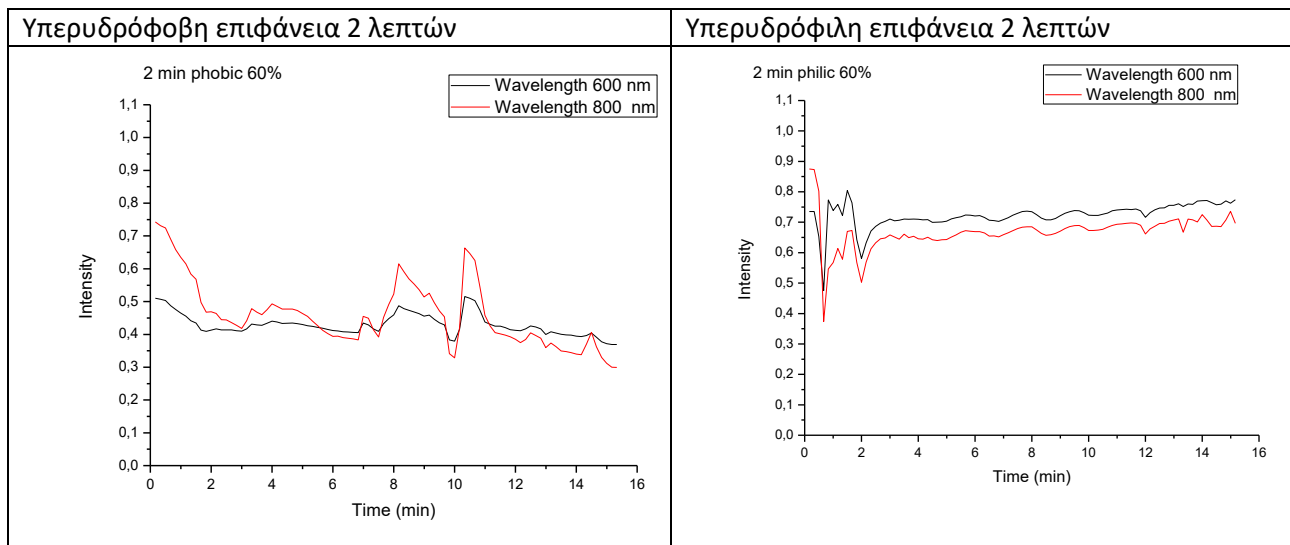


Διάγραμμα 25 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδρόφοβη (αριστερά) και υπερυδρόφιλη (δεξιά) επιφάνεια 1 λεπτού εγχάραξης με πλάσμα. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια καταφέρνει να επαναφέρει μέρος της διαύγειας της που απώλεσε με την έναρξη του πειράματος. Οι ανομοιομορφίες στο διάγραμμα της υπερυδρόφιλης καταδεικνύουν ανομοιομορφίες στο φιλμ.

Η υπερυδρόφοβη και υπερυδρόφιλη επιφάνεια του 1 λεπτού εγχάραξης με πλάσμα παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές εκκίνησης σήματος, όπως ακριβώς και στο πείραμα έκθεσης σε 90% υγρασία. Συγκεκριμένα ενώ η υπερυδρόφοβη εκκινά με σήμα 0,65, η υπερυδρόφιλη ξεκινά με 0,9. Η διαφορά σε αυτές τις δύο επιφάνειες με ίδιου μεγέθους τραχύτητα είναι η εναπόθεση Teflon που έχει γίνει στην υπερυδρόφοβη.

Στη συνέχεια του πειράματος η υπερυδρόφοβη φτάνει την τιμή 0,5 περίπου στα 3 λεπτά πειράματος και έπειτα μένει σχετικά σταθερή γύρω από αυτήν την τιμή. Η υπερυδρόφιλη κατέρχεται πολύ απότομα φτάνοντας στο 1 λεπτό πειράματος την τιμή 0,35. Έπειτα δημιουργείται ένα φιλμ στην επιφάνεια και το σήμα ανέρχεται σε τιμή 0,55 ενώ αργότερα στο πείραμα (δέκατο λεπτό) το σήμα αγγίζει την τιμή 0,8. Οι ανομοιομορφίες στο διάγραμμα της υπερυδρόφιλης υποδηλώνουν διαταραχές στο φιλμ που έχει δημιουργηθεί.

Επιφάνειες 2 λεπτών εγχάραξης

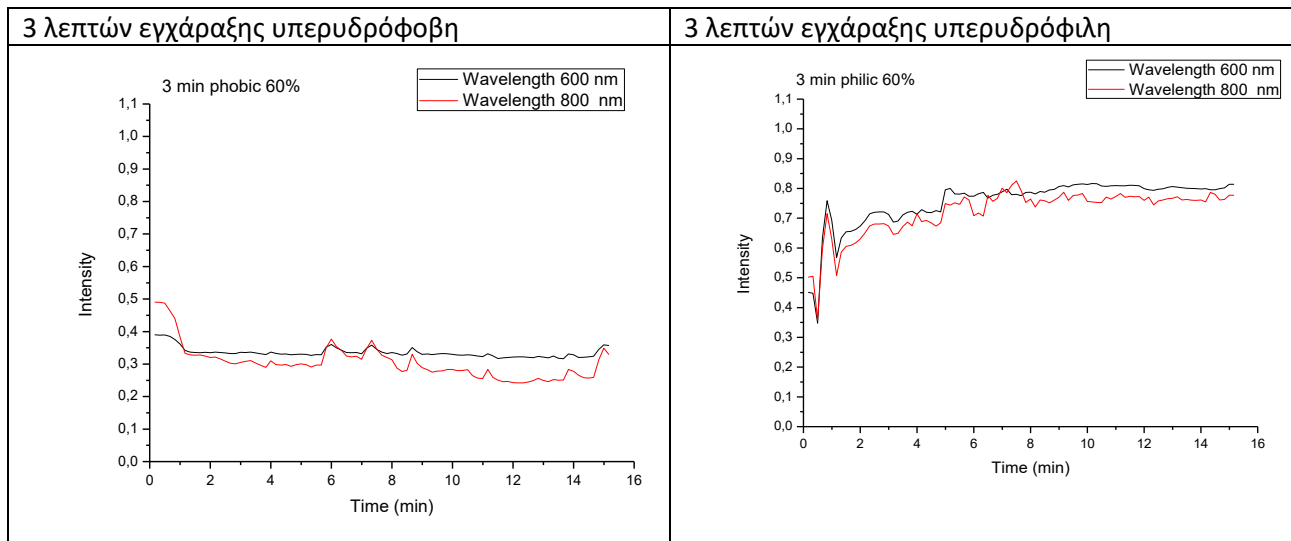


Διάγραμμα 26 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερδρόφοβη (αριστερά) και υπερδρόφιλη (δεξιά) επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα. Η υπερδρόφιλη επιφάνεια παρουσιάζει άριστες αντιθαμβωτικές ιδιότητες, καθώς με εξαίρεση τα πρώτα 2 λεπτά πειράματος δεν διαταράσσεται η ένταση του σήματος.

Το ορατό μήκος κύματος των 600 nm ανακλά σήμα 0,5 για την υπερδρόφοβη και 0,7 για την υπερδρόφιλη την χρονική στιγμή $t=0$ όπου το πείραμα εκκινά. Η υπερδρόφοβη διατηρεί σχετικά σταθερό σήμα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος με μερικές «αναταράξεις» που οφείλονται στις αποχωρήσεις σταγόνων από την επιφάνεια.

Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υπερδρόφιλη επιφάνεια καθώς μετά τα 0,5 λεπτά πειράματος όπου το φιλμ έχει δημιουργηθεί, το σήμα επανέρχεται στην αρχική τιμή του 0,7. Στα 2 λεπτά πειράματος το σήμα πέφτει στιγμιαία στην τιμή 0,6 και αμέσως επιστρέφει στην αρχική τιμή 0,7 όπου και παραμένει έως το τέλος του πειράματος. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων στην διαύγεια της επιφάνειας μεταφράζονται στο ότι εκτός κάποιων δευτερολέπτων η επιφάνεια έμεινε διαυγής ακριβώς όπως όταν ξεκίνησε. Συνεπώς η υπερδρόφιλη επιφάνεια των 2 λεπτών παρουσιάζει άριστες αντιθαμβωτικές ιδιότητες όταν εκτεθεί σε σχετική υγρασία 60%.

