



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



FLOR İÇERMEYEN HİDROFOBİK İNCE
FİLMLERİN PECVD YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ

Burak AY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Burak AY tarafından hazırlanan “Flor İçermeyen Hidrofobik İnce Filmlerin PECVD Yöntemi ile Üretimi” adlı tez çalışması 19/06/2025 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Şeref ERTUL
(Selçuk Üniversitesi)

Danışman

Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY
(Konya Teknik Üniversitesi)

Üye

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez alışması, Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından 251016001 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Burak AY

Tarih: 19.06.2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANSTEZİ

FLOR İÇERMEYEN HİDROFOBİK İNCE FİMLERİN PECVD YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

Burak AY

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY

2025, 89 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY
Prof. Dr. Şeref ERTUL
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

Florlu kimyasallar, hidrofobik ince filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu kimyasalların çevre ve insan sağlığı üzerindeki riskleri konusundaki endişeler her geçen gün artarak devam etmektedir. Bu nedenle, flor içermeyen alternatif hidrofobik kaplama malzemelerinin geliştirilmesi önemlidir. Poli(2-etilheksil akrilat) (PEHA), uzun karbon zincirleri ile hidrofobik kaplamaların üretimi için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu tez çalışmasında, PEHA ince filmleri düşük sıcaklıkta, tek aşamalı ve çevre dostu plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemiyle farklı alttaşların yüzeylerine kaplanmıştır. Reaktör basıncı, alttaş sıcaklığı ve plazma gücünün PEHA ince filminin kaplama hızı üzerindeki etkileri araştırılmış ve en yüksek kaplama hızı; 5°C alttaş sıcaklığı, 30 W plazma gücü ve 150 mTorr reaktör basıncında 19,1 nm/dak olarak ölçülmüştür. PEHA ince filminin ıslatma, kimyasal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. PEHA ince filmi, hidrofobik özellikler sergilemiş ve kaplanmış kumaşın su ile temas açısı 139,8° olarak ölçülmüştür. PEHA ince filminin hidrofobikliği, su dışında gündelik yaşamda kullanılan çeşitli sıvılara karşı da test edilmiştir. Ayrıca, PEHA ince filmleri; çözücü direnci, yıkama ve yapışma testlerine karşı da mükemmel dayanıklılık göstermiştir.

Anahtar Kelimeler:Hidrofobik, İnce film, PECVD, PEHA, Yüzey

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION OF FLUORINE-FREE HYDROPHOBIC THIN FILMS BY PECVD METHOD

Burak AY

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof.Mehmet GÜRSOY

2025, 89 Pages

**Jury
Assoc. Prof. Mehmet GÜRSOY
Prof. Dr. Şeref ERTUL
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

Fluorinated chemicals are widely used in the production of hydrophobic thin films. However, concerns about the risks of these chemicals on the environment and human health continue to grow day by day. Therefore, it is important to develop alternative fluorine-free hydrophobic coating materials. Poly(2-ethylhexyl acrylate) (PEHA), with its long carbon chains, has a significant potential for the production of hydrophobic coatings. In this thesis, PEHA thin films were coated on the surfaces of different substrates by low temperature, one-step and environmentally friendly plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method. The effects of reactor pressure, substrate temperature and plasma power on the deposition rate of PEHA thin film were investigated and the highest deposition rate was measured as 19.1 nm/min at 5°C substrate temperature, 30 W plasma power and 150 mTorr reactor pressure. Wetting, chemical and morphological properties of PEHA thin film were investigated. The PEHA thin film exhibited hydrophobic properties and the contact angle of the coated fabric with water was measured as 139.8°. The hydrophobicity of the PEHA thin film was also tested against various liquids used in daily life besides water. In addition, PEHA thin films showed excellent resistance to solvent resistance, washing and adhesion tests.

Keywords:Hydrophobic, Thin film, PECVD, PEHA, Surface

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince desteğini benden esirgemeyip bugünlere gelmemde emeği büyük olan, her zaman yanımda olan aileme,

Yüksek lisans öğrenim ve tezimi hazırlama sürecinde bilgi birikimi ve tecrübelerini paylaşan, maddi manevi desteğini ve anlayışını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY'a,

Bu tez çalışmasına sağladıkları finansal desteklerden dolayı Konya Teknik Üniversitesi BAP Birimi (Proje No: 221016025) ve TÜBİTAK'a (Proje No: 123M924) teşekkürlerimi sunarım.

Burak AY
KONYA-2025



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Yüzeylerin Islanma Özellikleri	3
1.2. Hidrofobik Doğal Yüzeyler.....	6
1.2.1. Muz yaprağı.....	7
1.2.2. Taro yaprağı.....	8
1.2.3. Pirinç yaprağı.....	9
1.2.4. Kana yaprağı.....	10
1.2.5. Doğal kauçuk.....	10
1.2.6. Lotus yaprağı	11
1.2.7. Salyangoz kabuğu.....	12
1.2.8. Balık pulu	12
1.2.9. Salvinia yaprağı	13
1.3. Hidrofobik Kaplamalarda Üretim Teknikleri.....	13
1.3.1. Elektrokimyasal biriktirme	13
1.3.2. Elektro-spin ve elektro-püskürtme	15
1.3.3. Katmanlı kaplama (Layer-by-layer, LBL) yöntemi	16
1.3.4. Islak kimyasal yöntem.....	18
1.3.5. Faz ayırma tekniği	19
1.3.6. Baskı tekniği.....	21
1.3.7. Litografi tekniği.....	22
1.3.8. Şablonlama tekniği	22
1.3.9. Hidrotermal yöntem.....	23
1.3.10. Sol-jel yöntemi	23
1.3.11. PECVD yöntemi	24
1.4. Hidrofobik Malzeme Üretiminde Yaygın Olarak Kullanılan Kimyasallar	29
1.4.1. Floroalkilsilan (FAS) yüzeyler	29
1.4.2. PTFE yüzeyler	30
1.4.3. Alkil keten dimer (AKD) yüzeyler.....	32
1.4.4. Poli(alkilpirol) yüzeyler.....	33
1.4.5. Modifiye edilmiş silika bazlı yüzeyler	34
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. PECVD Polimerizasyonu Deneyleri	41
3.2. Karakterizasyon yöntemleri	44
3.2.1. İnce film kaplama hızı ölçümü	44

3.2.2.	Kimyasal analizler	45
3.2.3.	Islanabilirlik analizi	45
3.2.4.	Yüzey pürüzlülüğü analizi.....	45
3.2.5.	Optik geçirgenlik analizi	46
3.2.6.	Kaplamanın narin yüzeye uygulanabilirliği ve konformalitesinin analizi ...	46
3.2.7.	PEHA ince filminin dayanıklılığının araştırılması	46
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	47
4.1.	Kaplama Hızları	47
4.2.	İnce Film Yapısı	51
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
5.1.	Sonuçlar.....	66
5.2.	Öneriler	66
KAYNAKLAR		67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Frekans faktörü
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
E _a	: Polimerizasyonu başlatmak için gerekli olan aktivasyon enerjisi
eV	: Elektronvolt
F	: Monomer akış hızı
k	: Reaksiyon hız sabiti
K _j	: Kilojul
K _g	: Kilogram
M	: Monomerin molekül ağırlığı
MHz	: Megahertz
MJ	: Megajul
mm	: Milimetre
mTorr	: Militorr
nm	: Nanometre
R	: İdeal gaz sabiti
R _a	: Ortalama pürüzlülük
R _q	: Kök ortalama kare
S	: Yayılma katsayısı
sccm	: Standart dakikada santimetre-küp
T	: Reaksiyon sıcaklığı
UV	: Ultraviyole
W	: Vat
λ	: Lazer ışığının dalga boyu
γ _{LV}	: Yüzey gerilimi
γ _{SL}	: Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
γ _{SV}	: Katı-buhar ara yüzey gerilimi
°C	: Derece santigrat
μL	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre
θ _e	: Denge temas açısı

Kısaltmalar

AKD	: Alkil keten dimer
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BMSW	: Biyomimetik morfolojili süperhidrofobik ahşap
CAP	: Rekabetçi ablasyon polimerizasyonu
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DVB	: Divinil benzen
EHA	: 2-Etilheksil akrilat
ENR	: Epoksitlenmiş doğal kauçuk
FAS	: Floroalkilsilan
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GDL	: Gaz difüzyon katmanları
HFCVD	: Sıcak filament kimyasal buhar biriktirme
LBL	: Katmanlı kaplama(layer-by-layer)
LCVD	: Lazer destekli kimyasal buhar biriktirme
PACVD	: Foto destekli kimyasal buhar biriktirme
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PECVD	: Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PEHA	: Poli(2-etilheksil akrilat)
PHFBA	: Poli(hekzaflorobutil akrilat)
PID	: Oransal-integral-türev
PPFDA	: Poli(perflorodesil akrilat)
PS	: Polistiren
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVC	: Polivinil klorür
RSGP	: Hızlı basamaklı polimerizasyon
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TCVD	: Termal kimyasal buhar biriktirme
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Hidrofobik kaplamalar, su damlasının yüzeyle olan temasının termodinamik açıdan en aza inmesini sağlamaktadır. Bu sayede, hidrofobik yüzeylerde su damlacığı küre şeklini almaktadır. Bunun sonucunda hidrofobik yüzeyler, su ve su bazlı sıvıların malzeme yüzeylerine tutunmasını önleyerek malzemelerin ıslanmasını engellemektedir. Hidrofobik yüzeyler tekstil ürünlerinde, elektronik cihazlarda, otomotiv parçalarında, ambalajlarda, medikal ekipmanlarda ve benzeri çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Hidrofobik yüzeyler genelde iki farklı yaklaşım ile elde edilmektedir: nano/mikro ölçekte yüzey pürüzlendirme ve düşük yüzey enerjili malzemelerle kaplama (Gürsoy ve Karaman, 2017). İlk yöntem, yüzeyin su ile temas alanını azaltarak hidrofobiklik sağlamaktadır. Ancak bu yaklaşım, genellikle karmaşık üretim süreçleri içermektedir. Ayrıca pürüzlendirilmiş yüzeyler, zamanla mekanik aşınma ve kirlenme gibi dış etkenler sonucu hidrofobik özelliklerini kaybedebilir. Pürüzlü yüzeylere göre daha dayanıklı ve daha homojen yüzey elde etmeye olanak sağlayan kaplama yöntemi, daha cazip bir seçenek haline gelmektedir. Florlu kimyasallar, düşük yüzey serbest enerjili yapıları sayesinde hidrofobik yüzeylerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Paz-Gómez ve ark., 2019; Améduri ve Hori, 2023). Flor atomlarının yüksek elektronegatifliği, kimyasal bağları son derece kararlı hale getirerek florokimyasalları kimyasal olarak inert hale getirmektedir. Özellikle uzun perfloro alkil uç gruplarına sahip akrilatlar ve metakrilatlar hidrofobik yüzeyler üretmek için yaygın şekilde kullanılmaktadır (Aghito ve ark., 2024). Ancak florlu bileşikler, çevreye ve insan sağlığına zarar veren kalıcı organik kirleticiler arasında yer almaktadır (Grandjean ve Clapp, 2014). Bu kimyasalların doğada zor çözünebilir olması, biyobirikimlerine neden olarak canlı organizmalar ve ekosistem üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açmaktadır (Lau ve ark., 2007).

Yapılan araştırmalar, fluoroalkil zincirlerinin uzunluğunun artmasıyla florokimyasalların toksisite düzeyinin ve biyolojik birikim potansiyelinin de arttığını göstermektedir (Olsen ve ark., 2009). Florokimyasalların zayıf biyolojik parçalanabilirliği ve karmaşık arıtım süreçlerine ilişkin bazı ilerlemeler kaydedilmiş olmasına rağmen, bu bileşiklerin kullanımına yönelik küresel endişeler artmaktadır. Bu nedenle, florokimyasalların kullanımını kısıtlayan düzenlemelerin yakın gelecekte yürürlüğe girmesi beklenen bir gelişmedir.

Bu tez çalışmasının ana amacı, florlu kimyasalların sağlık ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini barındırmayan poli(2-etilheksil akrilat) (PEHA) polimerini hidrofobik kaplama üretiminde kullanmaktır. Bu kapsamda, uzun karbon zincirine sahip PEHA ince filmleri, çevre dostu bir yöntem olan plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) tekniği ile üretilmiştir. Çeşitli malzeme yüzeyleri PEHA ince filmi ile kaplanarak, hidrofobik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Yapıştırıcı endüstrisinde yaygın olarak kullanılan PEHA; üstün mekanik, esneklik ve güçlü yapışma özellikleriyle bilinmektedir. Bu kendine özgü özelliklerin, hidrofobik kaplamaların yüzeye daha iyi tutunmasını sağlayarak kaplamaların uzun ömürlü olmasına katkı sunacağı öngörülmektedir. Bu doğrultuda, PEHA ince filmlerinin hidrofobik kaplama uygulamaları için önemli bir potansiyel taşıdığı değerlendirilmektedir.

PEHA'nın buhar fazında üretimi ile ilgili oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Söz konusu çalışmalar başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şakalak ve Karaman, 2019; Yılmaz ve ark., 2021). Polimerik ince film üretiminde iCVD yöntemine kıyasla bazı avantajlar sunan PECVD yöntemi, bu tez çalışmasına kadar hidrofobik kaplama amaçlı PEHA ince film üretimi için kullanılan bir yöntem olarak rapor edilmemiştir.

iCVD yöntemiyle üretilen polimerik filmler genellikle doğrusal bir yapıya sahiptir ve bu durum, çevresel etkilere karşı dayanıklılıklarını sınırlayabilmektedir (Gürsoy ve ark., 2016; Karaman ve ark., 2017). Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla, iCVD prosesinde genellikle asıl monomerin yanında çapraz bağlayıcı bir monomer de reaktöre beslenerek kopolimer filmler üretilmektedir. Ancak, yapıdaki ilave monomerin varlığı, filmlerin nihai özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Öte yandan, PECVD yöntemi sırasında gerçekleşen iyon bombardımanı, ilave bir kimyasala ihtiyaç duyulmadan oldukça kararlı çapraz bağlı polimerik ince filmlerin üretilmesine olanak sağlayabilmektedir (Gorga ve ark., 2006). Bu sayede, PECVD yöntemi ile mekanik ve kimyasal dayanıklılığı daha yüksek ince filmler üretmek mümkündür.

Bu çalışmada, ilk kez PECVD yöntemi kullanılarak hidrofobik kaplama amacıyla PEHA ince filmleri üretilmiştir. Çalışma kapsamında, önemli PECVD parametrelerinden reaktör basıncının, alttaş sıcaklığının ve plazma gücünün ince film üretim hızına etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, PEHA ince filmlerinin yüzey ıslanabilirlik özellikleri ilk kez kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir.

1.1. Yüzeylerin Islanma Özellikleri

Arayüzey gerilimi, birbiriyle tamamen karışmayan iki komşu faz arasındaki arayüzeyin genişlemesi için gerekli enerji miktarını ifade etmektedir. Başka bir deyişle, arayüzey gerilimi, sıvı-katı ve sıvı-sıvı faz etkileşimleri ile ilgilidir. Bununla birlikte, sıvı-gaz arayüzünde bu gerilim yüzey gerilimi (γ_{LV}) olarak adlandırılırken, katı-gaz arayüzeyi, yüzey serbest enerjisi ile ilişkilidir. Yüzey gerilimi özellikle sıvı-buhar arayüzeyindeki etkileşimleri tanımlar. Katı-buhar ve katı-sıvı arayüzeyleri ise, bir su damlasının katı bir alt tabaka yüzeyine temas ettiği durumlarda, sırasıyla katı-buhar (γ_{SV}) ve katı-sıvı (γ_{SL}) arayüzey gerilimlerinden sorumludur. Söz konusu üç arayüzey gerilimi (γ_{SL} , γ_{LV} ve γ_{SV}) bir arada, su damlasının katı bir yüzey üzerinde yayılıp yayılmayacağını veya küresel bir damla olarak kalıp kalmayacağına karar verir.

Düz ve kuru bir yüzeyde, yüzeyin etkileşim enerjisi birim alan başına γ_{SV} ile ifade edilmektedir. Ancak yüzey ince bir su tabakası ile kaplandığında, toplam etkileşim enerjisi $\gamma_{SL} + \gamma_{SV}$ olarak tanımlanır ve bu durum, yüzey enerjisinin azalmasına neden olur. Söz konusu ilişki Denklem 1.1 ile gösterilmektedir (de Gennes, 1985; Leger ve Joanny, 1992). Yayılma katsayısı (S), sıvı damlasının katı yüzey üzerinde yayılma eğilimini belirleyen bir büyüklüktür. Denklem 1.1'deki P_S , yayılma gücünü göstermektedir.