Επιφάνειες 3 λεπτών κατεργασίας



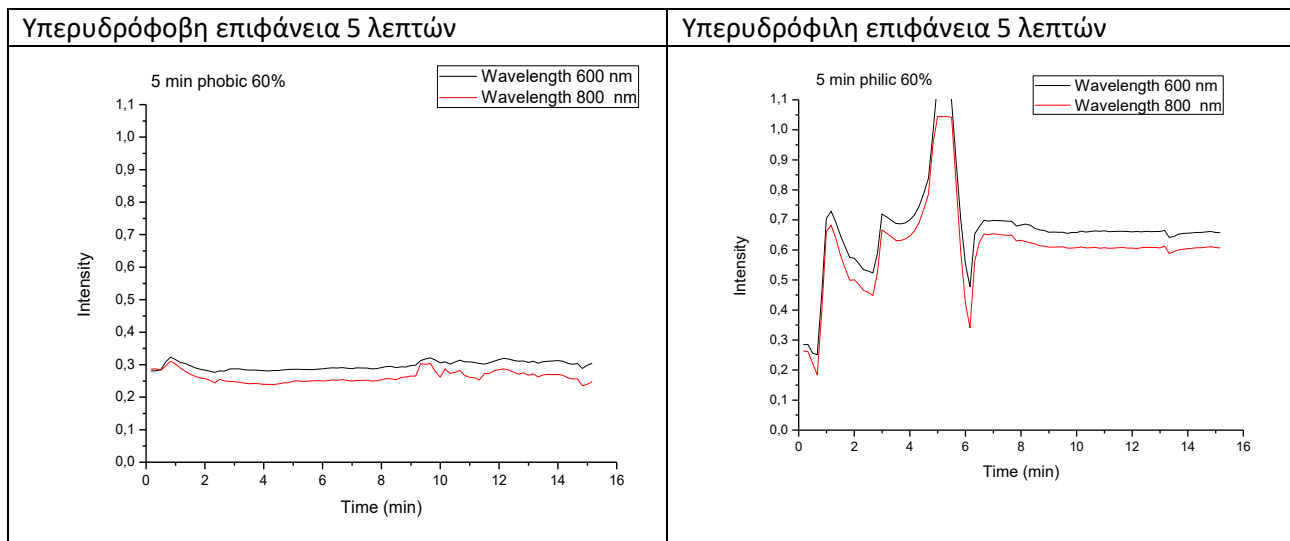
Διάγραμμα 27 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδροφοβη (αριστερά) και υπερυδροφιλη (δεξιά) επιφάνεια 3 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα. Η μεν υπερυδροφοβη δεν μειώνει τη διαύγεια της σε όλη τη διάρκεια του πειράματος ενώ και η υπερυδροφοβη καταφέρνει να βελτιώσει την αρχική της διαύγεια.

Οι επιφάνειες παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με την έκθεση τους στην 90% σχετική υγρασία. Το σήμα στο οπτικό φάσμα δηλαδή στα 600 nm μήκος κύματος ξεκινάει και για τις δύο από την τιμή 0,4 περίπου.

Το σήμα στο μήκος κύματος του ορατού (600nm) στην υπερυδροφοβη επιφάνεια παραμένει τελείως σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το εύρημα αυτό μας δείχνει ότι η υπερυδροφοβη επιφάνεια των 3 λεπτών εγχάραξης είναι καλή υποψήφια για αντιθαμβωτική επιφάνεια καθώς οι οπτικές ιδιότητες δεν φαίνεται να διαταράσσονται καθόλου εξαιτίας της υγρασίας.

Η υπερυδροφιλη επιφάνεια σε χρόνο περίπου 0,5 λεπτά σχηματίζει φιλμ και ανέρχεται στην τιμή σήματος 0,7 από 0,4 που είχε ξεκινήσει. Μετά τα 2 λεπτά πειράματος το σήμα είναι σχετικά σταθερό με ελαφρά ανοδική πορεία ως τα 8 λεπτά. Από τα 8 λεπτά και έπειτα εως και το τέλος του πειράματος το σήμα σταθεροποιείται στην τιμή 0,75. Όπως και όταν η επιφάνεια εκτέθηκε σε 90% σχετική υγρασία, η απόδοση της ως προς τις αντιθαμβωτικές ιδιότητες είναι πολύ καλή καθώς όχι μόνο διατηρεί σταθερή τιμή έντασης για μεγάλο μέρος του πειράματος αλλά βελτιώνει και τις αρχικές οπτικές ιδιότητες της επιφάνειας.

Επιφάνειες 5 λεπτών κατεργασίας

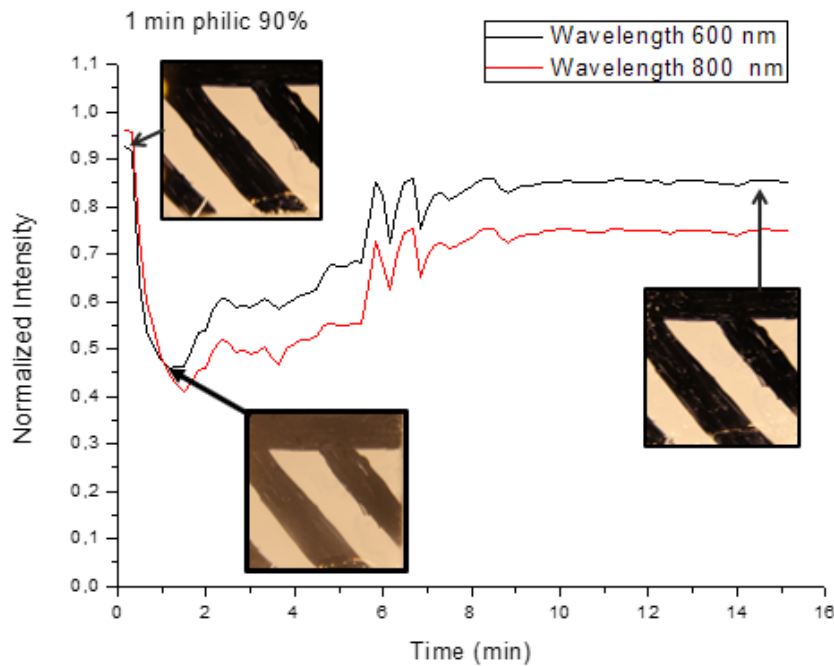


Διάγραμμα 28 Κανονικοποιημένο σήμα έντασης σήματος συναρτήσει του χρόνου για την υπερυδρόφοβη (αριστερά) και υπερυδρόφιλη (δεξιά) επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα. Η υπερυδρόφιλη των 5 λεπτών εγχάραξης αλλάζει τελείως τις οπτικές της ιδιότητες.

Οι επιφάνειες των πέντε λεπτών κατεργασίας ξεκινούν από την τιμή 0,3 περίπου, όπως είχαμε δει και στη σειρά πειραμάτων σε έκθεση 90% σχετική υγρασία. Η υπερυδρόφοβη επιφάνεια δεν βελτιώνει την διαύγεια της κατά τη διάρκεια του πειράματος. παραμένει σταθερή σε σήμα έντασης 0,3. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια παρουσιάζει λίγο διαφορετική εικόνα κατά τη διάρκεια του πειράματος σε σχέση με την έκθεση σε 90% υγρασία. Συγκεκριμένα σχηματίζει φιλμ σε λιγότερο από 1 λεπτό, όπως και στην 90% υγρασία, το οποίο φιλμ ανεβάζει το σήμα στην τιμή 0,7 (όπως και στην 90% έκθεση) αλλά στη συνέχεια και ως και 7 λεπτά πειράματος φαίνεται να εμφανίζονται κάποιες έντονες ανομοιομορφίες στο φιλμ και στο πάχος του οι οποίες οδηγούν σε πολύ έντονη διακύμανση της εντάσεως (από 1 έως 7 λεπτά) όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα έως και κατοπτρικής ανάκλασης που συμβαίνει σε χρόνο περίπου 5 λεπτών.

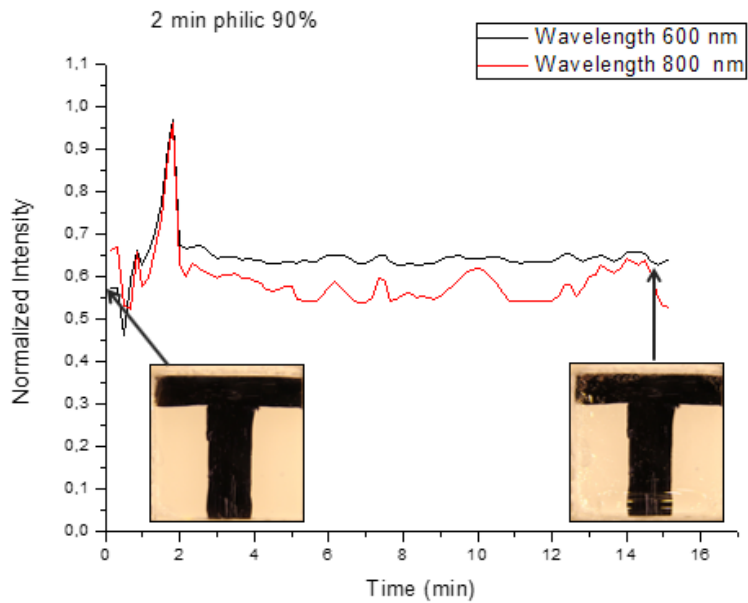
4.9 Επιβεβαίωση διαφάνειας μέσω φωτογραφιών

Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων των μετρήσεων με την ανακλαστική ίνα (reflectance probe) τραβήχτηκαν φωτογραφίες των επιφανειών κατά τη διάρκεια του πειράματος. Με σκοπό να είναι ευκολότερη η διάκριση των φαινομένων συμπύκνωσης πάνω στις επιφάνειες, σχεδιάστηκαν πίσω από αυτές διάφορα σχήματα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα διαγράμματα που εξηγήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο με προσθήκη των φωτογραφιών στη χρονική στιγμή που τραβήχτηκαν.



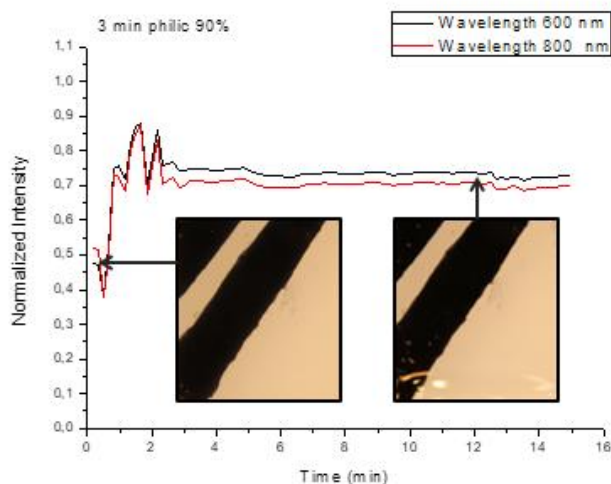
Διάγραμμα 29 Υπερδρόφιλη επιφάνεια 1 λεπτού εγχάραξης σε έκθεση 90% σχετική υγρασία. Τα βέλη δείχνουν το σημείο του πειράματος που απαθανάτιστηκε η κάθε εικόνα.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η επιφάνεια του ενός λεπτού εγχάραξης ξεκινάει από σήμα 0,9. Σε αυτόν τον χρόνο η επιφάνεια που έχει ζωγραφιστεί με μαύρες γραμμές διακρίνεται πολύ καθαρά. Εξίσου καθαρά διακρίνεται και σε χρόνο 15 λεπτών όπου το σήμα είναι 0.8 περίπου. Υπάρχει μια μικρή διαφοροποίηση στην απόχρωση του λευκού αλλά η επιφάνεια χαρακτηρίζεται και πάλι πλήρης διαφανής. Αντίθετα σε χρόνο 2 λεπτών όπου το σήμα έχει κατέλθει στα 0.4 διαπιστώνουμε ότι η φωτογραφία της επιφάνειας είναι αισθητά πιο θολή. Η αντίθεση στο μαύρο έχει μειωθεί πάρα πολύ, ωστόσο μπορούμε να διακρίνουμε τα ζωγραφισμένα σχήματα.



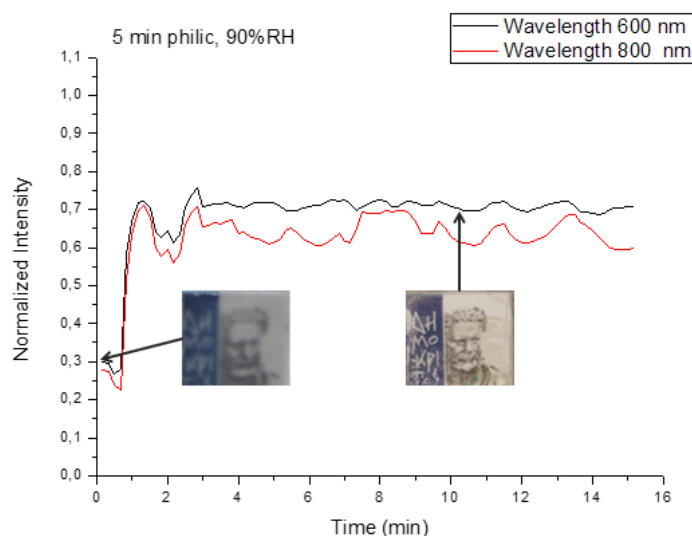
Διάγραμμα 30 Επιφάνεια 2 λεπτών κατεργασίας σε 90% υγρασία. Αριστερά εικόνα της επιφάνειας πριν την έναρξη του πειράματος. Δεξιά η εικόνα της επιφάνειας σε χρόνο 15 λεπτά. Παρά την παρουσία υγρασίας, οι επιφάνειες παραμένουν διαυγείς.

Στην υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης το σήμα ξεκινά από την τιμή 0,65. Όπως φαίνεται και από τις φωτογραφίες η διαύγεια της επιφάνειας παραμένει ίδια σχεδόν σε όλο το πείραμα στο κέντρο της επιφάνειας όπου και στόχευε η ίνα. Στο κάτω μέρος της δεξιάς φωτογραφίας μπορούμε να διακρίνουμε το συσσωρευμένο φιλμ νερού, το οποίο εξαιτίας των δυνάμεων βαρύτητας μαζεύεται προς τα κάτω. Επίσης το φιλμ δεν φαίνεται πολύ ομοιογενές στις άκρα αριστερά περιοχές της επιφάνειας. Αυτό οφείλεται κυρίως σε ατέλειες της τραχύτητας καθώς από εκείνη την περιοχή γίνεται η τοποθέτηση του στον πειραματικό θάλαμο και συνεπώς εκτίθεται σε φθορές. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 2 λεπτών όπως επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες έχει πολύ καλές αντιθαμβωτικές ιδιότητες.