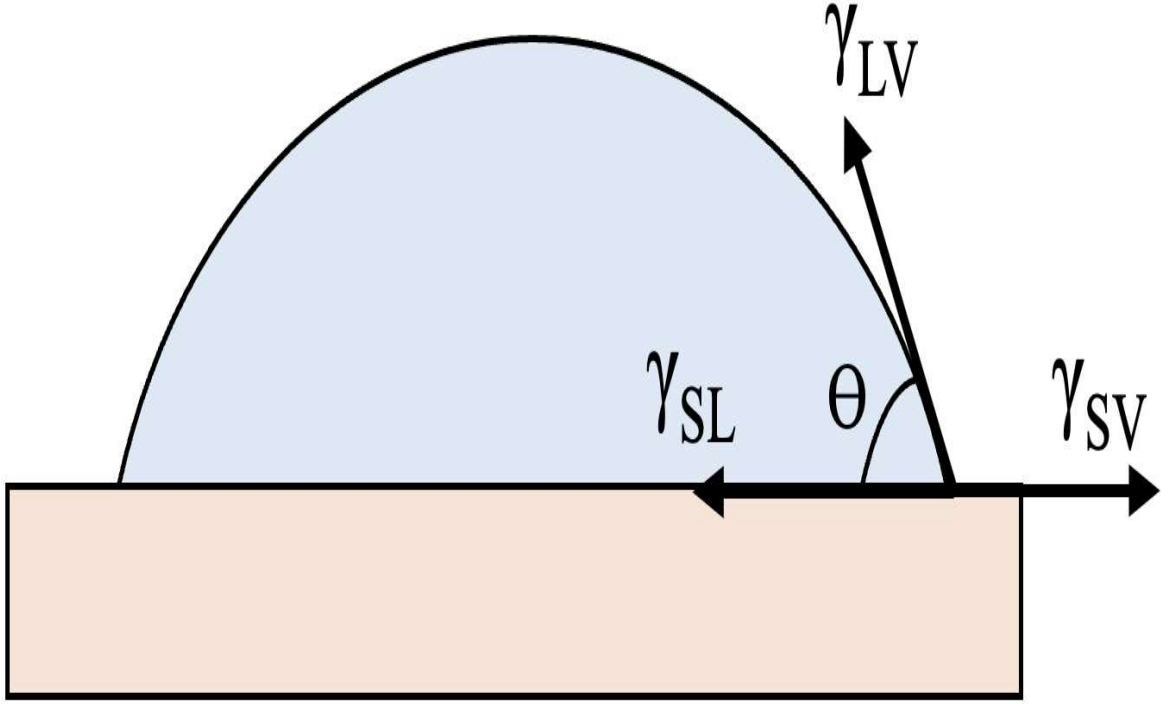
$$P_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} > 0 \quad (1.1)$$

Düzgün olmayan pürüzlü bir yüzeyde, su damlalarının üç arayüzün karşılaştırmalı alanlarını değiştirerek ve hacmi sabit tutarak yüzey serbest enerjisini azaltmak amacıyla küresel olmayan şekillere dönüşmesi beklenir (McHale ve ark., 1997). Su damlasının boyutu, yerçekimi kuvvetinin ne ölçüde etkili bir parametre olduğunu belirler. Genel olarak, pürüzsüz bir yüzey üzerindeki küçük bir su damlası küre şeklinde kalmaya çalışırken, nispeten daha büyük bir su damlası yerçekimi kuvveti nedeniyle yüzeyde yayılma eğilimi gösterir. Su damlası, yüzey üzerinde tamamen yayılmadığında ve yarı ıslak bir şekilde dengede kaldığında, su damlasının kenarlarında bir denge temas açısı (θ_e) oluşur. Şekil 1.1'de katı, sıvı ve buhar fazlarının bir arada bulunduğu sistemde, katı bir yüzey üzerindeki su damlasının kenarında oluşan θ_e 'nin şematik çizimi gösterilmektedir.

Denge temas açısı (θ_e), Denklem 1.2'de gösterildiği gibi katı-sıvı, sıvı-buhar ve katı-buhar olmak üzere üç fazın bir araya geldiği noktada sıvı-buhar arayüzüne teğet

olarak tanımlanan bir açıdır. θ_e , genellikle sıvı damlacığının boyutuna bağlı değildir ve Young denklemi kullanılarak tanımlanabilir (Shirtcliffe ve ark., 2010b).

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.2)$$



Şekil 1.1. Katı, sıvı ve buhar fazlarının bir arada bulunduğu sistemde, katı bir yüzey üzerindeki su damlasının kenarında oluşan denge temas açısının şematik çizimi

Sıvı damlaları katı bir yüzeye düştüğünde ve yüzeyde anında düz bir sıvı tabakasına dönüşerek yayıldığında, $S=0$ olacak şekilde yayılma gücü sergiler. Bu durum, $\theta_e = 0^\circ$ denge temas açısına karşılık gelir ve böyle bir yüzey ideal hidrofilik yüzeyolarak tanımlanır. Buna karşın, sıvı damlası katı yüzeye düştüğünde küresel formunu koruyarak yüzeyde yayılmadan kaldığında, $\theta_e = 180^\circ$ temas açısı oluşur ve bu durum ideal hidrofobik yüzey olarak kabul edilir.

Young denklemi, yüzeyin hidrofilik mi yoksa hidrofobik mi olduğunu belirlemek için oldukça kullanışlıdır. Eğer, γ_{SV} , γ_{SL} 'den küçükse sıvı damlacık temas açısı 90° 'den küçük olur ve yüzey hidrofilik olarak tanımlanır. γ_{SV} , γ_{SL} 'den büyükse sıvı damlacık temas açısı 90° 'den büyük olur ve yüzey hidrofobik özellik gösterir (Gao ve McCarthy, 2008). γ_{SV}, γ_{SL} 'ye eşit olduğunda ise temas açısı 90° 'ye eşit olup hidrofilik ve hidrofobik yüzey arasındaki sınırı oluşturur. Temas açısı 150° ile 180° arasında ise

yüzey süperhidrofobik olarak kabul edilir. Yüzey modifikasyonu yöntemleri ile hidrofobik bir yüzeyin, süperhidrofobik hale getirilmesi mümkündür. Yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıyla belirli koşullar altında temas açısında 180° 'ye kadar artış elde edilebilir. Benzer şekilde, temas açısı 0° 'ye kadar düşürülebilir; ancak her iki durumda yalnızca yüzey kimyası dikkate alındığında mümkün değildir, çünkü temas açısını belirleyen faktörler arasında yüzey morfolojisi de önemli bir rol oynar.

Yüzey serbest enerjisi, bir yüzeyin veya arayüzeyin temel fizikokimyasal parametrelerinden biridir. Genel olarak, kimyasal bağlar moleküller arasında oluşur ve bu bağları kırmak için belirli bir enerji gereklidir. Özellikle yüzeyde bulunan ve kimyasal bağlara tam olarak dahil olmayan moleküller, iç kısımdaki bağlı moleküllere kıyasla daha yüksek potansiyel enerjiye sahiptir. Bu yüksek enerjili moleküller, yüzey serbest enerjisinin oluşmasını sağlar. Yüzey serbest enerjisi, yüzeydeki atom veya moleküllerin faz içerisindeki denge durumundan farklı enerji seviyelerine sahip olmasından kaynaklanır. Genellikle enerji/birim alan (J/m^2) cinsinden ifade edilir (Nosonovsky ve Bhushan, 2008).

Yüzey gerilimi, bir sıvının yüzey alanını 1 cm^2 artırmak için birim uzunluğa uygulanması gereken kuvvet olarak tanımlanır. Serbest yüzey ise, bir akışkanın yüzeyinde normal gerilmenin sabit, kayma gerilmesinin ise sıfır olduğu bölgeyi ifade eder. İki ayrı homojen akışkanın temas sınırı bu duruma örnek olarak verilebilir.

Yüzey serbest enerjisi, yüzey alanını 1 cm^2 artırmak için gerekli olan iş olarak tanımlanır ve genellikle kuvvet/birim uzunluk (N/m) veya enerji/birim alan (J/m^2) birimleriyle ifade edilir (Shirtcliffe ve ark., 2010a). Küçük bir sıvı damlası, yüzey serbest enerjisini en aza indirmek için küresel bir şekil alır. Küresel form, sıvı damlasının en kararlı hali olup minimum yüzey serbest enerjisiyle ilişkilidir. Ancak, doğada su damlalarının çoğu tam olarak küresel değildir, çünkü yerçekimi kuvveti, özellikle katı bir yüzeyle temas ettiğinde, damlanın şeklini bozar. Küçük damlalar için yüzey gerilimi baskınken, büyük damlalar için yerçekimi etkisi daha belirgindir.

Termodinamik olarak, yüzey serbest enerjisi, yüzey gerilim kuvveti, yüzey enerji yoğunluğu, yüzey gerilimi gibi tüm terimler farklıdır (Kumikov ve Khokonov, 1983; Orowan, 1997). Ancak, süperhidrofobik yüzeylerin incelenmesinde, özellikle termodinamik dengede, yani sabit sıcaklık ve basınç koşullarında tüm bu terimler birbirine oldukça yakın değerlere sahip olabilir (Ip ve Toguri, 1994). İdeal bir durumda, adsorpsiyon ara yüzeylerde neredeyse ihmal edilebilir (veya sıfır) olduğunda, yüzey gerilimi yüzey serbest enerjisi birbirine eşit kabul edilebilir. Genellikle kuru yüzeyler,

ıslak yüzeylere kıyasla daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Süperhidrofobik yüzeyler, düşük yüzey enerjileri nedeniyle su damlalarının küresel formda kalmasını sağlar ve böylece tercih edilen sıvı-hava arayüzü korunur. Ayrıca, bir yüzeyin pürüzlülüğü yüzey enerjisini azaltarak temas açısını değiştirebilir. Böylece, bir su damlası pürüzlü bir yüzeyde daha yüksek bir temas açısı sergilerken, pürüzsüz bir yüzeyde daha düşük bir temas açısı sergileyebilmektedir (Blossey, 2003).

1.2. Hidrofobik Doğal Yüzeyler

Hidrofobikliği yansıtan su iticilik özelliğine sahip birçok biyolojik yapı, bitkilerden böceklerle ve memelilere kadar doğada geniş bir yelpazede bulunmaktadır. Söz konusu canlı yüzeyleri, suyu yüzeylerinden uzaklaştırma, ıslanmaktan kaçınma ve kendini temizleme gibi işlevsel özellikleriyle dikkat çekmektedir. Örneğin lotus yaprakları, balık pulları, salyangoz kabukları gibi canlı yüzeyleri, karmaşık yüzey morfolojileri sayesinde su damlalarını kolayca yüzeylerinden uzaklaştırır. Bu doğal mekanizmalar, biyomimetik hidrofobik yüzeylerin geliştirilmesi için ilham kaynağı olmuştur. Söz konusu hidrofobik özellikler, yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisi arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle biyomimetik yaklaşım, yüzey mühendisliğinde önemli bir araştırma alanı olarak kabul görmektedir. Örneğin, ıslanmayı ve kir tutmayı önleyen bu tür yüzeyler, yalnızca çevresel dayanıklılığı artırmakla kalmaz, aynı zamanda temizlik maliyetlerini düşürerek kimyasal temizlik malzemelerine olan ihtiyacı da azaltır. Bu nedenle, hidrofobik yüzeylerin tasarımı ve uygulanması, birçok alanda hem akademik araştırmacıların hem de sanayi temsilcilerinin ilgisini çekmektedir. Özellikle pencere kaplamaları, güneş panelleri, tekstil ürünleri ve elektronik cihazlar gibi çeşitli alanlarda kullanılan bu yüzeyler, dayanıklılık ve işlevsellik açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Akademik çalışmalar, hidrofobik yüzeylerin daha sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemlerle üretilmesine odaklanırken, endüstriyel uygulamalar ise bu süreçlerin ölçeklenebilirliğini artırmayı hedeflemektedir. Bu bölümde, hidrofobik özelliklere sahip bazı canlılardan örnekler sunulmuştur. Doğadaki hidrofobik yüzeylerin flor içermemesi, PEHA ince filminin hidrofobik ince film üretiminde bu tez kapsamında çalışılması konusunda ilham kaynağı olmuştur.

1.2.1. Muz yaprağı

Araştırmacılar, muz yapraklarının hidrofobik yapısını çeşitli bağlamlarda incelemiş ve değerlendirmiştir. Yanagida ve arkadaşları, muz yapraklarından elde edilen balmumunun özelliklerini araştırmış ve üç farklı muz türünden balmumu izole etmişlerdir: (i) *Musa chilicarpa* (kuru ağırlık başına %1.41), (ii) *Musa acuminata* (kuru ağırlık başına %1.05) ve (iii) *Musa liukuensis* (kuru ağırlık başına %0.58) (Yanagida ve ark., 2003). Yaprak yüzeyinden balmumu ekstraksiyonu, organik çözücüler kullanılarak geri akış yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve balmumlarının renk özellikleri ile erime noktaları, ince tabaka kromatografisi ve gaz-sıvı kromatografisi yöntemleriyle analiz edilerek karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, doğal balmumları arasında en yüksek hafiflik derecesinin muz balmumunda olduğunu göstermiştir. Ticari olarak da kullanılan muz balmumu, endüstriyel malzemelerde önemli avantajlar sunmaktadır. Ghazali ve arkadaşları, muz yapraklarının biyolojik olarak yapışkan yağlayıcı özelliklerini inceleyerek, yüksek sıcaklıklarda temizlik uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırmıştır (Ghazali ve ark., 2016). Bu amaçla, demir partikülleriyle kirletilmiş polietilen filmler üzerinde farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, muz yapraklarının mikro yapıları ile kirli polietilen yüzeyi arasında güçlü bir yapışma kuvveti gözlemlenmiştir. Muz yapraklarının mikro yapılarının gözenekler ve hava ceplerinden oluştuğu; sıcaklık ve yük artışıyla gözenek boyutlarında meydana gelen değişimlerin, daha güçlü bir yapışma etkisine neden olduğu belirlenmiştir. Geleneksel demir plaka temizleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında, artan yük ve sıcaklık koşullarında muz yaprağı yüzey balmumunun biyomimetik uygulamalar açısından etkili olduğu ortaya konmuş ve daha verimli bir temizlik mekanizması geliştirilmiştir.

Hassan ve arkadaşları ise *Musa acuminata* Colla türü muz yaprağının ısı ve yüke maruz kaldığındaki yüzey özelliklerini detaylı bir şekilde incelemiştir. Yaprığın su ile temas açısı, yapışma kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey morfolojisi arasındaki ilişki analiz edilerek, bu parametrelerin farklı sıcaklık ve yük koşullarında nasıl değiştiği ortaya konmuştur (Hassan ve ark., 2017; abu hassan ve ark., 2019). Araştırma sonuçlarına göre, yüzey pürüzlülüğü artan yük ve sıcaklık ile birlikte yükselirken, temas açısı bu faktörlerden belirgin şekilde etkilenmemiştir. Bu nedenle, süperhidrofobik yüzeylerin incelenmesi sırasında, yüzey hidrofobikliğin sıcaklık ve yük bağımlılığı dikkate alınmalıdır. Ayrıca, iki farklı muz yaprağının kendi kendini temizleme ve

hidrofobik davranışları, yapraklardan elde edilen balmumunun kloroform içinde ekstrakt edilmesiyle araştırılmıştır (abu hassan ve ark., 2017). Her iki yaprağın balmumu morfolojisi, erime noktası ve temas açısı ölçümleri ile analiz edilerek, biyomimetik uygulamalar açısından potansiyel bir kullanım alanı sunduğu gösterilmiştir.

1.2.2. Taro yaprağı

Burton ve Bhushan, taro yaprağı yüzeyindeki mikro yumrular ile balmumunun hidrofobiklik üzerindeki etkilerini anlamak amacıyla, yaprağın balmumlu ve balmumsuz yapışma ve sürtünme gibi yüzey özelliklerini incelemiştir. İlgili araştırmada, temas açısının hidrofobik yapraklardaki pürüzlülük faktörünü ve düz yüzeylerdeki temas açısını belirlemede, yüzey pürüzlülüğünün bir fonksiyonu olarak davranış gösterdiğini ifade eden bir model geliştirmişlerdir. Sonuçlar, taro yaprağının hidrofobik yapısını korumada hem balmumunun hem de mikro yumruların temel öneme sahip olduğunu göstermiştir (Burton ve Bhushan, 2006).

Ma ve arkadaşları, taro yaprağının kirlenme önleyici özelliklerini araştırmıştır. Taro yaprağının yüzey topografyasının partikül ve bakterilerin su altında yapışma üzerindeki etkisini incelemiş ve nano boyutlu yüzeyler arasında hava tutulmasının bakteriyel yapışmayı engellediğini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, biyolojik kirlenme kontrolü sağlayabilecek, su altı uygulamalarına yönelik optimize edilmiş bir nanoyapı yüzeyi geliştirilmiştir (Ma ve ark., 2011).

Kumar ve Bhardwaj, taro yaprağından esinlenerek biyomimetik yüzeyler üretmek ve petek benzeri yapıların boyutlarına ilişkin teorik modeller geliştirmek için aşağıdan yukarıya bir yaklaşım benimsemiştir. Bu çalışmada, yaprak yüzeyindeki mikro ve nano yapıların su damlacığının ıslanabilirliği üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Ayrıca, birinci dereceden bir model kullanılarak mikropillar ve bal peteği benzeri yapılar arasındaki temel farklar açıklanmıştır (Kumar ve Bhardwaj, 2020).

Negra ve arkadaşları, taro yapraklarını kullanarak elektrik enerjisi hasadına yönelik bir araştırma gerçekleştirmiştir. Su damlacıklarının taro yaprağı yüzeyinden geçişi, doğal malzemenin hidrofobiklik açısından avantajlarını ortaya koymuştur. Süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında, su damlacığı ile taro yaprağı yüzeyi arasındaki yüksek temas açısının önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir. Elektrik

enerjisi üretiminde ise yüzeyin hidrofobik özellikleri ile yüzey eğiminin kritik bir rol oynadığı tespit edilmiştir (Negara ve ark., 2019).

1.2.3. Pirinç yaprağı

Kurokawa ve arkadaşları, yapraklı pirinç mutantlarının suya batırılması hipotezini test ederek, yaprakların su altında gaz filmleri tutarak hidrofobikliklerini nasıl koruduğunu araştırmıştır. Çalışmada, gaz filmi oluşumu ve kalınlığına ilişkin veriler ile su altındaki net fotosentez ölçümleri, drp7 mutan ve yabani tip pirinç varyantları için karşılaştırılmıştır (Kurokawa ve ark., 2018). Elde edilen sonuçlar, kinmaze yaprağının gaz filmini oldukça iyi koruduğunu ve su altında kalma süresi artsa bile net fotosentezi sürdürebildiğini göstermiştir. Buna karşın, drp7 mutanında bu özellikler zayıf bulunmuştur. Araştırma, gaz filmi tutma özelliğiyle ilişkili genlerin pirinç yapraklarının yüzey hidrofobikliği üzerinde etkili olduğunu ve mum bileşimi ile birlikte, pirinç yapraklarının su altında hayatta kalma yeteneğini ve çeltik tarlası koşullarında su baskınına toleransını artırmada kritik bir rol oynadığını ortaya koymuştur.

Zhu ve arkadaşları, pirinç yaprağının ıslanma davranışının yüzey aktif madde konsantrasyonu ve büyüme süreci ile nasıl değiştiğini incelemiştir. Araştırmada, pirinç yaprağı yüzeyinde biriken çeşitli sulu çözeltilerinin denge durumları analiz edilmiştir (Zhu ve ark., 2018). Statik ve dinamik olmak üzere iki tür ıslanma süreci ölçülmüş ve artan yüzey aktif madde konsantrasyonunun sulu çözeltinin ıslanma davranışını iyileştirdiği belirlenmiştir. Rius-Ayra ve arkadaşları, pirinç yaprağının sahip olduğu yüksek su temas açısını ve dayanıklılığını taklit eden süperhidrofobik bir tabaka oluşturmayı hedeflemiştir. Bu amaçla, pirinç yaprağını model alan alümina kullanılarak hibrit bir kompozit kaplama geliştirilmiştir (Rius-Ayra ve ark., 2019). Taklit edilen pirinç yaprağı yüzeylerinin mikro akışkan sistemler, biyomimetik fonksiyonel yüzeyler ve diğer çeşitli uygulamalar için potansiyel sunduğu belirtilmiştir.

Yao ve arkadaşları, pirinç yaprağına benzer yüzeyler üretmek amacıyla iki aşamalı bir transkripsiyon yöntemi geliştirmiştir (Yao ve ark., 2012). Bu yöntem, pirinç yaprağının mikro ve nano yapılarını yeniden üreterek anizotropik kayma özellikleri sergileyen hidrofobik yüzeylerin büyük ölçekli üretimini sağlamıştır. Ayrıca, bu yöntem, karmaşıklıkları ve pahalı ekipman gereksinimini azaltarak hidrofobik yüzeylerin üretiminde önemli bir avantaj sunmuştur.

1.2.4. Kana yaprağı

Yang ve arkadaşları, farklı kana yaprağı türlerinin süperhidrofobik özelliklerini sistematik olarak inceleyerek, yaprak yüzeyinin mikroyapı morfolojisinin bu özellikler üzerindeki etkisini araştırmıştır (Yang ve ark., 2013). Çalışmada, teorik bir model kullanılarak yaprak yüzeyinin ıslanma davranışı ile yüzey mikroyapıları arasındaki ilişki ortaya konulmuştur. Deneysel sonuçlara dayanarak, kana yaprağında gözlemlenen farklı hidrofobiklik türleri detaylandırılmıştır.

Liu ve arkadaşları, kana yaprağının süperhidrofobikliği ile yaprağın kimyasal bileşimi, temas süresi ve yüzey yapılarını incelemiştir. Çalışmada, yüzey tasarımı için bir simülasyonu kullanılmış ve bu simülasyon sonuçları, akışkan hacmi yöntemi ile değerlendirilmiştir. Yaprağın süperhidrofobikliğini etkileyen yüzey özelliklerini anlamak amacıyla, yaprak yüzeyindeki su damlacığının sıçrama hareketi ve bu süreçteki büzülme-genişleme davranışı modellenmiştir. Simüle edilen yüzeylerde, temas süresi ve temas açısı değerleri test edilerek, yüzey çıkıntıları arasındaki aralığın değiştirilmesiyle süperhidrofobiklik seviyesinin ayarlanabileceği gösterilmiştir (Liu ve ark., 2017).

Yang ve arkadaşları, polivinil bütiral/SiO₂ yüklü kül kerestesinin yüzey kaplamasında kana yaprağı mikro/nano yapılarını biyobenzetimle taklit etmeyi denemiştir. Bu amaçla, polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılarak kana yaprağı mikro/nano yapıları çoğaltılmış ve negatif hiyerarşik mikro-nano yapılar geliştirilmiştir. İşlem, ana şablon olarak kana yaprağını kullanarak nano-imprint litografi ile gerçekleştirilmiştir (Yang ve ark., 2020). Elde edilen yapı, ahşap yüzeyleri suya karşı korumak için hidrofobik bir kaplama olarak uygulanmıştır. Benzer şekilde, kana yaprağı, yüksek en-boy oranına sahip yapıların daha büyük ölçeklerde üretimi için bir şablon olarak kullanılmış ve süperhidrofobiklik gerektiren uygulamalarda başarılı sonuçlar sunmuştur (Mattaparthi ve Sharma, 2014).

1.2.5. Doğal kauçuk

Organik bileşik polimerlerinden oluşan doğal kauçuk, hidrofobik uygulamalarla ilişkili geniş bir uygulama alanına sahiptir. Mohamad ve arkadaşları, kitosan-üre gübresinde epoksitlenmiş doğal kauçuğun (ENR) hidrofobiklik özelliklerine katkısını incelemiştir (Mohamad ve ark., 2015). Söz konusu araştırma, kitosan ve ENR

karışımının biyolojik olarak parçalanabilirlik ve polarite avantajlarına sahip bir bağlayıcı madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Nascimento ve arkadaşları, doğal kauçuk membranların modifikasyonu için kalsiyum fosfat partiküllerinin eklenmesi üzerine deneysel bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmada, doğal kauçuk ile simüle edilmiş vücut sıvısı arasındaki etkileşimler 30 günlük bir süreçte incelenmiştir. Bu sürenin sonunda, kan lekesi halkasının kimyasal fazları karakterize edilmiştir (Nascimento ve ark., 2018). Araştırma, doğal kauçuğun ıslanabilirlik özelliklerini ve ara yüzey davranışlarını inceleyerek, biyomalzeme olarak kullanım potansiyelini ortaya koymuştur. Sonuçlar, doğal kauçuğun yüksek hidrofobikliği ve artan kan yüzeyi gerilimi nedeniyle, düşük hücre veya protein yapışması gerektiren uygulamalar için potansiyeli yüksek bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Kato ve arkadaşları, silika dolgu maddeleri içeren hidrofobik çapraz bağlı doğal kauçuğun optik özelliklerini araştırmıştır (Kato ve ark., 2014). Araştırma, doğal kauçuğun kağıt üzerinde su ve yağ geçirmez kaplama malzemesi olarak kullanılabilecek ekolojik bir bağlayıcı olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, doğal kauçuk kaplı yüzeylerin yapışma eğilimi ve kaolinit ile olan etkileşimleri, Samyn ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Çalışma, kaplama yüzey özellikleri ve işlenme süreçleri üzerindeki etkileriyle ilgili veriler sunarak doğal kauçuk bazlı kaplama malzemelerinin performansını değerlendirmiştir (Samyn ve ark., 2020).

1.2.6. Lotus yaprağı

Lin ve arkadaşları, lotus yaprağından ilham alarak, polistiren (PS) çözeltisinin elektro-spin yöntemiyle silika nanopartikülleri varlığında süperhidrofobik özelliklere sahip lifli matlar üretmeyi başarmışlardır (Lin ve ark., 2011). İlgili çalışmada, lifli matların yüzey hidrofobikliği ile yüzey yapıları arasındaki ilişki detaylı olarak incelenmiştir. Ağırlıkça %14,3 silika nanopartikülleri içeren PS lifli matlar için $157,2^\circ$ su temas açısı ve $2,2^\circ$ su temas açısı histerezisi değerleri elde edilmiştir.

Wang ve arkadaşları, lotus yaprağını şablon olarak kullanarak bir karbon alttaş (ZnO/C) üzerinde ZnO'nun süperhidrofobik kaplamasını üretmiştir (Wang ve ark., 2014). Florosilan ile modifiye edilen malzeme, düşük yapışma özellikleriyle birlikte 162° gibi yüksek bir su ile temas açısı sergilemiştir. Bu değer, orijinal lotus yaprağı ve

karbon alttaştandaha yüksek bulunmuş olup, ayrıca ürün uzun süre ortam havasına maruz kaldığında bile istikrarlı performansını korumuştur.

Hao ve arkadaşları, lotus yaprağını taklit eden bir yüzey tasarımı için hidrotermal ve kimyasal aşındırma yöntemlerini birleştirerek, dikey ZnO çubuklarına dayalı su ve yağ itici bir kaplama sentezlemiştir (Hao ve ark., 2015). Bu işlem sonucunda, düz bir altıgen kristalografik yapıya sahip yüzeyler elde edilmiştir. Zhao ve arkadaşları, altın yüzeyinde lotus yaprağının büyük ölçekli pozitif ve negatif topografisini üretmek için PDMS tabanlı bir yöntem geliştirmiştir (Zhao ve ark., 2010a). Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve 3D temassız optik profilometre ile yapılan analizler, bu basit ve tekrarlanabilir süreçle üretilen biyomimetik mikro/nano yapıların altın yüzeyinin hidrofobik özelliklerini artırdığını göstermiştir. Lotus yaprağına benzer yüzeylerin geniş uygulama potansiyeli, onları süperhidrofobiklik gerektiren çeşitli alanlar için cazip hale getirmektedir.

1.2.7. Salyangoz kabuğu

Yüzeyin düzensiz yapısı ve kimyasal heterojenliği, salyangoz kabuklarına benzersiz ıslanabilirlik özellikleri kazandırmaktadır. Kabuk yüzeyindeki çizgilerin üst kısımlarında, yaklaşık 0,5 mm aralıklarla düzenlenmiş protein tabakasından oluşan oluklar bulunmaktadır. Ayrıca, bu çizgi olukları arasında yüzeye çift ölçekli bir pürüzlülük kazandıran 10 µm aralıklı mikro oluklar yer almaktadır. Pürüzlülüğü 10, 100 ve 500 µm arasında değişen kabuk yüzeylerine sahiptir (Yamagishi ve ark., 2020). Bu yapısal özellikler, salyangoz kabuklarının yaklaşık 80° su temas açısına sahip olmasını sağlar (Sethi ve Manik, 2018). Salyangoz kabuklarının bu dikkat çekici yüzey özellikleri, sıhhi tesisat armatürleri, mutfak gereçleri ve seramik karolar gibi birçok alanda ilham kaynağı olmuştur.

1.2.8. Balık pulu

Balıkların yüzeyi, dikkat çekici bir şekilde kirli sularda bile kendi kendini temizleyebilme yeteneğine sahiptir. Liu ve arkadaşları, balık pullarının yapısını incelediklerinde, radyal yönde 4-5 mm çapında pullar ile 100-300 µm uzunluğunda ve 30-40 µm çapında hizalanmış papillalar tespit etmiştir (Liu ve ark., 2009). Bu yapıyı taklit etmek amacıyla, balık pullarındaki mukusa benzer özellikler sergileyen

poliakrilamid hidrojel kullanılmıştır. Sonuç olarak, balık pullarından ilham alınarak geliştirilen yüzeyde 162,8° su temas açısı elde edilmiştir.

1.2.9. *Salvinia* yaprağı

Salvinia, su altında uzun süre boyunca bir hava tabakasını hapsederek ıslanmayı ve suya batmayı önleyen yüzen bir bitkidir. *Salvinia Molesta* bitkisinin yüzeyi, uçları birleşerek “yumurta çırpıcı” şeklinde bir yapı oluşturan karmaşık tüylerden oluşan yoğun bir kaplama ile kaplıdır (Xiang ve ark., 2020). Bu terminal hücreler dışında, yaprağın tamamı nano mum kristalleriyle kaplıdır. Tüylü yüzeyi sayesinde, bitki üzerinde küresel şekilde su damlacıkları oluşturarak süperhidrofobik özellik sergilemektedir. Ancak, yüzeyin büyük bir kısmı süperhidrofobik olmasına rağmen, terminal hücreler ıslanabilir ve damlacığın menisküs şekli, bu hücrelerin hidrofilik olduğunu göstermektedir. Hidrofobik tüyler suyu geri iterken, hidrofilik terminal hücreler temasın kopmasını engellemektedir. Bu özel yapı, bitkinin su yüzeyinde kalmasını sağlarken, sudan çıkarıldığında tamamen kuru kalmasına ve hava tabakasını uzun süre korumasına olanak tanır.

1.3. Hidrofobik Kaplamalarda Üretim Teknikleri

1.3.1. Elektrokimyasal biriktirme

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, yüzey özelliklerinin büyüme kinetiği üzerinde hassas kontrol sağlaması ve büyük boyutlu yüzeylerde farklı morfolojilerin üretimine olanak tanınması nedeniyle öne çıkmaktadır. Bu yöntem, kolay uygulanabilirliği, hızı ve yüksek tekrarlanabilirliği ile avantaj sunarken; tüpler, iğneler, dendritler, lifler ve tabakalar gibi çeşitli morfolojik yapıların oluşturulmasında da etkili bir teknik olarak kullanılmaktadır (Barati Darband ve ark., 2020). Ancak, bu tür yöntemlerin bazı sınırlamaları bulunmaktadır. Örneğin, kullanılan metaller nedeniyle şeffaf süperhidrofobik kaplamaların üretimi zorlaşmakta ve bu yöntemler genellikle metallerin veya alaşımların korozyon direncini artırmak için tercih edilmektedir.

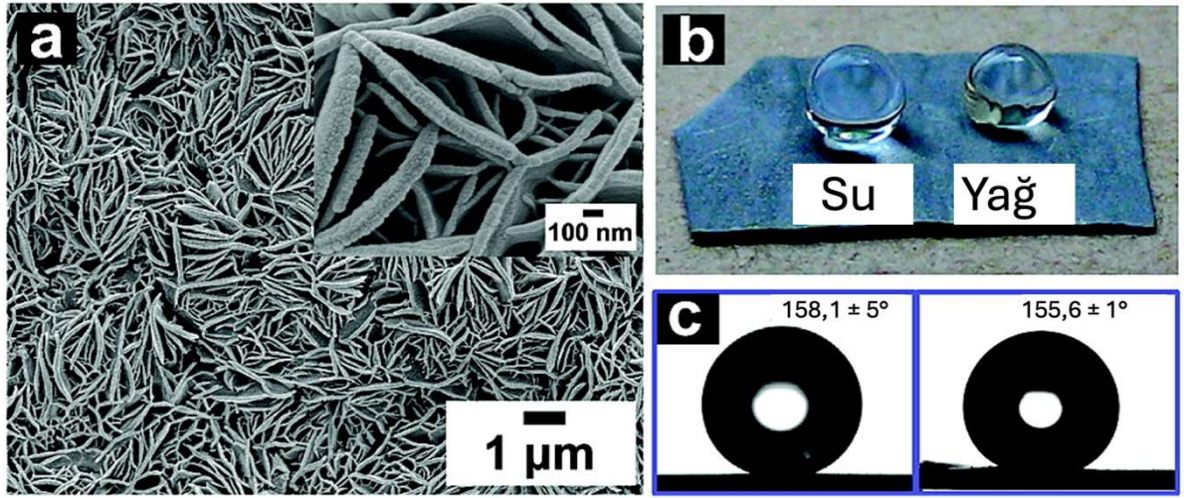
Zhang ve arkadaşları, alüminyum metal alttaş üzerinde korozyona dayanıklı süperhidrofobik kaplama oluşturmak için tek adımlı bir elektrodpozisyon yöntemi kullanıldığını rapor etmiştir (Zhang ve ark., 2016). Bu işlemde seryum nitrat,

hekzahidrat ve hekzadekanoik asit içeren etanol çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrodepozisyon sırasında, elektro-parlatılmış alüminyum alttaşa uygulanan DC voltaj, elektrolit çözeltisindeki hekzadekanoik asit moleküllerini seryum hekzadekanoat ve hidrojen iyonlarına (H^+) dönüştürmüştür. H^+ iyonlarının konsantrasyonu arttıkça, bir kısmı elektron kazanarak H_2 gazına dönüşmüştür. Bu gazın oluşumu, elektrolitin karışmasını sağlayarak katot çevresinde parçacık büyümesine olanak sağlamıştır. Sonuç olarak, bu elektrodepozisyon işlemiyle süperhidrofobik özelliklere sahip alüminyum alttaş elde edilmiştir.