Εικόνα 68 Επιφάνεια 3 λεπτών κατεργασίας σε 90% υγρασία. Αριστερά εικόνα της επιφάνειας πριν την έναρξη του πειράματος. Δεξιά η εικόνα της επιφάνειας σε χρόνο 12 λεπτά

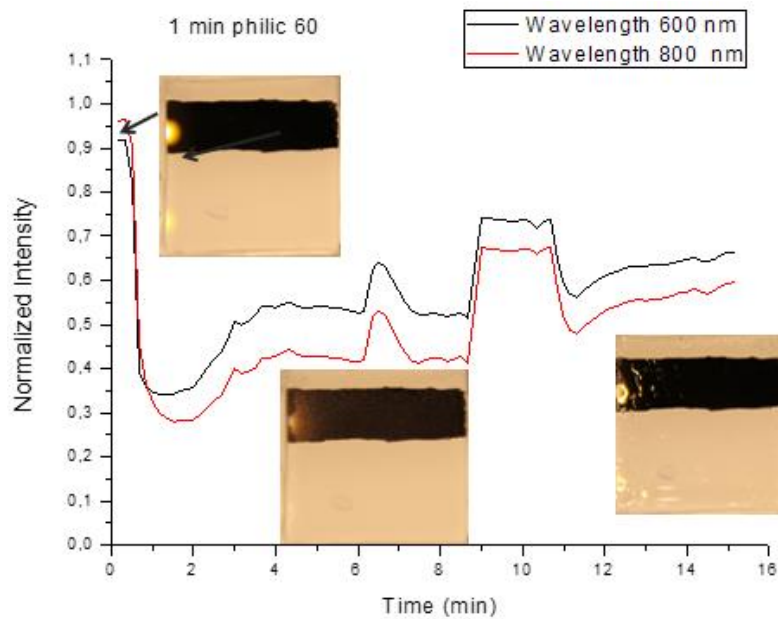
Στο διάγραμμα (Εικόνα 68 Επιφάνεια 3 λεπτών κατεργασίας σε 90% υγρασία. Αριστερά εικόνα της επιφάνειας πριν την έναρξη του πειράματος. Δεξιά η εικόνα της επιφάνειας σε χρόνο 12 λεπτά Εικόνα 68) φαίνονται οι φωτογραφίες κατά τη διάρκεια του πειράματος της επιφάνειας των 3 λεπτών κατεργασίας. Η αριστερή φωτογραφία πάρθηκε κατά την έναρξη του πειράματος ενώ η δεξιά στο 12 λεπτό πειράματος. Συγκρίνοντας τις δυο φωτογραφίες διαπιστώνουμε ότι η αριστερή όπου λαμβάνουμε σήμα 0,5 είναι λιγότερο διαυγής από την δεξιά με σήμα 0,75 κυρίως εξετάζοντας τις μαύρες λωρίδες. Συγκεκριμένα στην δεξιά μπορούμε να διακρίνουμε κάποιες ατέλειες της μαύρης μπογιάς που στην αριστερή δεν φαίνονται. Επίσης στην δεξιά στο κάτω μέρος διακρίνουμε συσσώρευση νερού στο φιλμ, το οποίο προκαλεί κατοπτρική ανάκλαση, η περιοχή αυτή όμως είναι εκτός του σημείου που παίρνουμε μετρήσεις. Τέλος ακολουθεί το διάγραμμα και οι αντίστοιχες φωτογραφίες για την υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης. (Διάγραμμα 31)



Διάγραμμα 31 Υπερυδρόφιλη επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης σε 90% σχετική υγρασία. Τα βέλη δείχνουν το σημείο του πειράματος που απανταίστηκε η κάθε φωτογραφία. Η επιφάνεια μετατρέπεται από μη διαυγή σε διαυγή.

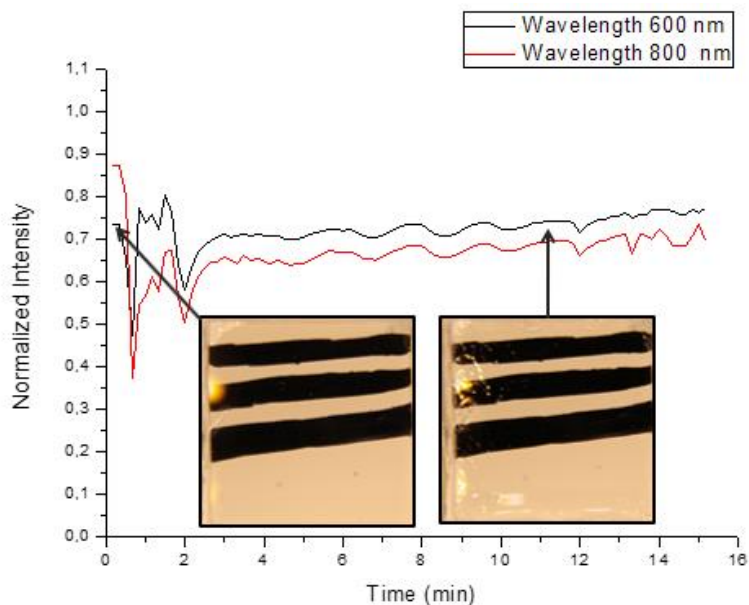
Η υπερυδροφιλή επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης πως παρουσιάστηκε και στις προηγούμενες παραγράφους είναι μια επιφάνεια γαλακτώδης δηλαδή μη διαυγής. Ευρισκόμενη δηλαδή σε κανονικές συνθήκες, χωρίς παρουσία υγρασίας διαθέτει θολή επιφάνεια που δεν επιτρέπει να διακρίνουμε καθαρά τι υπάρχει από πίσω της. Αυτό φαίνεται και στην αριστερά φωτογραφία του διαγράμματος που δείχνει την επιφάνεια ακριβώς πριν αρχίσει το πείραμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος της επιφάνειας των πέντε λεπτών εγχάραξης σε πλάσμα μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε την μεταβολή της επιφάνειας από μη διαυγή σε διαυγή. Συγκεκριμένα στην έναρξη του πειράματος το σήμα έντασης φωτός ($I_{NORMALIZED}(0)$) έχει τιμή 0,3 και η εικόνα του λογότυπου του Ινστιτούτου του Δημόκριτου είναι θολή με γράμματα μη ευανάγνωστα. Το σήμα σε χρόνο 0,5 λεπτά όπου σχηματίζεται τα φιλμ παίρνει την τιμή 0,7 και την διατηρεί ως και το τέλος του πειράματος. Καθώς το σήμα ανέρχεται η δεύτερη φωτογραφία επιβεβαιώνει ότι συγχρόνως ανέρχεται και η καθαρότητα της επιφάνειας. Η διαφορά στις δυο φωτογραφίες φαίνεται στα γράμματα τα οποία στην πρώτη φωτογραφία (αριστερά) δεν μπορούν να διαβαστούν ενώ στην δεύτερη (δεξιά) είναι ευανάγνωστα αλλά και στο πρόσωπο του Δημόκριτου όπου στην δεύτερη φωτογραφία μπορούν να διακριθούν πολλές περισσότερες λεπτομέρειες εν αντιθέσει με την πρώτη. Ο λόγος που η επιφάνεια μεταλλάσσεται από μη διαυγή σε διαυγή οφείλεται στην υπερυδροφιλικότητα της. Το νερό λόγω της υψηλής του έλξης με την επιφάνεια (αφού είναι πλήρως διαβροχής) εισχωρεί μέσα στις δομές που σχηματίζουν την τραχύτητα και τις γεμίζει. Ταυτόχρονα επειδή το νερό και το PMMA έχουν πολύ κοντινούς διαθλαστικούς δείκτες, το φως δεν εκτρέπεται πολύ αλλά αντιθέτως βλέπει την επιφάνεια σαν συμπαγές υλικό χωρίς τραχύτητα.