He ve arkadaşları, metanol elektroliti ve hidroflorik asit karışımı kullanarak geniş yüzeylerde farklı ZnO nanoyapılarının üretimi için elektrokimyasal anodizasyon yöntemini tanımlamışlardır (He ve ark., 2010). Yapılan deneylerde, ZnO nanoçiçekler, nanonoktalar ve nanoteller gibi çeşitli nanoyapılar, bir saat içinde başarıyla sentezlenmiştir. Üretilen nanoyapılar, reaksiyon süreleri ve elektrolit konsantrasyonu üzerinde kontrol sağlanarak şekillendirilmiştir. Ayrıca, yüzeye uygulanan elektrik alanın, yüzey ıslanabilirliğinde değişikliklere yol açtığı ve bu değişikliklerin yüzeydeki kusurlu bölgelerin oluşmasından kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Elde edilen nanoyapıların morfolojisi, reaksiyon süresi ve elektrolit konsantrasyonukontrol edilerek şekillendirilmiştir. Ayrıca, yüzeye uygulanan elektrik alanın, yüzey ıslanabilirliği üzerinde değişikliklere yol açtığı ve bu değişikliklerin yüzeyde kusurlu bölgelerin oluşmasıyla ilişkili olduğu gözlemlenmiştir.

Meng ve arkadaşları, su ve yağa karşı yüksek iticilik gösteren süperhidrofobik yüzeyler geliştirmeyi başarmışlardır (Meng ve ark., 2008). Çalışmalarında alüminyum, demir, çinko ve nikel gibi metallerin yanı sıra pirinç ve çinko-demir alaşımlarını kullanmışlardır. Elektrokimyasal işlemler, perfloro-karboksilik asit çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu süreç sonucunda alttaşlar üzerinde pürüzlü yüzey dokuları oluşturulmuştur. Süperhidrofobik yüzeylerin pürüzlülük seviyeleri, perfloro-karboksilik asit çözeltilerinin konsantrasyonu, moleküler zincir uzunluğu ve reaksiyon süresi optimize edilerek kontrol edilmiştir. Bu sayede, yüzeylerin sinerjik morfolojik özellikleri geliştirilerek hem suya hem yağa karşı yüksek iticilik elde edilmiştir. Elektrokimyasal işlemle üretilen süperamfifobik kaplamaların SEM görüntüleri, yüzey boyunca yayılan taç yaprağı benzeri nano tabakaları ortaya koymuştur (Şekil 1.2 a). Bu yapılar, kalınlıkları 30 nm ila birkaç yüz nanometre arasında değişen mikron seviyesinde yükseklik ve uzunluk sergileyen morfolojilere sahiptir. Kaplamaların su ve

yağ damlalarıyla temas açılarının optik görüntüleri (Şekil 1.2 b ve 1.2 c), yüzeylerin su ve yağ iticiliğini doğrulamaktadır.



Şekil 1.2. a) Üretilen taç yaprağı yapısının SEM görüntüsü. b) Kaplama yüzeyleri üzerinde duran su ve yağ damlacıklarının temas açılarının optik görüntüleri. c) Su damlası (sol) ve yağ damlası (sağ) temas açısı ölçümleri (Meng ve ark., 2008)

1.3.2. Elektro-spin ve elektro-püskürtme

Elektro-spin, mikrometre ve/veya nanometre çapında sürekli polimerik lifler/teller üretmek için kullanılan en etkili tekniklerden biridir. Bu yöntem, karakteristik yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeyler geliştirmek amacıyla yaygın olarak tercih edilmektedir (Zhu ve ark., 2006; Tuteja ve ark., 2007). Elektro-spin prosesi, bir nozül aracılığıyla yüklenen polimer çözeltisinin, elektriksel öngerilim yardımıyla telli bir toplama plakasına yönlendirilmesiyle gerçekleşir. Elektro-spin tekniğine benzeyen elektro-püskürtme, daha çok kürecikler ve teller arasında değişen film yapıları üretmek için kullanılan bir yöntemdir (Zheng ve ark., 2006). Genel olarak, elektro-spin sürekli lif oluşumuna odaklanırken, elektro-püskürtme daha çok kürecik bazlı kaplamalar üretmek için tercih edilmektedir. Her iki teknik de düşük maliyetli ve uygulanabilir yöntemler olmalarına rağmen, büyük ölçekli süperhidrofobik kaplama üretiminde bazı sınırlamalara sahiptir. Ancak, şeffaf süperhidrofobik kaplamalar üretmek için elektro-spin yerine elektro-püskürtme yöntemi daha avantajlıdır.

Ding ve arkadaşları, elektro-spin tekniğiyle nanofibröz ZnO bazlı süperhidrofobik yüzeyler geliştirmişlerdir (Ding ve ark., 2008). Bu yüzeyler, poli(vinil

alkol) ve poli(vinilalkol)/çinko asetat çözeltilerinin elektrosprinkasyonu ve ardından uygulanan kalsinasyon işlemiyle hazırlanmıştır. Bu yöntemle lifli çinko oksit süperhidrofobik filmler elde edilmiştir. Filmlerin ıslatma özellikleri, düşük yüzey enerjili floroalkilsilan kaplaması ile daha da geliştirilmiş, başlangıçta temas açısı 0° olan ZnO lifli filmlerin, işlem sonrası temas açısı değeri 165° olarak dönüştürülmüştür.

Burkarter ve arkadaşları, elektro-püskürtme yöntemiyle flor katkılı kalay oksit kaplanmış cam alttaşüzeline politetrafloroetilen (PTFE) bazlı süperhidrofobik kaplamalar geliştirmişlerdir (Burkarter ve ark., 2007). Deneylerde, cam alttaşın 150°C 'ye kadar ısıtılması, kaplamanın sentezinde kullanılan çözücünün hızla buharlaşmasını sağlamış ve kaplama süresi 30 saniye ile 20 dakika arasında değişmiştir. Başlangıçta hidrofilik olan PTFE kaplama, 265°C 'ye ısıtıldığında, yüzeydeki ıslatıcı maddeler tamamen uzaklaştırılmış ve yaklaşık 160° temas açısı ile birlikte 2° kayma açısı elde edilmiştir.

1.3.3. Katmanlı kaplama (Layer-by-layer, LBL) yöntemi

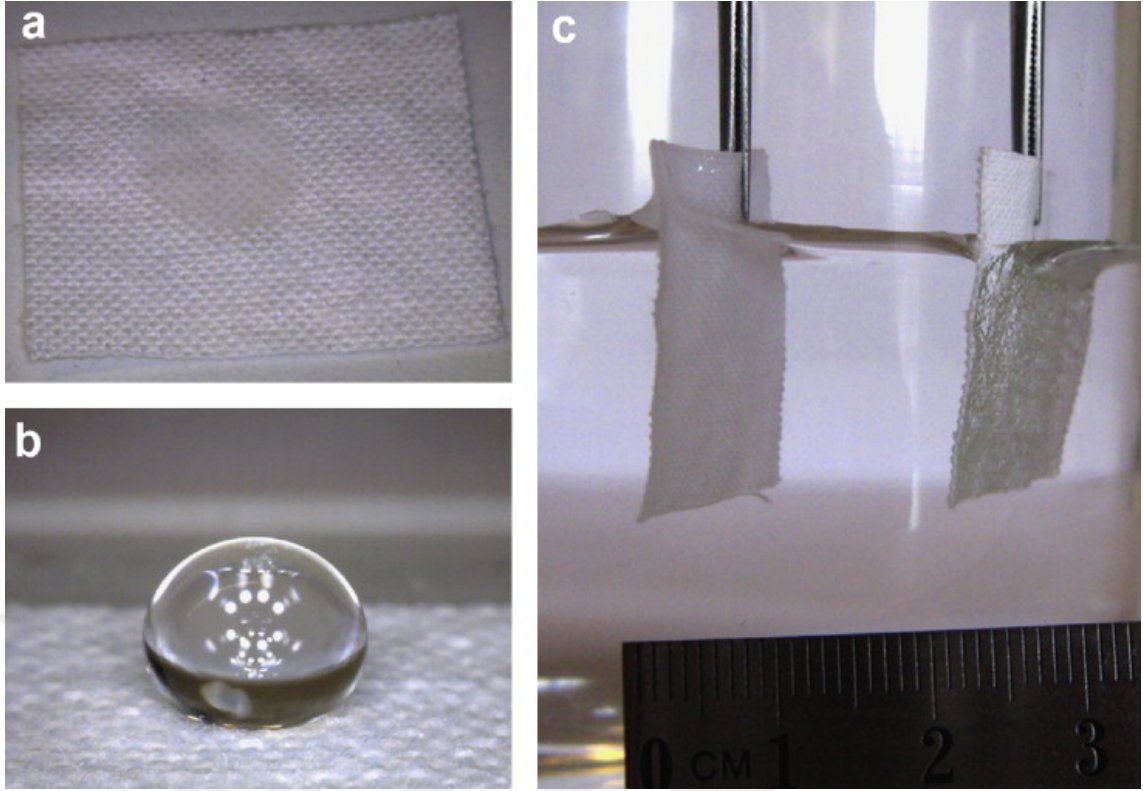
Syed ve arkadaşları, LBL biriktirme tekniğini kullanarak korozyona dayanıklı süperhidrofobik kaplamalar üretmişlerdir (Syed ve ark., 2017). Polianilin-tetrametilsilan ile modifiye edilmiş silika nanopartikülleri bazlı süperhidrofobik kaplama, LBL ve spin kaplama yöntemlerinin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Tek yüzeye sahip numuneler hidrofobik özellik gösterirken, çift yüzeye sahip numuneler hidrofilik özellik sergilemiştir. Maksimum su temas açısı $\pm 2^\circ$ değişimle yaklaşık 153° ve kayma açısı ise 6° olarak tespit edilmiştir. Üretilen kaplamaların korozyon dayanıklılığı, 240 saate kadar kararlı bulunmuştur.

Zao ve arkadaşları, elektrostatik LBL yaklaşımını kullanarak süperhidrofobik pamuklu kumaşlar geliştirmişlerdir. Polielektrolit ve nano boyutlu SiO_2 parçacıklarından oluşan çok katmanlar, pamuklu kumaşlara monte edilmiş ve lifler floroalkilsilan ile işlenmiştir. LBL biriktirme sırasında katman sayısı değiştirilerek kaplanmış kumaşların morfolojik özellikleri geliştirilmiştir. 1-3 katman kullanılarak 150° 'den yüksek bir temas açısı elde edilmiş, ancak bu kumaşlar 45° 'den fazla kayma açısı nedeniyle yapışkan bir davranış sergilemiştir. Buna karşılık, pamuklu kumaşlar üzerindeki 5 katmanlı polielektrolit ve nano boyutlu SiO_2 partikülleri, kayma açısı 10° 'den küçük olan pürüzsüz süperhidrofobik bir karakter göstermiştir.

LBL yöntemi, mikro ve nano ölçekli yapıların yanı sıra süperhidrofobik kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Barati Darband ve ark., 2020). Bu yöntem, yüklü bir malzemenin katı veya yarı katı bir yüzey üzerine adsorbe edilmesiyle ince bir tabaka oluşturulmasını ve ardından zıt yüklü başka bir malzemenin kaplanmasıyla çok katmanlı bir yapı elde edilmesini sağlar. İstenen kalınlığa ulaşmak için bu işlem tekrarlanabilir. Kaplamaların ıslanma özellikleri, yüzey pürüzlülüğünü artıran nano yapıların eklenmesiyle kontrol edilebilir. LBL yönteminin başlıca avantajları arasında, kaplama kalınlığının hassas şekilde kontrol edilebilmesi ve özellikle şeffaf kaplama üretimindeki başarısı öne çıkmaktadır. Ancak, uzun süren işlem süreleri ve yalnızca belirli malzemelerle uygulanabilir olması önemli dezavantajları arasındadır.

Syed ve arkadaşları, LBL biriktirme tekniğini kullanarak korozyona dayanıklı süperhidrofobik kaplamalar geliştirmişlerdir (Syed ve ark., 2017). Çalışmalarında, polianilin-tetrametilsilan ile modifiye edilmiş silika nanopartikülleri kullanılarak, LBL ve spin kaplama yöntemleri birleştirilmiştir. Tek yüzeyli numuneler hidrofobik, çift yüzeyli numuneler ise hidrofilik karakter sergilemiştir. Maksimum su temas açısı $\pm 2^\circ$ değişimle yaklaşık 153° olarak ölçülmüş, kayma açısı ise 6° olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kaplamaların 240 saat boyunca kararlı korozyon dayanımı gösterdiği rapor edilmiştir.

Zhao ve arkadaşları, Şekil 1.3 (a-c)'de gösterildiği üzere, elektrostatik LBL yaklaşımıyla süperhidrofobik pamuklu kumaşlar üretmişlerdir (Zhao ve ark., 2010b).



Şekil 1.3. Su damlacıklarının; a) işlenmemiş pamuklu kumaş, b) çok katmanlı nanopartikül kaplamayla elde edilen süperhidrofobik kumaş ve c) suya batırılmış işlenmemiş (sol) ve süperhidrofobik (sağ) pamuklu kumaşlar üzerindeki optik görüntüleri (Zhao ve ark., 2010b)

Polielektrolit ve nano boyutlu SiO_2 partiküllerinden oluşan çok katmanlı yapılar, pamuk lifleri üzerine biriktirilmiş ve sonrasında floroalkilsilan ile işlenmiştir. LBL yöntemiyle katman sayısı değiştirilerek kumaşların morfolojik özellikleri kontrol edilmiştir. 1-3 katmanlı kaplamalar, 150° 'den yüksek temas açısı göstermiş ancak 45° 'yi aşan kayma açısı nedeniyle yapışkan bir yüzey davranışı sergilemiştir. Buna karşılık, 5 katmanlı polielektrolit/ SiO_2 kaplamaları, kayma açısının 10° 'den düşük olmasıyla pürüzsüz ve stabil süperhidrofobik özellik sergilemiştir.

1.3.4. Islak kimyasal yöntem

Islak kimyasal kaplama, endüstride en basit ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu teknik, geniş ölçekli süperhidrofobik kaplama üretimi için çeşitli malzemelerin kullanımına olanak tanımaktadır. Ancak, yöntemin en büyük dezavantajlarından biri, yüzey işleme sürecinde zararlı aşındırıcı kimyasalların kullanılmasını gerektirmesidir. Qi ve arkadaşları, wafer boyutunda

kimyasal aşındırma destekli süperhidrofobik ve yansıma önleyici silikon bazlı yüzey üretimini rapor etmiştir (Qi ve ark., 2009). Araştırmalarında, bir silikon tabaka üzerinde piramit benzeri düzenli nanoyapılar üretmek için potasyum hidroksit ve gümüş katalitik aşındırma kullanılmıştır. Elde edilen yüzey, florlama işlemi ile süperhidrofobik özellik kazanırken aynı zamanda yansıma önleyici karakteristik sergilemiştir. Ölçümler sonucunda, su damlasının temas açısının 169° , kayma açısının ise 3° 'den düşük olduğu belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada, nikel metal yüzeyinde stabil süperhidrofobik özellikler elde etmek amacıyla monoalkil-fosfonik asit kullanılmıştır (Li ve ark., 2007). Bu yöntemle, çiçek benzeri mikron düzeyinde yüzey yapıları oluşturulmuş ve kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla yüzeyin stabilitesi artırılarak düşük kayma özellikleri sağlanmıştır.

Wang ve arkadaşları, magnezyum metali üzerinde çiçek benzeri morfolojiye sahip süperhidrofobik bir kaplama geliştirmiştir (Wang ve ark., 2010). Kaplamanın sentezinde hidrojen peroksit, sülfürik asit, etanol ve stearik asit kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda, kaplamanın su temas açısının 154° olduğu ve kayma açısının 3° olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, süperhidrofobik yüzeyin sodyum klorür çözeltisine bir saat boyunca daldırılması sonrasında, magnezyum yüzeyine kıyasla yüzey direncinin dört kat arttığı tespit edilmiştir.

Pan ve arkadaşları, bakır tabakasını nitrik asit ve setiltrimetil amonyum bromür ile aşındırarak ve ardından yüzeyi 1H,1H,2H,2H-perflorodesiltrietoksilan ile fonksiyonelleştirerek kararlı süperhidrofobik bir yüzey elde etmiştir (Pan ve ark., 2010). Aşındırma işlemi sonucunda yüzeyde küresel mikro çukurlar oluşmuş ve bu pürüzlü yapı yalnızca suya değil, aynı zamanda korozyif sıvılara karşı da yüksek süperhidrofobiklik göstermiştir.