Ακολουθούν και τα αντίστοιχα διαγράμματα με φωτογραφίες από τα πειράματα σε έκθεση 60% σχετική υγρασία για την υπερυδροφιλή επιφάνεια 1 λεπτού κατεργασίας (Εικόνα 69), την υπερυδροφιλή επιφάνεια 2 λεπτών κατεργασίας (Διάγραμμα 34) και τέλος την υπερυδροφιλή επιφάνεια 3 λεπτών κατεργασίας (Εικόνα 70)



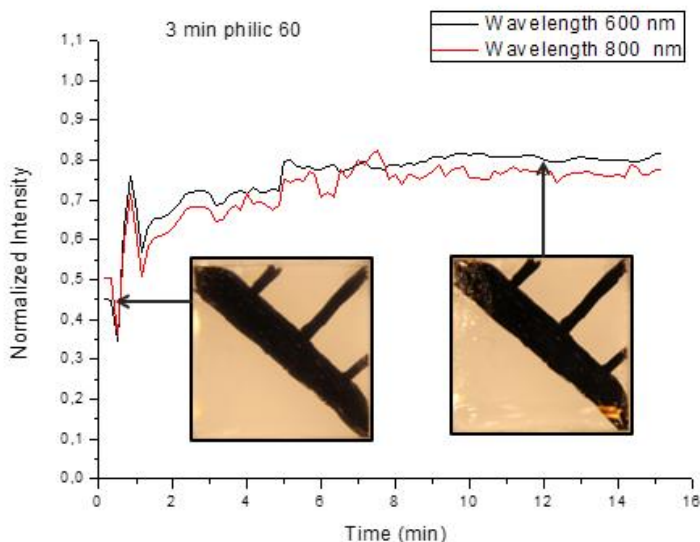
Εικόνα 69 Επιφάνεια 1 λεπτού κατεργασίας σε έκθεση 60% σχετική υγρασία. Η πάνω εικόνα είναι η επιφάνεια πριν το πείραμα ξεκινήσει ενώ η κάτω μετά από 8 λεπτά.

Σε συνθήκες 60% σχετικής υγρασίας η επιφάνεια του ενός λεπτού κατεργασίας βλέπουμε ότι πριν ξεκινήσει το πείραμα είναι διαυγής, με τον μαύρο να έχει έντονη αντίθεση. Σε χρόνο ενός λεπτού η επιφάνεια έχει θολώσει πολύ, όπως μπορούμε να διακρίνουμε από την μειωμένη αντίθεση του μαύρου και τη διάχυση φως που συμβαίνει στην αντανάκλαση του μικρού φως αριστερά στην μαύρη λωρίδα. Η τρίτη δεξιά φωτογραφία τραβήχτηκε στο 15ο λεπτό πειράματος. Η επιφάνεια τότε έχει επανακτήσει την διαύγεια της.



Διάγραμμα 32 Υπερυδρόφιλη επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης σε έκθεση 60% υγρασία. Από τις φωτογραφίες επιβεβαιώνονται οι οπτικές μετρήσεις, ότι δηλαδή η διαύγεια της επιφάνεια παραμένει σταθερή

Στην υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης το διάγραμμα σήματος παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες. Η επιφάνεια αυτή είναι άριστη υποψήφια για χρήση ως αντιθαμβωτική επιφάνεια αφού παρά την πολύ έντονη υγρασία οι οπτικές της ιδιότητες διατηρούνται.



Εικόνα 70 Επιφάνεια 3 λεπτών εγχάραξης σε 60% σχετική υγρασία. Αριστερά η εικόνα της επιφάνεια πριν το πείραμα ξεκινήσει, δεξιά η επιφάνεια κατά το τέλος του πειράματος. Διαπιστώνουμε ότι η επιφάνεια μετά την έκθεση της σε υγρασία είναι ακόμα πι διαυγής.

Στην επιφάνεια των 3 λεπτών εγχάραξης η μικρή σχετικά άνοδος του σήματος αποτυπώνεται και στην φωτογραφία με αυξημένη αντίθεση του μαύρου αλλά και με διάκριση περισσότερης λεπτομέρειας στην δεύτερη εικόνα δεξιά σε σχέση με την πρώτη (αριστερά). Για παράδειγμα στην δεξιά φωτογραφία τα όρια του μαύρου σκίτσου διακρίνονται καθαρότερα. Στη δεξιά εικόνα όπως είδαμε και σε προηγούμενες εικόνες στο κάτω μέρος φαίνεται να υπάρχει αυξημένο πάχος στο φιλμ νερού που σχηματίζεται και το οποίο κυματίζει. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 3 λεπτών εγχάραξης αποτελεί επίσης πολύ καλή υποψήφια για χρήση της ως αντιθαμβωτική. Οι οπτικές ιδιότητες της όχι απλώς διατηρούνται αλλά βελτιώνονται με την παρουσία υγρασίας

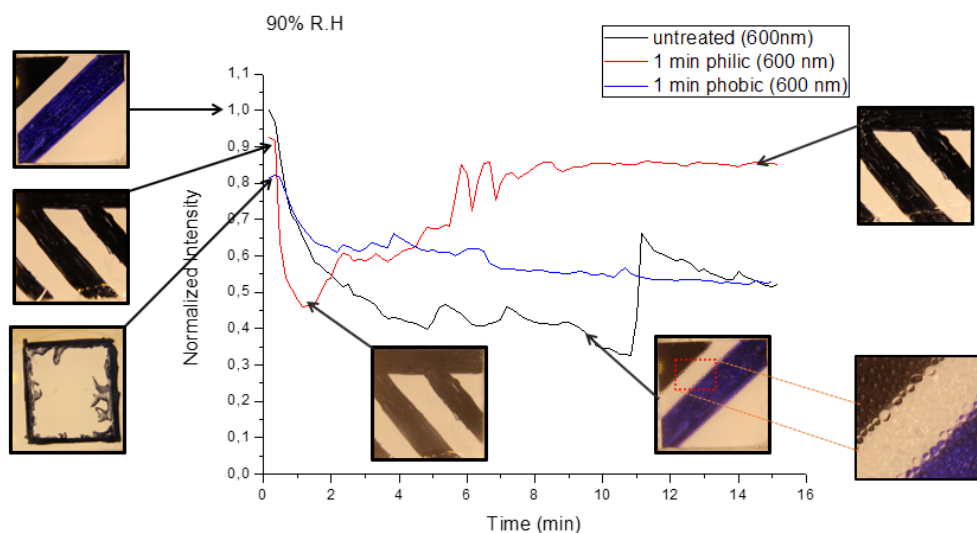
4.10 Συμπεράσματα

Εξετάζοντας τις υπερυδρόφοβες και υπερυδρόφιλες επιφάνειες προς ανεύρεση των ιδανικών αντιθαμβωτικών επιφανειών, δοκιμάσαμε διάφορους χρόνους εγχάραξης, τις εκθέσαμε σε δυο διαφορετικές συνθήκες έντονης υγρασίας (60% και 90% σχετική υγρασία) και ελέγξαμε τις οπτικές τους ιδιότητες χρησιμοποιώντας την ανακλαστική ίνα φωτός και εξετάζοντας την διακύμανση της έντασης του σήματος με την πάροδο του χρόνου.

Για την σύγκριση των 2 ειδών διαβροχής επιφανειών κατασκευάστηκαν διαγράμματα με την χρονική εξέλιξη του κανονικοποιημένου σήματος φωτός καθώς οι επιφάνειες εκτίθονταν σε ομίχλη ενώ για να επιβεβαιώσουμε τα ευρήματα των παραπάνω διαγραμμάτων απαθανάτισαμε φωτογραφίες σε χαρακτηριστικούς χρόνους του πειράματος, όπως παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.

Παρακάτω παρουσιάζονται 2 συγκριτικά διαγράμματα, ένα για κάθε τιμή της σχετικής υγρασίας, όπου απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη μόνο του σήματος των 600 nm (ορατό) για την μη επεξεργασμένη επιφάνεια και συγχρόνως επιφανειών ακραίας διαβροχής ίδιου χρόνου εγχάραξης. Τα διαγράμματα συνοδεύονται και με φωτογραφίες που απεικονίζουν την πραγματική εικόνα της επιφάνειας στο σημείο του διαγράμματος που έχουν αντιστοιχιστεί με βέλος.

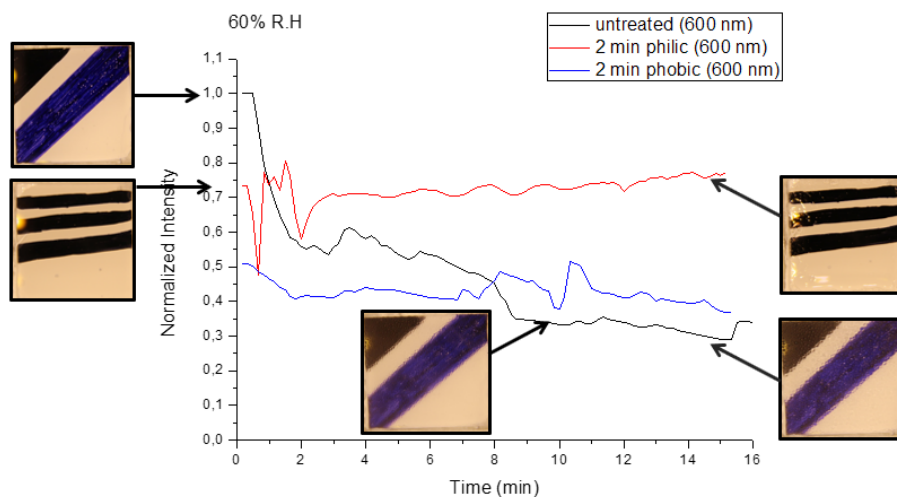
Στο πρώτο διάγραμμα απεικονίζεται η εξέλιξη του σήματος μέσα στο χρόνο για την ανεπεξεργαστη επιφάνεια, την υπερυδρόφιλη του ενός λεπτού κατεργασίας (κόκκινη γραμμή) και την υπερυδρόφοβη του ενός λεπτού κατεργασίας (μπλέ γραμμή) σε έκθεση αέρα 90% σχετικής υγρασίας. Συγχρόνως το διάγραμμα συνοδεύουν και φωτογραφίες από την έναρξη καθώς και κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 33 Συγκριτικό διάγραμμα σε έκθεση 90% σχετικής υγρασίας για την υπερυδρόφιλη και υπερυδρόφοβη επιφάνεια 1 λεπτού κατεργασίας καθώς και της μη επεξεργασμένης επιφάνειας. Καλύτερη αντιθαμβωτική συμπεριφορά παρουσιάζει η υπερυδρόφιλη επιφάνεια.

Συγκρίνοντας τις οπτικές ιδιότητες των παραπάνω επιφανειών διαπιστώνουμε ότι η μεν ακατέργαστη έχει την μεγαλύτερη συνεχή πτώση στο σήμα ενώ στον χρόνο 11 λεπτών όπου και το σήμα φαίνεται να επανακάμπει όπως έχει εξηγηθεί στο κεφάλαιο 4.4 είναι στιγμιαίο και οφείλεται πιθανώς σε κάποια μεγάλη σταγόνα που σχηματίστηκε μπροστά στην ανακλαστική ίνα. Στις φωτογραφίες που απεικονίζεται η ακατέργαστη επιφάνεια παρατηρούμε ότι έχει θολώσει σε πολύ μεγάλο βαθμό συγκρινόμενη με την αρχική, εξαιτίας των αρκετά μεγάλων σταγόνων (όπως φαίνεται και στην μεγέθυνση της επιφάνειας) που έχουν σχηματιστεί. Πιο σταθερή συμπεριφορά από όλες παρουσιάζει η υπερυδρόφοβη επιφάνεια δείχνοντας όμως μια μικρή αλλά συνεχή πτώση στο σήμα της που μεταφράζεται σε μείωση της διαύγειας της. Τέλος, η υπερυδρόφιλη επιφάνεια παρατηρώντας τις φωτογραφίες ή την πορεία του σήματος της, βλέπουμε ότι θολώνει άμεσα αλλά από την στιγμή που σχηματίζεται το φιλμ νερού η επιφάνεια ανακτά τη διαύγεια της σταδιακά φτάνοντας τελικά σχεδόν στην αρχική διαφάνεια προτού εκτεθεί σε υγρασία.

Στο δεύτερο διάγραμμα (Διάγραμμα 34) απεικονίζεται η εξέλιξη του σήματος μέσα στο χρόνο για την ανεπεξέργαστη επιφάνεια, την υπερυδρόφιλη των δυο λεπτών κατεργασίας (κόκκινη γραμμή) και την υπερυδρόφοβη των δυο λεπτών κατεργασίας (μπλέ γραμμή) σε έκθεση αέρα 60% σχετικής υγρασίας. Συγχρόνως το διάγραμμα συνοδεύουν και φωτογραφίες από την έναρξη καθώς και κατά τη διάρκεια του πειράματος.

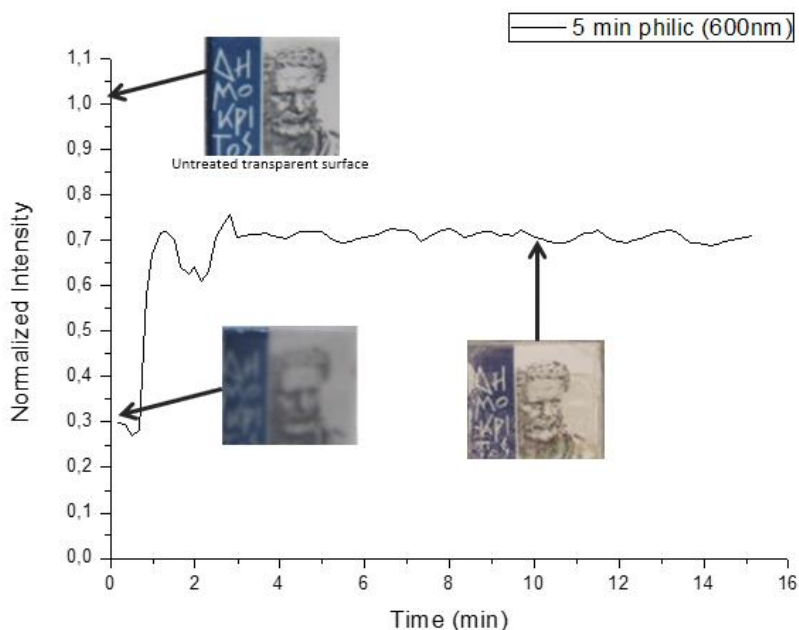


Διάγραμμα 34 Συγκριτικό διάγραμμα σε έκθεση 60% σχετικής υγρασίας για την υπερυδρόφιλη και υπερυδρόφοβη επιφάνεια 2 λεπτών κατεργασίας καθώς και της μη επεξεργασμένης επιφάνειας. Καλύτερη αντιθαμβωτική συμπεριφορά παρουσιάζει η υπερυδρόφιλη επιφάνεια η οποία διατηρεί σχεδόν σταθερό σήμα.

Στο Διάγραμμα 34 διακρίνεται η μεγάλη διαφοροποίηση των κατεργασμένων επιφανειών με την ακατέργαστη κατά τη διάρκεια της ομίχλης. Η μη κατεργασμένη επιφάνεια παρουσιάζει τη μεγαλύτερη και συνεχή πτώση στο σήμα της, ενώ από τις φωτογραφίες βλέπουμε ότι η πτώση αυτή

μεταφράζεται σε θόλωση της επιφάνειας. Η υπερυδρόφοβη επιφάνεια διατηρεί σχετικά σταθερή ένταση σήματος. Στα 10 λεπτά οι μικρές διακυμάνσεις στο σήμα σηματοδοτούν την έναρξη αποχωρήσεων σταγόνων από την επιφάνεια, ωστόσο οι νέες σταγόνες που τις αντικαθιστούν κρατούν την επιφάνεια θολή. Στο διάγραμμα δεν παρουσιάζονται εικόνες της υπερυδρόφοβης. Τέλος η υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης παρουσιάζει την πιο καλή συμπεριφορά όσον αφορά τις αντιθαμβωτικές ιδιότητες. Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια διατηρεί υψηλό και σταθερό το σήμα που λαμβάνουμε από την αρχή του πειράματος έως και το τέλος με μικρή εξαίρεση κάποιες διακυμάνσεις τα πρώτα λεπτά πειράματος. Οι φωτογραφίες που συνοδεύουν το διάγραμμα επιβεβαιώνουν αυτό το εύρημα δείχνοντας την επιφάνεια στο τέλος του πειράματος το ίδιο διαυγή με την αρχή του πειράματος, πριν εφαρμόσουμε υγρασία.