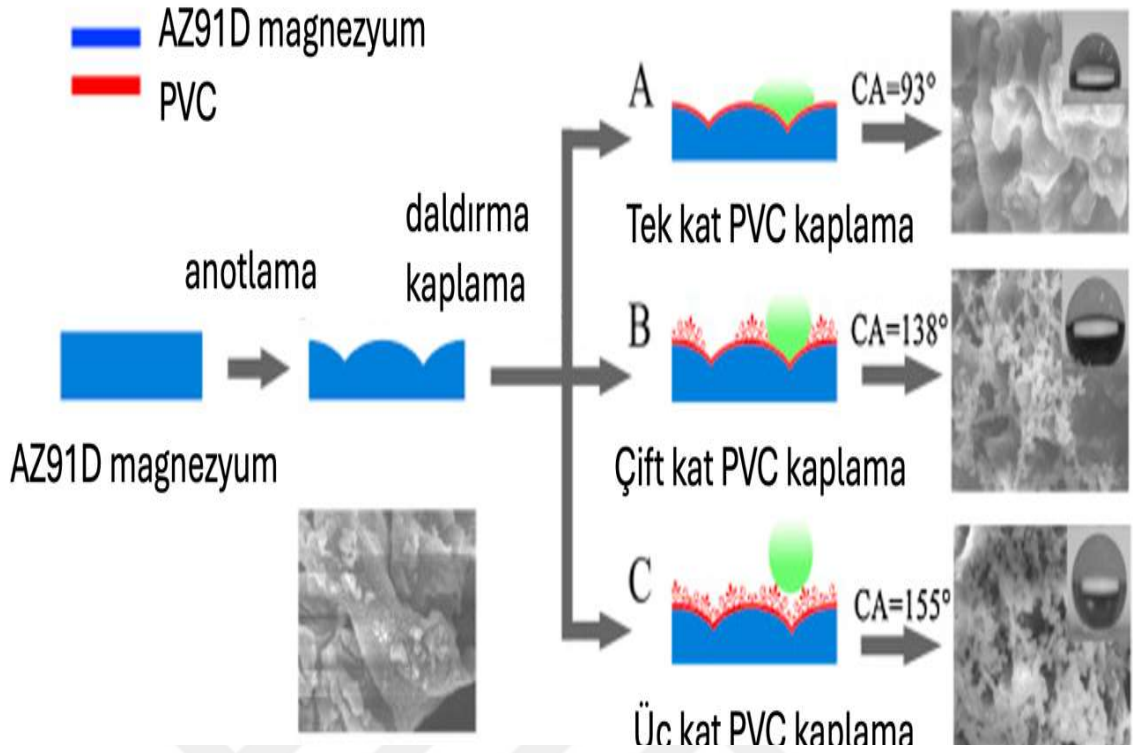
1.3.5. Faz ayırma tekniği

Faz ayırma tekniği, süperhidrofobik mezogözenekli polimer membranların üretimi için kolay uygulanabilir ve ekonomik bir yöntemdir. Ancak, bu teknik yalnızca belirli malzeme türleri için uygun olup, geniş çapta kullanım açısından bazı sınırlamalara sahiptir.

Khoo ve arkadaşları, faz ayırma tekniğini kullanarak farklı şekil, boyut ve morfolojiye sahip nanoyapılar üretmiştir (Khoo ve Tseng, 2008). Metiltriklorosilan ile gerçekleştirilen faz ayırma işlemi sonucunda, silika ve cam alttaşlar üzerinde

nanoyapılar oluşturulmuştur. Çalışmada, nanoyapıların morfolojik özelliklerinin metiltriklorosilan konsantrasyonu, çevresel nem, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametrelere bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Kontrollü reaksiyon koşulları sayesinde süperhidrofobik özelliklere sahip nanolifler ve farklı çaplarda nanoküreler sentezlenmiştir.

Yang ve arkadaşları, magnezyum alaşımı için korozyona dayanıklı süperhidrofobik polivinil klorür (PVC) kaplamalar geliştirmiştir (Yang ve ark., 2016). İlgili çalışmadaki sentez yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Faz ayırma tekniği kullanılarak düşük yüzey enerjili, pürüzlü bir yüzey oluşturulmuş ve kaplamanın yüzeye iyi yapıştığı, aynı zamanda üstün korozyon direnci sergilediği rapor edilmiştir. Ölçümler sonucunda, kaplamanın temas açısının 150°'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. PVC ve tetrahidrofuran çözeltisi karışımındaki etanol oranının değiştirilmesiyle kaplamanın pürüzlülüğü ve süperhidrofobik özellikleri kontrollü bir şekilde ayarlanmıştır. İşlem sonunda, etanol ve tetrahidrofuranın buharlaştırılmasıyla yüzeyde gözenek oluşumu sağlanmış olup, bu gözeneklerin boyutu ve dağılımının yüzeyin hidrofobiklik ve pürüzlülük özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Song ve arkadaşları, 3,6-O-di-tertbutil dimetilsililkitosan polimerinin sentez sürecini ve bu polimeri kullanarak süperhidrofobik kaplamaların üretimini rapor etmiştir (Song ve ark., 2010). Faz ayırma tekniğiyle uygun maliyetli ve dayanıklı süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiştir. Üretilen filmlerin yüzeyinde üç seviyeli düzenlenmiş pürüzlülük oluşturulmuş olup, bu kaplamalar geniş bir pH aralığında mükemmel hidrofobiklik sergilemiştir.



Şekil 1.4. Mg alaşımı üzerinde süperhidrofobik PVC kaplamaların sentezine ilişkin şematik gösterimi
 (Yang ve ark., 2016)

1.3.6. Baskı tekniği

Geleneksel baskı teknikleri, litografi ve şablonlama gibi yöntemlerle birleştirilerek süperhidrofobik yüzeylerin üretimi sağlanabilmektedir. Bu yöntemler, bağımsız olarak veya sentez sürecinin karmaşıklığını azaltmak amacıyla diğer işleme teknikleriyle entegre şekilde kullanılabilir.

Pozzato ve arkadaşları, nano-imprint litografi tekniğini ıslak kimyasal aşındırma yöntemiyle birleştirerek silikon yüzeyler üzerinde süperhidrofobik yapılar sentezlemiştir (Pozzato ve ark., 2006). Çalışmalarında, fotorezist kaplamayı şekillendirmek için camdan yapılmış kalıplar kullanılmıştır. Baskı işleminin ardından, kaplamanın istenmeyen bölgeleri UV ışığına maruz bırakılarak çıkarılmış ve fotorezist üretimi tamamlanmıştır. Daha sonra, sentezlenen desenin SiO_2 tabakasına aktarılması amacıyla korumalı hidroflorik asit ile aşındırma uygulanmış, ardından potasyum hidroksit kullanılarak ıslak kimyasal yöntemle anizotropik aşındırma gerçekleştirilmiştir. Son aşamada, yüzey üzerine hidrofobik oktadesiltri-klorosilan kaplama yapılmıştır. Böylece

süperhidrofobik özellikler kazandırılmıştır. Bu işlemler sonucunda, üretilen yüzeylerde 167° su temas açısı elde edilmiştir.

1.3.7. Litografi tekniği

Litografi, belirli bir desenin veya yapının bir yüzeye aktarılması ve çoğaltılması için kullanılan bir teknik olarak tanımlanabilir. Bu yöntem, hedeflenen yapının yüksek hassasiyetle kopyalanmasını sağlayarak üretim süreçlerinde kritik bir rol oynar. Kullanılan sistemin türüne bağlı olarak, alttaşımalzemesi, güç kaynağı ve işlem yöntemi açısından farklı alt sınıflara ayrılmaktadır. Başlıca litografi teknikleri arasında fotolitografi, yumuşak litografi, X-ışını litografisi, elektron ışını litografisi ve nanolitografi yer almaktadır (Hooda ve ark., 2020). Her bir litografi tekniğinin kendine özgü avantajları ve sınırlamaları bulunmaktadır.

Yang ve arkadaşları, kırmızı gül taç yapraklarından ilham alarak ahşap bir alttaşüzerinde güçlü, hafif ve esnek süperhidrofobik polivinil bütiral/SiO₂ kaplamalar üretmiştir (Yang ve ark., 2019). Bu kaplamalar, nanoimprint litografi ve solvotermal yöntemlerin kombinasyonu ile sentezlenmiştir. Üretilen kaplamalar, yüksek termal kararlılık ve mekanik dayanıklılık sergilemiş olup, yaklaşık 160° su temas açısı ile üstün süperhidrofobik özellikler göstermiştir. Ayrıca, yüksek kaldırma kuvveti performansı sayesinde geniş bir uygulama potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir.

1.3.8. Şablonlama tekniği

Şablonlama tekniği, temel olarak kalıplama üretim tekniğine benzer bir yaklaşım sunar. Bu yöntemde, önceden hazırlanan bir ana şablon kullanılarak kalıplar oluşturulur ve ardından bu kalıplar yardımıyla hedeflenen yüzeyler üretilir. Sürecin tamamlanmasının ardından, şablon yüzeyden uzaklaştırılarak nihai yapı ortaya çıkar. Ekonomik bir yöntem olmasına rağmen, uygulama süreci zaman alıcıdır ve yalnızca belirli malzeme türleri için uygundur.

Chen ve arkadaşları, karbon şablonlama tekniğini kullanarak içi boş SiO₂ küresel partiküllerden oluşan şeffaf bir süperhidrofobik kaplama sentezlemiştir (Chen ve ark., 2012). Üretilen kaplama, yüzey enerjisini düşürmek amacıyla 3-aminopropildietoksümetilsilan ile kimyasal olarak işlenmiştir. Kaplamanın, silika bazlı gözenekli kapsüllerle oluşturulan ahududu benzeri mikro-nanoyapısı, süperhidrofobik

özelliklerin kazanılmasını sağlamıştır. Ayrıca, bu yapının daha ileri düzeyde kalsinasyonu, kaplamanın optik şeffaflığını artırarak uygulama potansiyelini genişletmiştir.

1.3.9. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal teknik, çeşitli metal alttaşlar üzerinde yerinde sentez yoluyla yapısal olmayan özelliklerin geliştirilmesine olanak tanıyan uygun maliyetli, tekrarlanabilir ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu teknik, metal alttaşlar üzerinde nano yapıların büyümesini sağlayarak yüzey pürüzlülüğünü nano ölçekte artırır ve böylece yüzeyde havanın tutulmasına katkıda bulunur.

Yuan ve arkadaşları, hidrotermal yöntem kullanarak akımsız Ni-P kaplı magnezyum alaşımı üzerinde süperhidrofobik bir kaplama sentezlemiş ve kaplamanın kendi kendini temizleme ile korozyon direncini artırmak için stearik aside daldırma işlemi uygulamıştır (Yuan ve ark., 2017). Hidrofilik özellik sergileyen Ni-P kaplı alttaşa hidrotermal işlem sayesinde süperhidrofobik özellikler kazandırılmıştır. Bu yöntemde zaman ve sıcaklık gibi kontrol parametreleri, yüzey morfolojisi ve süperhidrofobiklik üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Hidrotermal işlem sırasında yüksek sıcaklıklarda taç yaprağı benzeri nanofilmler oluşurken, düşük sıcaklıklarda elde edilen nanofilmler limon otu benzeri bir morfolojiye sahip olmuş ve daha zayıf ıslanma özellikleri sergilemiştir. Kontrollü sıcaklık ve süre parametreleri altında yürütülen hidrotermal reaksiyon sonucunda, $155,6^{\circ}$ su temas açısı ve 2° 'lik kayma açısı elde edilmiştir. Ayrıca, bu kaplamalar yüksek düzeyde korozyon direnci sağlayarak yapısal dayanıklılığı artırmıştır.

1.3.10. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, geniş bir morfolojik çeşitliliğe sahip nanoyapıların, yığın nanomalzemelerin ve süperhidrofobik kaplamaların/filmlerin üretimi için kolay uygulanabilir, ticari açıdan uygun ve düşük sıcaklıkta çalışan bir tekniktir. Bu yöntem, birkaç mikron kalınlığında yüksek kaliteli kaplamalar ve filmler oluşturmak için yaygın olarak tercih edilmekte olup, belirli bir ölçüde fiziksel biriktirme tekniklerine benzer özellikler göstermektedir. Ancak, sol-jel yöntemiyle üretilen filmlerin hassas kalınlık kontrolü gerektirmesi ve ısı işlem sonrası çatlama gibi yapısal bozulmalara karşı hassas

olması, bu tekniğin başlıca dezavantajları arasında yer almaktadır. Sol-jel yöntemiyle işlenmiş malzemelerin filmlerini veya kaplamalarını farklı alttaşlara uygulayabilmek için genellikle spreyci kaplama, spin-kaplama ve daldırma kaplama gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Singh ve Singh, sol-jel yöntemi ve ardından daldırma kaplama kullanarak pamuklu kumaşlar üzerinde süperhidrofobik ve fotokatalitik aktif kaplamalar sentezlediklerini bildirmiştir (Singh ve Singh, 2017). Bu çalışmada, kaplamalar yerinde sentezlenen politrietoksivinilsilan ve polidimetilsiloksan ile hazırlanmış, fotokatalitik aktivite elde etmek için ise AgBr bazlı kaplamalar kullanılmıştır. Kaplanmış kumaşlar kendi kendini temizleme, süperhidrofobiklik ve süperoleofiliklik gibi özellikler sergilemiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, kaplanmış kumaşların su temas açısı yaklaşık 154° , kayma açısı 8° ve yağlayıcı temas açısı yaklaşık 0° olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu kumaşlar, yağ-su karışımlarının ayrıştırılmasında yüksek etkinlik göstermiş ve ön filtreleme döngüsüne kadar stabil performans sergilemiştir. Çeşitli asitler, alkaliler ve tuz çözeltilerine karşı direnç göstermeleri, kumaşların çevresel etkilere karşı dayanıklılığını artırmıştır.

Zhang ve arkadaşları sol-jel tekniğini kullanarak organik olarak modifiye edilmiş silikatların filmlerini üretmiştir (Zhang ve ark., 2014). Tetraetilortosilikat ve dimetildietoksisisilanın yoğunlaştırılmasıyla, filmlerde hidrofobik karaktere sahip metil gruplarının yüzeye bağlanması sağlanmış ve ardından farklı silan gruplarıyla işlenerek süperhidrofobik yapı elde edilmiştir. Küçük çaplı nanopartiküllerin varlığı, ışık saçılmasını ihmal edilebilir düzeyde tutarak yansıma önleyici kaplamaların geliştirilmesine olanak tanımıştır. Sonuç olarak, üretilen süperhidrofobik kaplamalar olağanüstü çevresel dayanıklılık göstermiş ve yaklaşık %99,5'lik yüksek optik geçirgenlik sergilemiştir.

1.3.11. PECVD yöntemi

CVD yöntemi, monolitik yapılardan kompozit malzemelere kadar hem organik hem de inorganik ince filmlerin üretimi için yaygın olarak kullanılan çok yönlü bir tekniktir. CVD, yüksek saflıkta ve kontrollü yapıya sahip kaplamaların sentezlenmesine olanak tanıyan, geniş bir uygulama yelpazesine sahip bir yöntemdir. En yaygın kullanılan CVD teknikleri arasında Termal CVD (TCVD), Sıcak Filament CVD

(HFCVD), Foto-Destekli CVD (PACVD), Lazer-Destekli CVD (LCVD), iCVD ve PECVD yer almaktadır.

Polimerik ince film sentezinde farklı CVD teknikleri uygulanabilir. TCVD, öncü gazın ve alttaşın harici bir ısı kaynağı (örneğin fırın veya sıcak plaka) aracılığıyla termal iletim ve radyasyon yoluyla ısıtıldığı en yaygın CVD yöntemlerinden biridir. TCVD'nin bir alt türü olan HFCVD'de ise, lokalize ve kontrollü enerji transferi sağlamak amacıyla alttaş yakınında ısıtılmış bir filament kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2022). Alternatif olarak iCVD yöntemi, gaz fazındaki monomerlerin polimerizasyonunu başlatan serbest radikallerin üretimi için başlatıcı ismi verilen kimyasalların termal ayrışmasını kullanmaktadır. Bu amaçla, tertbütil peroksit gibi başlatıcılar reaktöre beslenerek polimerizasyon süreci başlatılmaktadır (Sevgili ve Karaman, 2019). Termal bazlı CVD süreçlerine ek olarak, radyasyon enerjisinden yararlanan yöntemler de polimer ince film sentezi için kullanılmaktadır. Bunlar arasında daha az yaygın olan LCVD ve PACVD teknikleri bulunmaktadır. LCVD, odaklanmış bir lazer ışınının, alttaşı yerel olarak ısıtarak veya NH_3 ve SiCl_4 gibi gaz fazı öncüllerini ayrıştırarak silikon nitrür filmlerinin kaplanmasında kullanılabilmektedir (Tu ve ark., 2023). Bu teknik, yüksek çözünürlük ve hassasiyet sunmasının yanı sıra, yüksek sıcaklıklara duyarlı alttaşlar için uygun olup ek litografi adımları gerektirmeden desenli film kaplaması ile mikro/nanoyapı üretimini kolaylaştırmaktadır. PACVD, ultraviyole veya görünür ışık kullanarak ultra ince polimetil metakrilat filmlerinin oluşumunu sağlayan kimyasal reaksiyonları başlatmaktadır (Manole ve ark., 2013). Süreç üzerinde hassas kontrol sağlamanın yanı sıra, PACVD'nin daha düşük alttaş sıcaklıklarında çalışabilmesi, onu ısıya duyarlı malzemeler için ideal bir teknik haline getirmektedir.