Τέλος στο Διάγραμμα 35 που ακολουθεί παρουσιάζεται η υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης σε έκθεση 90% σχετική υγρασία. Το διάγραμμα απεικονίζει τη χρονική εξέλιξη της έντασης σήματος για το μήκος κύματος των 600nm (ορατό φάσμα). Οι επιφάνειες έχουν τοποθετηθεί πάνω από το λογότυπο και εικόνα του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος ενώ εκτός από τις 2 φωτογραφίες που απαθανάτιστηκαν στην αρχή και κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατίθεται άλλη μια, από μια μη κατεργασμένη επιφάνεια που δεν εκτίθεται σε υγρασία (η πάνω φωτογραφία).



Διάγραμμα 35 Υπερυδρόφιλη επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης σε έκθεση 90% σχετική υγρασία. Πρόκειται για μια 'έξυπνη' επιφάνεια αφού κατά τη διάρκεια που υπόκειται σε συμπύκνωση αλλάζει τις οπτικές της ιδιότητες και μετατρέπεται από γαλακτώδης σε διαυγή. Προς σύγκριση παρατίθεται και μη κατεργασμένη επιφάνεια εκτός ομίχλης (πάνω φωτογραφία).

Η υπερυδρόφιλη επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης πως παρουσιάστηκε και στις προηγούμενες παραγράφους είναι μια επιφάνεια γαλακτώδης δηλαδή μη διαυγής. Ευρισκόμενη δηλαδή σε κανονικές συνθήκες, χωρίς παρουσία υγρασίας διαθέτει θολή επιφάνεια που δεν επιτρέπει να διακρίνουμε καθαρά τι υπάρχει από πίσω της. Αυτό φαίνεται και στην κάτω αριστερά φωτογραφία

του διαγράμματος που δείχνει την επιφάνεια ακριβώς πριν αρχίσει το πείραμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρούμε ότι η επιφάνεια αλλάζει τις οπτικές της ιδιότητες και μετατρέπεται από μη διαυγή-γαλακτώδη επιφάνεια σε διαυγή (κάτω δεξιά φωτογραφία, τραβηγμένη στα 10 λεπτά πειράματος). Προς σύγκριση στο διάγραμμα υπάρχει και μια μη επεξεργασμένη επιφάνεια (πάνω αριστερά) σε κανονικές συνθήκες (χωρίς παρουσία υγρασίας). Η μη επεξεργασμένη επιφάνεια θεωρείται άριστα διαυγής και για αυτό η ένταση σήματος που δίνει αντιστοιχεί στην τιμή 1. Η υπερυδροφιλή επιφάνεια 5 λεπτών εγχάραξης θα μπορούσε να αποτελέσει μια έξυπνη επιφάνεια καθώς της παρουσία έντονης υγρασίας μπορεί να μεταβάλλει τις οπτικές ιδιότητες της.

Συνολικά από τα πειράματα που διεξήγαμε και μελετήσαμε, ιδανικότερες επιφάνειες ως προς τις αντιθαμβωτικές τους ιδιότητες είναι οι υπερυδροφιλείς καθώς είναι ικανές να διατηρήσουν την διαύγεια της επιφάνειας κάτω από την επίδραση έντονης υγρασίας και μάλιστα κάποιες επιφάνειες να βελτιώσουν την αρχική διαύγεια της επιφάνειας.

Πιο συγκεκριμένα η υπερυδροφιλή επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης διατήρησε σταθερές τις οπτικές ιδιότητες των επιφανειών με εξαίρεση το μισό πρώτο λεπτό του πειράματος. Οι επιδόσεις της αυτές ήταν εξίσου καλές και στις 2 συνθήκες υγρασίας (60%,90%Σ.Υ). Επίσης η αρχική διαφάνεια μιας επιφάνειας 2 λεπτών εγχάραξης είναι σχεδόν όμοια με την μη επεξεργασμένη, δηλαδή μπορούμε πολύ καθαρά να διακρίνουμε πίσω από αυτήν συνεπώς χρησιμοποιώντας ως αντιθαμβωτική επιφάνεια μια υπερυδροφιλή επιφάνεια 2 λεπτών εγχάραξης μπορούμε να διατηρήσουμε οπτική καθαρότητα κάτω από πολύ έντονες συνθήκες υγρασίας. Εξίσου καλές επιδόσεις παρουσιάζει και η υπερυδροφιλή επιφάνεια των 3 λεπτών εγχάραξης όπου μάλιστα με την παρουσία υγρασίας βελτιώνει την διαύγεια αντί να την επιδεινώνει. Ωστόσο επειδή η 3λεπτών εγχάραξης επιφάνεια παρουσιάζει ελαφρώς χειρότερη διαύγεια από την επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης όταν βρίσκεται σε συνθήκες χωρίς υγρασία, κατατάσσεται ως υποδεέστερη από την 2 λεπτών για χρήση ως αντιθαμβωτική επιφάνεια.

Επίσης η υπερυδροφιλή επιφάνεια των 5 λεπτών εγχάραξης παρουσίασε την ιδιότητα της μεταβολής των οπτικών της ιδιοτήτων με παρουσία έντονης υγρασίας. Πρόκειται δηλαδή για μια 'έξυπνη επιφάνεια' όπου με έλεγχο της εξωτερικής υγρασίας μπορούμε να την μετατρέπουμε από μη διαυγή σε διαυγή κι ανάποδα. Αποτελεί δηλαδή θα μπορούσαμε να πούμε μια επιφάνεια «υβριδικής διαφάνειας».

Τέλος από τις υπερυδροφοβες επιφάνειες ιδανικότερη υποψήφια για χρήση ως αντιθαμβωτική επιφάνεια εξετάζοντας τις οπτικές της ιδιότητες κατά τη διάρκεια επίδρασης έντονης υγρασίας αλλά και χωρίς υγρασία, είναι η υπερυδροφοβή επιφάνεια των 2 λεπτών εγχάραξης. Η επιφάνεια αυτή διατηρεί σταθερή την ένταση του σήματος σε όλο το πείραμα αν και λόγω τραχύτητας αλλά και της εναπόθεσης Teflon το σήμα αυτό είναι αρκετά χαμηλότερο από μια μη επεξεργασμένη επιφάνεια σε κανονικές συνθήκες χωρίς υγρασία. Στα προτερήματα των υπερυδροφοβων επιφανειών, αν και στα πλαίσια αυτής της εργασίας δεν εξετάστηκε, είναι η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής που παρουσιάζουν σε σχέση με τις υπερυδροφιλείς. Έτσι παραμένουν και οι υπερυδροφοβες καλές υποψήφιες αντιθαμβωτικές επιφάνειες.

Βιβλιογραφία

1. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London* **95**, 65–87 (1805).
2. Bormashenko, E. Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **345**, 163–165 (2009).
3. Chen, X. & Lu, T. The apparent state of droplets on a rough surface. *Sci. China Ser. G Physics, Mech. Astron.* **52**, 233–238 (2009).
4. Blandamer, M. J. & Abraham, M. H. A critique of a thermodynamic description of hydrophobic aggregation in aqueous solution. *Thermochim. Acta* **403**, 219–222 (2003).
5. Wenzel, R. N. Surface Roughness and Contact Angle. *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 1466–1467 (1949).
6. McHale, G., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I. Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: Analytical potential? *Analyst* **129**, 284 (2004).
7. Cassie, A. B. D. & Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).
8. Quéré, D. Wetting and Roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 71–99 (2008).
9. Qu r, D., Lafuma, A. lie & Bico, J. Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology* **14**, 1109–1112 (2003).
10. Cassie ABD. Contact angles. *Discuss Faraday Soc* **3**, 6 (1948).
11. Wolansky, G. & Marmur, A. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **156**, 381–388 (1999).
12. Sikarwar, B. S., Khandekar, S., Agrawal, S., Kumar, S. & Muralidhar, K. Dropwise condensation studies on multiple scales. *Heat Transf. Eng.* **33**, 301–341 (2012).
13. Schmidt, E., Schurig, W. & Sellschopp, W. Versuche über die Kondensation von Wasserdampf in Film- und Tropfenform. *Tech. Mech. und Thermodyn.* **1**, 53–63 (1930).
14. Condensation, D. No Title.
15. Boreyko, J. B. & Chen, C. H. Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 2–5 (2009).
16. Gao, S., Liao, Q., Liu, W. & Liu, Z. Coalescence-Induced Jumping of Nanodroplets on Textured Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 13–18 (2018).
17. Enright, R. *et al.* How Coalescing Droplets Jump. *ACS Nano* **8**, 10352–10362 (2014).
18. Briscoe, B. J. & Galvin, K. P. The effect of surface fog on the transmittance of light. *Sol. Energy* **46**, 191–197 (1991).
19. Brunt, J. J. and M. The application of dropwise condensation to sea water evaporators. in 219–224 (Ind. Chem, 1958).
20. Eibling, J. A. and Hyatt, D. L. Methods of improving heat transfer in evaporators of small thermo-

compression sea-water stills. in *Methods of improving heat transfer in evaporators of small thermo-compression sea-water stills*. 84–86 (Chem. Engng Prog, 1958).

21. Carey, V. P. (Van P. . *Liquid-vapor phase-change phenomena : an introduction to the thermophysics of vaporization and condensation processes in heat transfer equipment*. (Taylor and Francis, 2008).
22. Rose, J. W. Dropwise condensation theory and experiment: A review. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy* **216**, 115–128 (2002).
23. Narhe, R. D. & Beysens, D. A. Nucleation and Growth on a Superhydrophobic Grooved Surface. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 076103 (2004).
24. Narhe, R. D. & Beysens, D. A. Water condensation on a super-hydrophobic spike surface. *Europhys. Lett.* **75**, 98–104 (2006).
25. Lafuma, A. & Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.* **2**, 457–460 (2003).
26. Cheng, Y.-T., Rodak, D. E., Angelopoulos, A. & Gacek, T. Cite as. *Appl. Phys. Lett* **87**, 194112 (2005).
27. Dorrer, C. & Rühle, J. Wetting of Silicon Nanograss: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. *Adv. Mater.* **20**, 159–163 (2008).
28. Jansen, H., Boer, M. de, Legtenberg, R. & Elwenspoek, M. The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control. *J. Micromechanics Microengineering* **5**, 115–120 (1995).
29. Rykaczewski, K. *et al.* Three dimensional aspects of droplet coalescence during dropwise condensation on superhydrophobic surfaces. *Soft Matter* **7**, 8749 (2011).
30. Rykaczewski, K. *et al.* How nanorough is rough enough to make a surface superhydrophobic during water condensation? *Soft Matter* **8**, 8786 (2012).
31. Croce, G., D'Agaro, P. & Della Mora, F. Numerical simulation of glass fogging and defogging. *Int. J. Comput. Fluid Dyn.* **19**, 437–445 (2005).
32. Kim, H.-J. *et al.* A cupronickel-based micromesh film for use as a high-performance and low-voltage transparent heater. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16621–16626 (2015).
33. Hashimoto, D. & Shouji, M. Development of a fogless scope and its analysis using infrared radiation pyrometer. *Surg. Endosc.* **11**, 805–808 (1997).
34. Pollet, I. V., Pieters, J. G. & Deltour, J. M. TRANSMISSION PROPERTIES OF DRY AND WET GREENHOUSE CLADDING MATERIALS AND RELATION TO CROP PHOTOSYNTHESIS. *Acta Hortic.* 285–292 (2001). doi:10.17660/ActaHortic.2001.559.42
35. Chun, A. L. Mosquito eyes: Fog free. *Nat. Nanotechnol.* **2007** (2007).
36. Li, F., Biagioni, P., Bollani, M., Maccagnan, A. & Piergiovanni, L. *Cellulose*. *Cellulose* (Chapman & Hall, 2013).
37. Lai, Y. *et al.* Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *J. Mater. Chem.* **22**, 7420–7426 (2012).
38. Lai, Y. *et al.* Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *J. Mater. Chem.* **22**, 7420 (2012).
39. Liu, X. & He, J. Hierarchically structured superhydrophilic coatings fabricated by self-assembling raspberry-like silica nanospheres. *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 341–5 (2007).

40. Chen, Y. *et al.* Transparent superhydrophobic / superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033701 (2012).
41. Li, J., Zhu, J. & Gao, X. Bio-Inspired High-Performance Antireflection and Antifogging Polymer Films. *Small* **10**, 2578–2582 (2014).
42. Molina, E. F., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Blanchandin, S. & Briois, V. Controlled Cisplatin Delivery from Ureasil–PEO1900 Hybrid Matrix. *J. Phys. Chem. B* **114**, 3461–3466 (2010).
43. Lee, H., Alcaraz, M. L., Rubner, M. F. & Cohen, R. E. Zwitter-Wettability and Antifogging Coatings with Frost-Resisting Capabilities. *ACS Nano* **7**, 2172–2185 (2013).
44. Zhang, X., He, J. & Jin, B. In Situ Nanopressing: A General Approach to Robust Nanoparticles-Polymer Surface Structures. *Sci. Rep.* **6**, 33494 (2016).
45. Singh, P. *et al.* Active packaging of food products: recent trends. *Nutr. & Food Sci.* **41**, 760–780 (2012).
46. Irusta, L. *et al.* *Journal of applied polymer science. Journal of Applied Polymer Science* **111**, (John Wiley & Sons).
47. Nanoengineered composite defog coating. (2007).
48. Rosen-Kligvasser, J., Suckeveriene, R. Y., Tchoudakov, R. & Narkis, M. A novel methodology for controlled migration of antifog from thin polyolefin films. *Polym. Eng. Sci.* **54**, 2023–2028 (2014).
49. Rhim, J.-W. & Wang, L.-F. Mechanical and water barrier properties of agar/ κ -carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films. *Carbohydr. Polym.* **96**, 71–81 (2013).
50. Xiong, J., Das, S. N., Kar, J. P., Choi, J.-H. & Myoung, J.-M. A multifunctional nanoporous layer created on glass through a simple alkali corrosion process. *J. Mater. Chem.* **20**, 10246 (2010).
51. Du, X. & He, J. Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties. *J. Colloid Interface Sci.* **381**, 189–197 (2012).
52. Yao, L. & He, J. Multifunctional Surfaces with Outstanding Mechanical Stability on Glass Substrates by Simple H_2SiF_6 -Based Vapor Etching. *Langmuir* **29**, 3089–3096 (2013).
53. Bhushan, B., Jung, Y. C. & Koch, K. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 1631–1672 (2009).
54. Park, K.-C. *et al.* Nanotextured Silica Surfaces with Robust Superhydrophobicity and Omnidirectional Broadband Supertransmissivity. *ACS Nano* **6**, 3789–3799 (2012).
55. Song, Y., Park, G., Kang, E., Yeo, C. & Lee, Y. Antireflective grassy surface on glass substrates with self-masked dry etching. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 505 (2013).
56. Xu, H., Liu, L., Wu, F., Xu, D. & Lu, N. Fabrication of biomimetic patterns for high transmission and antifogging property. *RSC Adv.* **5**, 28014–28018 (2015).
57. Son, T. *et al.* Effects of surface nanostructures on self-cleaning and anti-fogging characteristics of transparent glass. *J. Mech. Sci. Technol.* **31**, 5407–5414 (2017).
58. Kokkoris, G., Constantoudis, V., Angelikopoulos, P., Boulousis, G. & Gogolides, E. Dual nanoscale roughness on plasma-etched Si surfaces: Role of etch inhibitors. doi:10.1103/PhysRevB.76.193405
59. Tsougeni, K., Vourdas, N., Tserepi, A., Gogolides, E. & Cardinaud, C. Mechanisms of Oxygen Plasma Nanotexturing of Organic Polymer Surfaces: From Stable Super Hydrophilic to Super Hydrophobic

Surfaces. *Langmuir* **25**, 11748–11759 (2009).

60. Kontziampasis, D. *et al.* Biomimetic, antireflective, superhydrophobic and oleophobic PMMA and PMMA-coated glass surfaces fabricated by plasma processing. *Microelectron. Eng.* **121**, 33–38 (2014).