Şu ana kadar bahsi geçen CVD tekniklerinin çoğunda, öncü moleküller esas olarak polimer ince filmlerinin büyümesini sağlamak amacıyla termal veya radyatif süreçler yoluyla aktive edilmektedir. Buna karşın, PECVD yöntemi soğuk plazma, elektrik alanı, kısa ve uzun ömürlü reaktif türler ile gaz akış dinamikleri gibi ek faktörleri bir araya getirerek sinerjik bir etki oluşturmaktadır. Bu sayede, yalnızca organik ince filmlerin sentezinde değil, aynı zamanda silikon dioksit, silikon nitrür ve titanyum dioksit gibi inorganik malzemelerin üretilmesinde de yaygın olarak kullanılabilmektedir (Li ve ark., 2019; Bonneville ve ark., 2021; Guo ve ark., 2022; Ma ve ark., 2023). Plazma polimerizasyonu, kesin bir terminolojik standarda sahip olmamakla birlikte, literatürde "akkor deşarjı polimerizasyonu" veya "plazma ile güçlendirilmiş polimerizasyon" gibi farklı terimlerle de anılmaktadır. Bu çeşitliliğin

temel nedeni, plazma ortamında oluşan polimer filmlerinin, başlangıçtaki tekrarlayan monomer yapısından önemli ölçüde saparak oldukça dallanmış ve düzensiz bir konfigürasyon sergilemesidir.

Polimer film oluşumu için gerekli reaktif türlerin üretimi, öncü moleküllerin varlığını gerektirmektedir. Öncü bileşiklerin fiziksel hali (gaz, buhar veya sıvı) fark etmeksizin, plazma ile etkileşime girebilir. Polimer film sentezi için temel bileşen olan monomerler ise genellikle reaktif fonksiyonel gruplar içeren küçük moleküllerden oluşmaktadır (Walderhaug ve ark., 2010). Bu fonksiyonel grupların kimyasal reaktivitesi, monomerlerin birbirleriyle etkileşime girerek polimer zincirlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Plazma fazında monomerler iyonize olabilir, parçalanabilir veya uyarılabilir ve bu süreçler sonucunda reaktif türler meydana gelir. Bu reaktif türler, altta yüzeyinde polimerizasyon sürecinin ana tetikleyicileri olarak işlev görmektedir. Öte yandan, monomer içermeyen öncüler, genellikle oligomerler ve bazı inorganik bileşikler içeren daha büyük moleküllerden oluşmaktadır. Plazma ortamına maruz kaldıklarında, bu büyük moleküller parçalanarak veya ayrılarak hedeflenen filmin sentezine katkı sağlayan reaktif türleri üretmektedir (Dufour, 2023).

Plazma ortamındaki öncü moleküller, ayrışma, iyonizasyon ve uyarılma gibi gaz fazı reaksiyonları aracılığıyla aktif türler (örneğin, serbest radikaller ve reaktif iyonlar) oluşturabilir. Bu aktif türler, Yasuda tarafından tanımlanan hızlı basamaklı polimerizasyon (RSGP) mekanizmasının bir parçası olarak polimerizasyon süreçlerine dahil olmaktadır. Şekil 1.5 a'da gösterildiği gibi, bu mekanizma polimerizasyon süreçlerini iki farklı döngüde ele almaktadır (Iqbal ve ark., 2019):

- Döngü I: Serbest radikaller veya iyonlar ($M_i\bullet$) gibi tek değerlikli reaktif türler, monomerlerle etkileşime girerek kovalent bağların oluşmasını sağlar. Bu süreç, polimer zincirlerinin büyümesine yol açar.
- Döngü II: İki reaktif bölgeye sahip olan iki değerlikli reaktif türler ($\bullet M_k\bullet$), monomerlerle etkileşime girerek çapraz bağlı veya dallanmış polimer yapılarının oluşumunu sağlar.

Bu iki döngü, beş temel ekleme reaksiyonunu içermektedir:

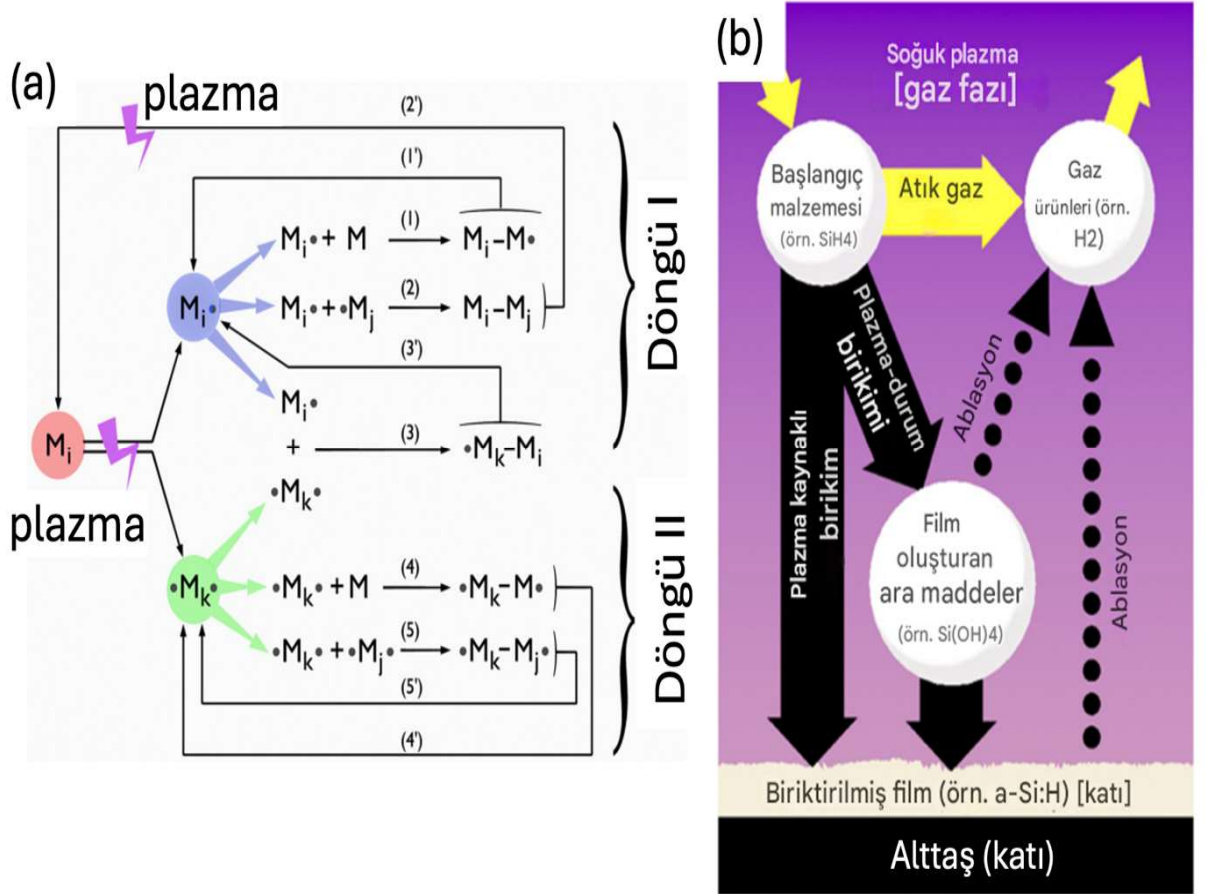
1. Reaksiyon (1) ve (4): Tek değerlikli reaktif bir tür ($M_i\bullet$ veya $\bullet M_k\bullet$) ile ikili veya üçlü bağ içeren reaktif bir bölgeye sahip kararlı bir molekül (M) arasında meydana gelen etkileşim sonucunda polimerizasyon gerçekleşir.

2. Reaksiyon (2): İki, tek değerlikli reaktif tür arasındaki etkileşim sonucunda radikal merkezini kaybetmiş bir oligomer (M_i-M_j) oluşur.
3. Reaksiyon (5): İki, iki değerlikli reaktif türün ($\bullet M_k\bullet$ ve $\bullet M_j\bullet$) etkileşimiyle yeni bağlar oluşur ve böylece polimerizasyon sürecinin devam etmesi için ek reaktif bölgeler meydana gelir.
4. Reaksiyon (3): Tek değerlikli reaktif türlerin iki değerlikli reaktif türlerle birleştiği çapraz bağlanma reaksiyonudur. Bu süreç, polimerizasyon reaksiyonunun sürekliliğini sağlayan yeni bir ürün ($\bullet M_k-M_i$) oluşturur (Thiry ve ark., 2019).

Ek olarak, reaksiyon (1), (3), (4) ve (5) sonucunda oluşan ürünler, sırasıyla (1'), (3'), (4') ve (5') ile gösterilen yayılma reaksiyonlarına tabi tutulabilir. Geleneksel polimerizasyon süreçlerinde bir sonlandırma adımı olarak kabul edilen reaksiyon (2), plazma ortamındaki serbest elektronlarla çarpışma yoluyla reaksiyon (2') ile yeniden aktive olabilir. Bu sayede polimerizasyon sürecinin devamlılığı sağlanarak plazma polimerizasyonunun dinamik yapısı korunmaktadır. RSGP mekanizması, polimerizasyon sürecinde sonlandırma reaksiyonlarının ardışık olarak gerçekleşmesi ve plazma ortamında bu ürünlerin yeniden etkinleştirilmesi ile karakterize edilir. Bu döngüsel tekrarlar, gaz fazındaki türlerin boyutunun artmasına ve buhar basıncının düşmesine neden olur. Sonuç olarak, bu türler altta yüzeyinde birikerek büyüyen bir polimer filmine dönüşür. RSGP mekanizması, öncelikli olarak plazma polimerizasyonu sırasında polimer filmlerinin oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonlara ve süreçlere odaklanmaktadır. Ancak bu model, (i) aktif türlerin altta üzerindeki monomer molekülleriyle nasıl etkileşime girdiğini ve (ii) film büyüme verimliliğini azaltabilecek veya geciktirebilecek olası ters süreçleri doğrudan ele almamaktadır. Bu iki sınırlamayı açıklamak için Yasuda tarafından önerilen rekabetçi ablasyon polimerizasyonu (CAP) mekanizması geliştirilmiştir (Yasuda, 1979; Inagaki ve Yasuda, 1981). Şekil 1.5 b'de gösterildiği gibi, bu model iki temel polimerizasyon yoluna dayanmaktadır:

1. Plazma kaynaklı polimerizasyon: Plazma ortamında üretilen reaktif türlerin polimerizasyon süreçlerini başlattığı ve film büyümesini sağladığı mekanizma.
2. Plazma durumu polimerizasyonu: Plazma tarafından desteklenen kaplama süreçlerinin yanı sıra, plazma ortamının film büyüme dinamikleri üzerindeki etkilerini içeren daha geniş kapsamlı bir mekanizma.

Bu iki yol, genel olarak plazma kaynaklı kaplama ve plazma durumu kaplama süreçleri kapsamında değerlendirilmektedir. CAP mekanizması, film büyümesini sınırlayan rekabetçi süreçleri göz önünde bulundurarak, plazma polimerizasyonunun daha bütüncül bir şekilde anlaşılmasını sağlamaktadır.



Şekil 1.5. a) Yasuda'nın iki döngü içeren RSGP mekanizması. b) Yasuda'nın CAP mekanizması
(Dufour, 2023)

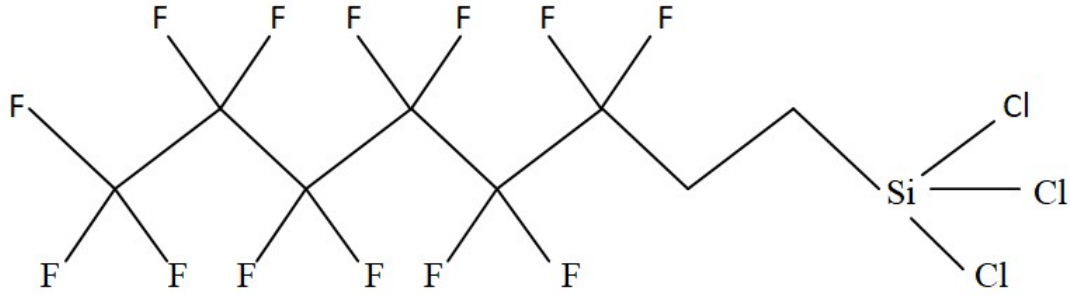
Plazma kaynaklı kaplama yolu, doğrudan plazmaya maruz kalan alttaş üzerinde gerçekleşen geleneksel moleküler polimerizasyon sürecine karşılık gelmektedir. Bu süreçte, monomerlerin polimerizasyona elverişli fonksiyonel gruplar (örneğin vinil grupları, çift bağlar, üçlü bağlar veya döngüsel yapılar) içermesi gerekmektedir. Plazma tarafından üretilen aktif türler, monomerlerin içindeki çift bağları veya diğer reaktif bölgeleri kırarak serbest radikaller oluşturur ve böylece polimerizasyon sürecini başlatır (Mao ve ark., 2015). Reaksiyonun ilerlemesiyle birlikte polimer zincirleri büyüyerek, zamanla yüzey üzerinde bir polimer filmi oluşmasını sağlar. Plazma durumu kaplama yolu, plazma ortamında polimer oluşturabilecek ara türlerin sentezlenmesini ve bu

türlerin alttaş yüzeyine taşınarak kademeli olarak polimer filminin birikmesini içermektedir. Bu süreç, geleneksel moleküler polimerizasyona değil, doğrudan plazma içinde üretilen reaktif türlerin etkileşimine dayanmaktadır (Thiry ve ark., 2019). Plazma ortamında meydana gelen bu benzersiz reaksiyon mekanizması, yalnızca serbest radikallerin veya iyonların değil, aynı zamanda metastabil ara türlerin de polimerizasyon sürecine katkıda bulunmasına olanak tanımaktadır.

1.4. Hidrofobik Malzeme Üretiminde Yaygın Olarak Kullanılan Kimyasallar

1.4.1. Floroalkilsilan (FAS) yüzeyler

FAS molekülleri, uç gruplarının kimyasal yapısına bağlı olarak su ile hidrofobik veya hidrofilik etkileşimler sergileyebilir. Genellikle hidrofobik uçlar triflorometil (CF_3) grupları ile sonlandırılmıştır (Crick ve Parkin, 2010). Şekil 1.6'da ticari olarak temin edilebilen bir FAS molekülü örneği gösterilmektedir; bu molekülün triklorosilan içeren bölgesi hidrofilik özellik sergilerken, uzun perflorlanmış zinciri hidrofobik karakter göstermektedir.



Şekil 1.6. Örnek bir FAS molekülünün kimyasal yapısının şematik gösterimi

Trikloro-(tridekaflorooktil)silan molekülü, hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içermesi nedeniyle doğrudan hidrofobik bir yüzey oluşturmak için tek başına yeterli değildir. Ancak, polimerizasyon ve hidrasyon süreçleriyle modifikasyona uğradığında, molekülün hidrofilik kısmı yüzeydeki uygun fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilir (Akamatsu ve ark., 2001). Örneğin, polimerize silikon, bir

dehidrasyon reaksiyonu sırasında yüzeydeki hidroksil gruplarıyla etkileşime girerek kovalent bağlar oluşturabilen bir hidroksil grubu taşır (Auriac ve ark., 2000). Bu bağlanma sonucunda, flor içeren hidrofobik zincir yüzeyde dışa dönük şekilde konumlanır ve böylece suyun yüzeye tutunmasını engelleyerek su itici özellik kazandırır.

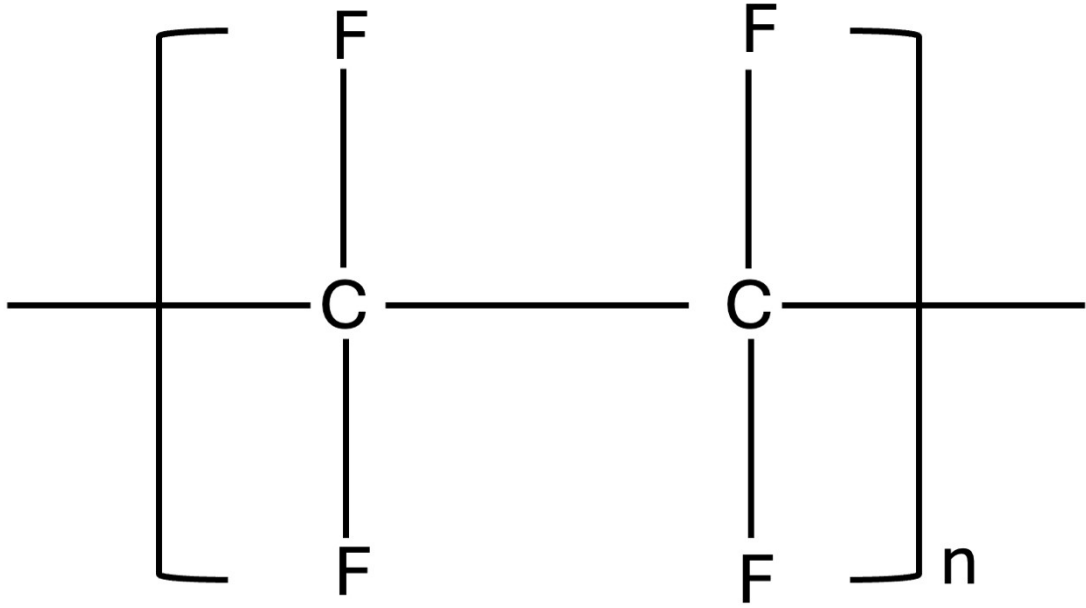
Bico ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada, FAS kaplamasının etkinliğini incelemek amacıyla silikon tabaka alttaş olarak kullanılmıştır (Bico ve ark., 1999). FAS $[(F(CF_2)_{10}(CH_2)_2SiCl_3)]$ kaplaması, $1100^\circ C$ 'de 2 saat boyunca uygulanmış ve sonuçlar, başlangıçta 118° 'den daha düşük olan su temas açısının 167° 'ye kadar artırılabilceğini göstermiştir. Benzer bir yüzey, aynı yöntem ve işlem adımları takip edilerek oluşturulabilir. FAS'ın hidrolizi ve ardından gerçekleşen dehidrasyon reaksiyonu, polimerizasyonu tetikleyerek modifiye türlerin yüzeye bağlanmasını sağlar ve bu süreç, molekülün hidrofobik kısmının dışa dönük hale gelmesine yol açar. Reaksiyon ortamına eklenen akrilik polimer, yüzey morfolojisini değiştirerek mikro yapıda pürüzlülüğün artmasına neden olur. Bu modifikasyon sonucunda, yüzeyde 152° 'ye kadar su ile temas açısı değerleri elde edilmiştir (Nakajima ve ark., 2000). FAS moleküllerinin yüzey kaplamalarındaki kullanımı, önceden pürüzlendirilmiş alttaşları aşılama yöntemiyle de gerçekleştirilmiş ve bu yaklaşım, hidrofobik özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlamıştır (Lu ve ark., 2009).

1.4.2. PTFE yüzeyler

PTFE, kimyasal yapısı gereği oldukça düşük yüzey enerjisine sahip olup, yüksek molekül ağırlığı ve oda sıcaklığında katı formda bulunması nedeniyle kolayca şekillendirilebilmektedir. Şekil 1.7'de PTFE'nin kimyasal yapısının şematik gösterimi sunulmaktadır. Yüzeyin pürüzlendirilmesi, malzemenin hidrofobik özelliklerini artırmak için etkili bir strateji olarak öne çıkmaktadır. PTFE'nin modifikasyonu için çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup, temel prensip kompozit malzemelerin hidrofobikliğini korurken yüzeyin pürüzlendirilmesine olanak tanımaktır (Bormashenko ve ark., 2009).

Düz PTFE yüzeylerinde plazma işlemi uygulanarak oksijen plazması ile su temas açısının 118° 'den 131° 'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Ayrıca, plazma ortamına florlu bir molekül (1H,1H,2H,2H-heptadekaflorodesil akrilat) eklenmesiyle bu açı 148° 'ye kadar artırılmıştır. Bu işlemin yüzeyde pürüzlendirici bir etkiye sahip olduğu

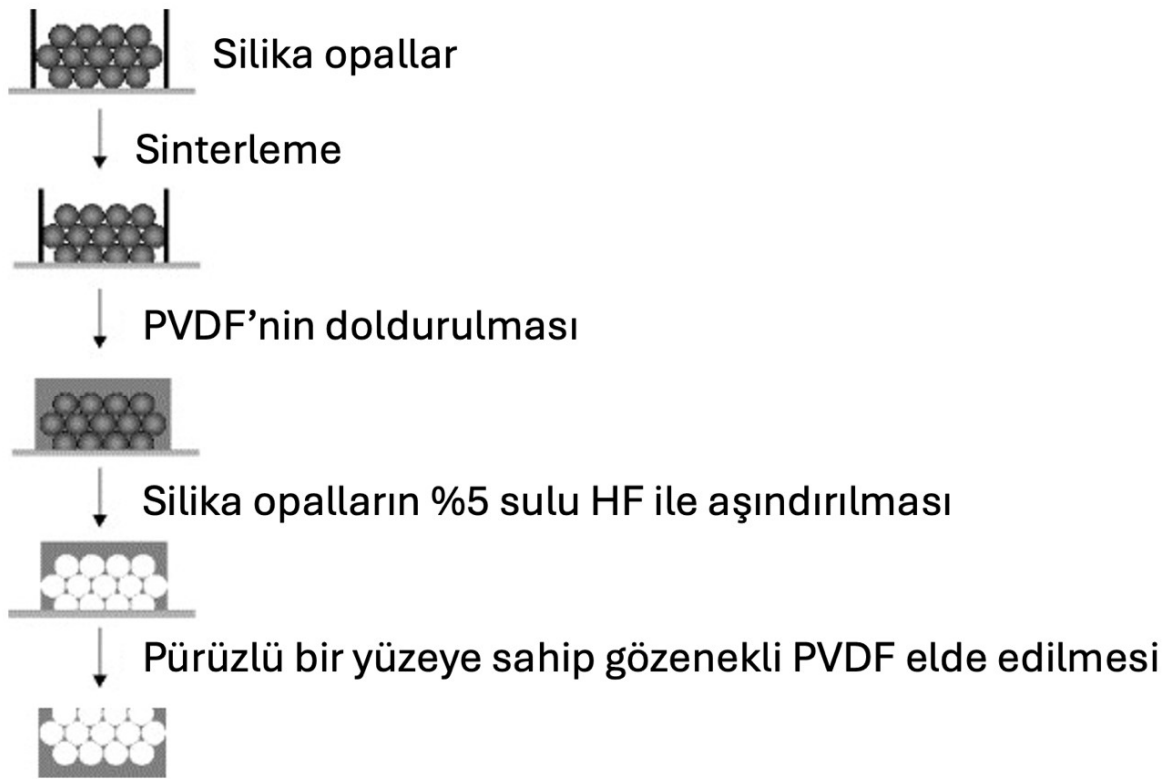
gözlemlenmiş; ancak aynı zamanda yabancı partiküllerin yüzeye yerleşmesine neden olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, florlanmış akrilat ile yapılan kombinasyon, yüzeye giren partiküllerin florlu malzeme ile kaplanmasını sağlayarak hidrofobik özelliklerin daha da iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur (Coulson ve ark., 2000).



Şekil 1.7. PTFE kimyasalının şematik çizimi

Son yıllarda PTFE yüzeylerinin plazma ile işlenmesi, yüzey morfolojisinin kontrollü bir şekilde değiştirilmesine olanak tanımış ve su temas açılarının süperhidrofobik seviyelere ($\sim 162^\circ$) ulaşmasını sağlamıştır (Milella ve ark., 2009). Ayrıca, plazma işleminin poli(l-laktik asit) gibi diğer polimerlerde de kontrollü hidrofobiklik elde edilmesine katkıda bulunduğu gösterilmiştir (Song ve ark., 2009). PTFE yüzeyine pürüzlülük kazandırmak için kullanılan bir diğer yöntem, silika mikrokürelerin şablon olarak kullanılmasıdır. İlgili yaklaşımın şematik gösterimi Şekil 1.8’de sunulmuştur. Bu yöntemde, farklı çaplara sahip silika mikroküreler düz bir alt tabaka üzerine yerleştirilip sinterlenmiş ve oluşan boşluklar PTFE ile doldurulmuştur. 850 nm çapındaki silika şablonunun 970°C ’de sinterlenmesi ve ardından silikanın uzaklaştırılması sonucunda, 154° su temas açısına sahip pürüzlü bir PTFE yüzeyi elde edilmiştir (Li ve ark., 2006). Yüzey pürüzlülüğünü artırmak amacıyla kullanılan bir diğer başarılı yöntem, furfuralaseton reçinesi/PTFE karışımlarının süspansiyon olarak

hazırlanıp sprey kaplama yöntemiyle uygulanmasıdır. Bu teknik, PTFE partiküllerinin yüzeyde kümelenmesini sağlayarak su temas açısının 157° 'ye yükselmesine olanak tanımıştır (Yang ve ark., 2009). Benzer şekilde, selüloz nitrat ve floroakrilik polimer karışımının kullanıldığı aynı yöntemle, su temas açısının 165° 'ye kadar artırıldığı rapor edilmiştir (Bayer ve ark., 2009). Bunun yanı sıra, PTFE'nin yüzey pürüzlülüğünü iyileştirmek için erimiş PTFE'ye farklı bileşenlerin eklenmesi de etkili bir yöntem olarak değerlendirilmektedir (Yan ve ark., 2003).



Şekil 1.8. PTFE mikro gözenekli yüzeylerin yapımının şematik gösterimi (Li ve ark., 2006)

1.4.3. Alkil ketendimer (AKD) yüzeyler

AKD, alkil veya floroalkil zincirleri içermediğinden süperhidrofobik yüzeyler için ideal bir malzeme olarak değerlendirilmez. Bununla birlikte, eriyikten katılaştıktan sonra kendiliğinden oluşan fraktal yüzey deseni, bu malzemenin belirgin bir yüzey pürüzlülüğü kazanmasına ve hidrofobik özelliklerinin artmasına katkıda bulunur (Shibuichi ve ark., 1996). AKD yüzeylerinin ticari uygulamaları, mumsu fiziksel yapıları ve fraktal yüzey oluşumunun sağlanabilmesi için minimum film kalınlığında

uygulanma gerekliliği nedeniyle oldukça sınırlıdır. Ek olarak, mekanik sürtünmeye karşı dirençleri de düşük seviyededir. AKD'nin düzgün eriyik formdan kaba fraktal yüzey morfolojisine dönüşümü hem zamana hem de sıcaklığa bağlı bir süreçtir (Mohammadi ve ark., 2004). AKD yüzeyi zamanla kendiliğinden olgunlaşarak daha belirgin bir fraktal yapı kazanır ve bu süreç hidrofobik özelliklerin artmasına katkıda bulunur. Özellikle AKD'nin erime noktasına yakın sıcaklıklarda ($\sim 660^{\circ}\text{C}$) fraktal yapıya geçiş süresi önemli ölçüde kısalmaktadır ve dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda hidrofobikliğin daha hızlı geliştiği gözlemlenmiştir.

Bir AKD sentezi örneğinde, stearoil klorür ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCl}$) ve trietilamin kullanılarak AKD sentezlenmiş, ardından reaksiyon karışımından izole edilip eritilerek bir cam plakasına uygulanmıştır. Katılma sırasında, beklenmedik bir şekilde fraktal yüzey oluşumu gözlemlenmiştir. AKD hidrolize duyarlı olup, dialkylketon safsızlıkları oluşturabilmektedir. Bu safsızlıkların miktarı, yüzeyin hidrofobikliğini kontrol etmek amacıyla bir parametre olarak kullanılabilir (Yan ve ark., 2003). Örneğin, %98 saflıktaki bir AKD eriyiği kullanılarak oluşturulan yüzeyde su temas açısı 174° olarak ölçülmüştür. Buna karşılık, mekanik kesim yöntemiyle hazırlanan, düz ve fraktal olmayan bir AKD yüzeyinde bu açı 109° olarak ölçülmüştür. Düz bir yüzeyden pürüzlü bir yüzeye geçişle birlikte su temas açısında meydana gelen bu önemli değişim, yüzey pürüzlülüğünün AKD'nin hidrofobik özellikleri üzerindeki belirleyici rolünü açıkça ortaya koymaktadır (Yan ve ark., 2003). Ayrıca, AKD yüzeylerine yüzey aktif madde eklenmesinin etkileri de araştırılmıştır (Shibuichi ve ark., 1996). Sonuçlar, yüzey aktif maddelerin polaritesinden bağımsız olarak, değiştirilmemiş AKD yüzeyinde ölçülen maksimum su temas açısını azalttığını göstermektedir. Hidrofobikliğin azalmasının, su ile etkileşime giren yüzey aktif maddenin iyonik bileşeninden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, polar olmayan yüzey aktif maddelerin düşük konsantrasyonlarda ilavesinin su damlacığının kayma kabiliyetini artırdığı ve temas açısında yalnızca küçük bir azalma meydana getirdiği gözlemlenmiştir.

1.4.4. Poli (alkilpirol) yüzeyler

Poli(alkilpirol), fraktal yüzey oluşturma potansiyeli açısından AKD ile birçok benzer özellik sergilemesine rağmen, polimerizasyon reaksiyonunun elektrokimyasal sentez gerektirmesi nedeniyle önemli farklılıklar göstermektedir. Bu sentez sürecinde, uygulanan potansiyel fark sayesinde herhangi bir şablon kullanılmaksızın mikrotüp

yapıları oluşturulur ve bu durum oldukça pürüzlü bir yüzeyin meydana gelmesini sağlar (Yan ve ark., 2006). Poli(alkilpirol) yapısında, alkil R grubunun dışında özel bir su itici bileşen bulunmadığı görülmektedir. Bilinen bir poli(alkilpirol) sentezinde, 1-n-oktadesilpirol, sodyum p-toluensülfonat varlığında polimerize edilmektedir (Yan ve ark., 2005). Reaksiyon, belirli bir voltaj altında gerçekleştirilmekte olup, yaklaşık 1 saat içinde plaka elektrot üzerinde polimer birikimi sağlanmaktadır. Bu süre, AKD yüzeylerinin fraktal desen oluşturması için gereken yaklaşık 3 günlük süreden önemli ölçüde daha kısadır. Sonuçlar, elde edilen yüzeyin su temas açısının 154° olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kaplamanın yüksek kimyasal kararlılığı ve istikrarlı geometrik yapısı sayesinde organik çözücüler veya yağlarla temas ettiğinde su ile temas açısında herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

1.4.5. Modifiye edilmiş silika bazlı yüzeyler

Silika yüzeyinde bol miktarda bulunan yüzey hidroksil (silanol) grupları, su damlacıklarıyla hidrojen bağları oluşturarak yüzeyin hidrofilik karakter kazanmasına neden olmaktadır (Laskowski ve Kitchener, 1969). Bu grupların etkisini azaltarak yüzeyin hidrofobik özellik göstermesini sağlamak amacıyla, ısıtma işlemi yardımıyla hidroksil grupları uzaklaştırılabilir (Wei ve ark., 2008). Bilindiği üzere, hidrofobiklik genellikle yüzey enerjisinin düşürülmesi veya su ile etkileşime girmeyen fonksiyonel grupların eklenmesi yoluyla artırılmaktadır. Süperhidrofobiklik elde etmek için yüzey pürüzlülüğü de kritik bir rol oynamaktadır. Bu tür modifikasyonlar genellikle düşük yüzey enerjili FAS gibi moleküllerle gerçekleştirilmekte olup, pürüzlendirme teknikleriyle birleştirildiğinde üstün performans sağlayabilmektedir (Saison ve ark., 2008; Liu ve He, 2009; Xu ve Wang, 2009; Xu ve ark., 2009).

Füme silika, silika nanopartiküllerinin tipik bir örneğidir ve çapları yaklaşık 10 nm olan bu partiküller, SiCl_4 'ün oksijen ve hidrojen varlığında piroliz ile üretilmektedir. Yüksek yüzey alanı ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) ve aglomerasyon eğilimi, bu malzemeyi yüzey modifikasyonları için oldukça uygun hale getirmektedir. Füme silikanın heksametildisilazan ile modifikasyonu sonucunda, pürüzlü ve süperhidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzey, 168° su temas açısı ve düşük eğim açıları ile dikkat çekmektedir. Ayrıca, %92'lik optik geçirgenlik sayesinde kendi kendini temizleyen cam kaplamaları gibi uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur (Liao ve ark., 2009; Manca ve ark., 2009). Alternatif bir yöntemde, kolloidal çinko

hidroksit partikülleri stearat grupları ile işlevselleştirilmiş ve silika çözeltisi ile spreycaplamaya uygulanmıştır. Sonuç olarak, 165° su temas açısına sahip süperhidrofobik bir yüzey elde edilmiştir (Lakshmi ve Basu, 2009). Düşük sıcaklıklarda uygulanabilen bu teknikler, pamuk lifleri gibi esnek yüzeylere de uygulanarak süperhidrofobiklik kazandırılmasını sağlamaktadır (Bae ve ark., 2009). Genel olarak, silika bazlı kaplamalar, yüksek şeffaflık, dayanıklılık ve süperhidrofobiklik özellikleriyle geniş bir uygulama alanına sahiptir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Florlu kimyasallar, düşük yüzey serbest enerjisine sahip yapıları nedeniyle hidrofobik yüzeylerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Flor atomlarının yüksek elektronegatifliği kimyasal bağları son derece kararlı hale getirerek florokimyasalları kimyasal olarak inert yapmaktadır. Uzun perfloroalkil grupları içeren akrilatlar ve metakrilatlar, hidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında tercih edilen başlıca bileşikler arasındadır. Ancak florlu bileşikler, doğada kalıcı organik kirleticiler arasında yer aldıkları için hem çevresel sürdürülebilirlik hem de insan sağlığı açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu kimyasalların biyolojik olarak zor parçalanabilir olması, ekosistem ve organizmalar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Florokimyasalların düşük biyobozunurluğu ve giderilme süreçlerinin zorluğu nedeniyle bu bileşiklerin kullanımına ilişkin endişeler giderek artmaktadır. Bu doğrultuda, başta gelişmiş ülkeler olmak üzere birçok ülkenin flor içeren kimyasallara yönelik daha sıkı düzenlemeler getirmesi beklenmektedir. Düşük zincir uzunluğuna sahip floropolimerlerin kullanımının artmasına rağmen, flor içermeyen ancak hidrofobik özellik gösteren alternatif kimyasallara olan ilgi de giderek yükselmektedir.

Flor içermeyen hidrofobik yüzeyleri elde etmek için uzun karbon zincirlerine sahip polimerler önemli bir alternatif sunmaktadır. Karbon ve hidrojen atomlarından oluşan bu kimyasal gruplar, apolar bir yapı sergileyerek su gibi polar moleküllerle zayıf etkileşim göstermektedir. Su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının gücü, apolar yüzey ile olan etkileşimden çok daha güçlü olduğundan, uzun karbon zincirine sahip polimerler doğal olarak hidrofobik özellik kazanmaktadır. PEHA, günümüzde çeşitli çözelti fazlı yöntemler kullanılarak sentezlenmektedir (Haloi ve Singha, 2011; Gómez-Reguera ve ark., 2019; Kazemi ve ark., 2021). Bu yöntemlerin uygulanabilirliği kolay olup genellikle özel ekipman gerektirmemektedir. Ancak, kullanılan çözücüler birtakım problemlere yol açmaktadır. Örneğin, çözücülerin yüksek yüzey gerilimi, özellikle gözenekli yüzeylerin homojen ve konformal bir şekilde kaplanmasını engellemektedir. Ayrıca, ıslanmaya duyarlı malzemelerin kaplanması mümkün olmamakla birlikte; çözücülerin toksik ve agresif yapıları çevreye ve organizmalara zarar verme potansiyeli taşımaktadır. Bunun yanı sıra, çözücülerin ortamdaki uzaklaştırılması yüksek enerji tüketimi ve maliyet artışına sebep olmaktadır.

Buhar fazı yöntemlerde, çözücülerle doğrudan temas olmaksızın kaplama işlemi gerçekleştirildiği için bu tür problemlerin önüne geçilmektedir. Kimyasalların buhar fazında reaktöre yönlendirilerek malzeme üretiminin sağlandığı bu yöntemler, çözücülerin sebep olduğu olumsuzlukları tamamen ortadan kaldırmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı, buhar fazı teknikler çevre dostu yöntemler olarak değerlendirilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, PEHA sentezinde bugüne kadar kullanılmamış olan buhar fazı PECVD yöntemi uygulanmıştır. Bu sayede çözücülerin neden olduğu dezavantajlar bertaraf edilerek, daha verimli ve sürdürülebilir bir kaplama sürecinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu bölümde, PECVD yönteminin polimerik ince film üretimindeki buhar fazı en önemli alternatiflerinden biri olan iCVD yöntemi kullanılarak floropolimerlerin üretildiği bazı çalışmalar sunulmuştur. Bu çalışmalardan birinde, Lee ve arkadaşları, iCVD yöntemi kullanarak dayanıklı süperhidrofobik film elde etmek için, iki polimerik katmanı ardışık biriktirme işlemiyle birleştirmiştir. poli(perflorodesil akrilat) (PPFDA) ile mekanik dayanıklılığı artıran organosilikon bazlı poli-tetrasiloksan katmanı birlikte kullanılmıştır. Oluşturulan floropolimer film, 150°'nin üzerinde su temas açısı sergilemiştir. Ayrıca, elde edilen filmler mekanik dayanıklılık testlerinde gerilme ve aşınma koşullarına karşı yüksek direnç ortaya koymuştur. Bu üretim yöntemi, düşük yüzey enerjili kaplamalar için endüstriyel uygulamalara yönelik yenilikçi bir yaklaşım sunmuştur (Lee ve ark., 2019).

Şimşek ve Karaman, tekstil yüzeylerini süperhidrofobik hale getirmek amacıyla poli(hekzaflorobütil akrilat) (PHFBA) ince filmleri iCVD yöntemiyle sentezlemiştir. Çalışmada, yüzey pürüzlülüğünü artırmak için SiO₂ nanopartikülleri kullanılmış ve ardından düşük yüzey enerjisine sahip PHFBA kaplaması uygulanmıştır. PHFBA'nın floropolimer yapısı, kısa perflorlu yan zincirleri sayesinde üstün hidrofobiklik sağlamıştır. SiO₂ nanopartikülleriyle oluşturulan pürüzlülük sayesinde su temas açısı 169,1°'ye kadar yükselmiştir. Homojen ve yüksek yapısal stabiliteye sahip süperhidrofobik ince filmler elde edilmiştir (Simsek ve Karaman, 2019).

Perrotta ve arkadaşları, PPFDA ince filmlerinin iCVD yöntemiyle sentezlenmesini ve bu işlemin kristalografik özellikler ile yüzey morfolojisi üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Çalışmada, alttaş ve filament sıcaklıklarının, lamellerin kristalografik yönelimlerini ve yüzey dokusunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Sonuçlar, alttaş sıcaklığının artışıyla yüzey pürüzlülüğünün ve kristalin düzenliliğin kontrol edilebildiğini göstermiştir. Ayrıca, belirli sıcaklıklarda kolon benzeri yapılar oluşmuş ve bu yapıların yüzeyin süperhidrofobik özelliklerini artırdığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma,

iCVD yöntemiyle kaplama süreçlerinin özelleştirilerek istenilen yüzey özelliklerinin elde edilebileceğini ortaya koymuştur (Perrotta ve ark., 2018).

Oh ve arkadaşları, iCVD yöntemiyle yüksek esneklik, süperhidrofobiklik ve optik şeffaflık özelliklerine sahip elastik bir polimer ince film sentezi gerçekleştirmiştir. 1H,1H,2H,2H-perfluorooktil akrilat ve 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetilsiklotrisiloksan monomerlerinin kopolimerizasyonu sonucunda, düşük kristallik ve çapraz bağlı bir floropolimer ağı elde edilmiştir. Bu film, 150°'nin üzerinde su temas açısı sergileyerek %200 gerilme ve 2000 döngü sonrasında bile süperhidrofobik özelliklerini korumuştur. 800 nm kalınlığındaki kaplama, geniş alanlı homojenlik, organik çözücülere karşı direnç ve görünür ışık bölgesinde %90'ın üzerinde optik şeffaflık sağlamıştır. Bu sonuçlar, söz konusu malzemenin giyilebilir elektronikler gibi esnek cihazların yüzey modifikasyonu için uygun bir aday olduğunu göstermektedir (Oh ve ark., 2021).

Cihanoğlu ve Ebil'in, iCVD yöntemi kullanılarak 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tettravinilsiklotetrasiloksan ile florlu monomerlerden (2-(perflorohekzil etil akrilat ve 2-(perfloroalkil etil metakrilat)) yüksek hidrofobik ve çapraz bağlı siloksan kopolimer kaplamaların sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamalar, üstün korozyon direnci ve çözücü dayanıklılığı sergilemiştir. Çalışmada, 250 nm kalınlığındaki polimer filmler, bakır ve çinko yüzeylerde %99'a varan koruma verimliliği sağlamış olup, yüksek su temas açıları ve ince film homojenliği ile dikkat çekmiştir. Bu yöntem, düşük işlem sıcaklığı ve hassas fiziksel/kimyasal ayar imkânlarıyla geniş yüzeylerde korozyon koruması ve hidrofobik özelliklerin sağlanması açısından etkili bir çözüm sunmuştur (Cihanoğlu ve Ebil, 2021).

Cihanoğlu ve Ebil, bir diğer çalışmalarında, iCVD yöntemiyle 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tettravinilsiklotetrasiloksan, 2-(perflorohekzil etil akrilat) ve 2-(perfloroalkil etil metakrilat kopolimerlerinin sentezini ve bu malzemelerin gaz difüzyon katmanları olarak metal-hava pillerindeki potansiyel uygulamalarını incelemiştir. Çalışmada, siloksanın yüksek oksijen geçirgenliği ile floropolimerlerin hidrofobik özellikleri birleştirilmiştir. Gaz difüzyon katmanları (GDL), su buharı geçiş oranını önemli ölçüde azaltarak nem girişini sınırlandırırken oksijen geçirgenliğini artırmıştır. Kopolimer kaplamaları, yüksek oksijen çözünürlüğü ve etkili nem bariyeri özellikleri ile üstün performans sergilemiştir. iCVD yöntemi, düşük maliyetli, ölçeklenebilir ve üstün özelliklere sahip süperhidrofobik GDL'lerin üretimi için etkili bir teknik sunmaktadır (Cihanoğlu ve Ebil, 2022).

Movsesian ve arkadaşları, paslanmaz çelik yüzeyler üzerinde kirlenme önleyici floropolimer kaplamaların iCVD yöntemiyle sentezini ve bu kaplamaların endüstriyel polimerizasyon reaktörlerinde uygulanabilirliğini incelemiştir. Uzun zincirli ve kısa zincirli perflorlanmış akrilatlar, etilen glikol diakrilat ile çapraz bağlanarak dayanıklılık, yapışma ve hidrofobiklik açısından değerlendirilmiştir. Çalışmada, kısa zincirli polimerin çevresel bir alternatif olarak uzun zincirli polimere benzer kirlenme önleyici performans sergilediği gösterilmiştir. Özellikle gradyan yapıya sahip kaplamalar, düşük zincir hareketliliği ve yüksek su temas açısı ile kirlenme önleyici özellikler sunmuştur (Movsesian ve ark., 2020).

Schröder ve arkadaşları, iCVD yöntemiyle nano ölçekte gradyan kopolimer filmlerin tek adımda sentezini ele almıştır. Gradyan yapı, PTFE gibi floropolimerlerin düşük yüzey enerjisi nedeniyle düşük yapışma eğilimini aşmak için geliştirilmiştir. iCVD yöntemi, gradyan geçişleri kontrol ederek organosilikon bazlı yapışma artırıcı katmanlardan PTFE yüzeylerine dönüşümü mümkün kılmıştır. Elde edilen filmler, üstün hidrofobiklik ve yapışma sağlamıştır. Film kalınlığının nano ölçekte olması, optik şeffaflığı korurken mekanik dayanımı ve kimyasal stabiliteyi optimize etmiştir (Schröder ve ark., 2020).

iCVD ile üretilen PPFDA filmlerinin kristallik derecesi ve kristalitlerin yönelimi (yüzeye dik veya paralel) kaplama koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Coclite ve ark., 2012a). X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, iCVD yöntemiyle sentezlenen PPFDA filmlerinin 3,24 nm periyodikliğe sahip smektik B fazında kristal bir yapı sergilediğini göstermiştir. Bu yapı, geleneksel yöntemlerle sentezlenen PPFDA ile benzer kristal özelliklere sahiptir. Perflorlu yan zincirler, alternatif yönelim sergileyerek çift katmanlı bir yapı oluşturmaktadır. Ayrıca, yan zincirlerin yönelimi, 0,64 nm kafes parametresine sahip altıgen paketlenmiş lamel düzlemine dik olarak konumlanmaktadır.

Kristal yapı ile yüzey özellikleri arasındaki ilişki incelendiğinde, paralel yönelimli filmlerde ölçülen en yüksek ileri su temas açısının 130° olduğu, dikey yönelimli filmlerde ise bu değer 150° 'ye kadar yükseldiği belirlenmiştir. En düşük temas açısı histerezisi, en yüksek kristallik derecesine sahip filmlerde gözlemlenmiştir. Vinil silanol bağlayıcı ile ön işlem uygulanan iCVD PPFDA filmleri, yalnızca 5° histerezis ile 160° 'lik ileri su temas açısı göstermiştir. Ayrıca, bu aşılınmış filmler oleofobik özellik sergileyerek mineral yağ için 120° 'lik ileri temas açısına sahip olmuştur (Coclite ve ark., 2012b). Bununla birlikte, PPFDA'nındivinil benzen (DVB) ile kopolimerizasyonu, kristal yapının kaybolmasına neden olmuştur. DVB'nin çapraz

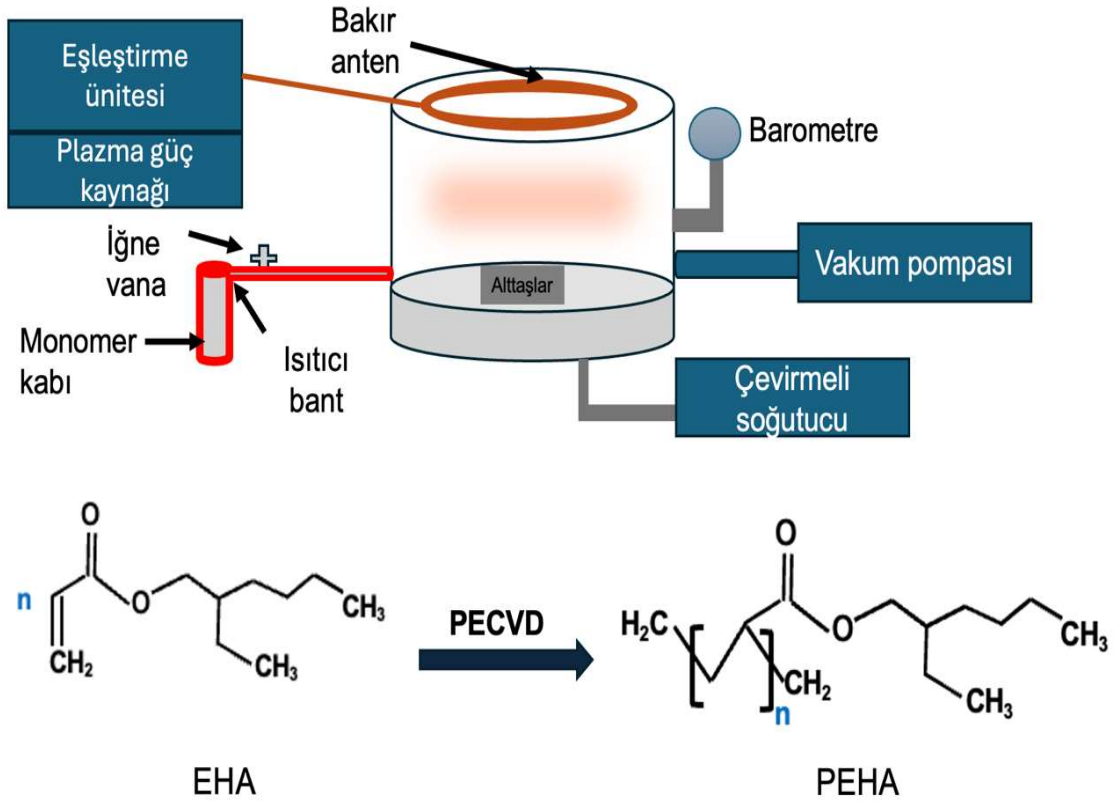
bağ oluşturma etkisi, PPFDA'nın karakteristik lamelli yapısını bozarak, perflorlu yan zincirlerin çift katmanlı organizasyonunu engellemiş ve amorf bir polimer oluşumuna yol açmıştır. P(PFDA-DVB) kopolimer filmlerinin tavlama, serbest vinil bağlarının reaksiyona girerek çapraz bağlanma yoğunluğunu artırmasını sağlamıştır. Termal işlem görmüş filmler, su ve mineral yağ için sırasıyla 10° ve 1°'den düşük temas açısı histerezi sergilerken, işlenmemiş filmlerde bu değer her iki sıvı için de 20° olarak ölçülmüştür. Bu durum, artan çapraz bağlanmanın yüzeyin yeniden yapılanmasını önleyerek sterik bir bariyer görevi görmesinden kaynaklanmaktadır. Florlu gruplar, ortam koşullarından bağımsız olarak yüzeyde sabitlenmiş ve böylece temas açısı histerezisini azaltmıştır (Yagüe ve Gleason, 2013).

Ek olarak, iCVD yöntemi kullanılarak, PFDA ile 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilsiklotetrasiloksan kumaş yüzeyine uygulanmıştır (Yoo ve ark., 2013). iCVD işlemi, kumaşın doku morfolojisini değiştirmeden yüzeyde hiyerarşik bir yapı oluşturarak süperhidrofobiklik sağlamıştır. Kumaşların süperhidrofobik özellikleri, kimyasal ve mekanik etkilere karşı yüksek dayanım göstermiş ve tipik çamaşır yıkama test döngülerine maruz kaldığında bile bozulmadan korunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. PECVD Polimerizasyonu Deneyleri

PEHA ince film sentezi için kullanılan, 2-Etilheksilakrilat (EHA) monomeri (%98) Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Herhangi bir saflaştırma ve modifikasyon işlemi yapılmadan olduğu gibi kullanılmıştır. EHA'nın kimyasal yapısı ve PEHA'nın polimerizasyon şeması Şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir. PEHA ince filmi, çeşitli karakterizasyon ve performans testleri için dört farklı alttaş yüzeyine kaplanmıştır. Bu kapsamda; silikon tabaka (Si, 100, p-tipi), lamel cam (ISOLAB Laborgeräte GmbH), kağıt havlu (%100 selülozdan üretilmiş, Aro marka) ve bambu esaslı kumaş (yerel marketten alınmış, dokunmamış, gözenek boyutu yaklaşık $0,3 \text{ mm}^2$) alttaş olarak kullanılmıştır. PEHA ince filmleri, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan özel tasarım PECVD (Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme) sistemi kullanılarak sentezlenmiştir. PECVD sisteminin şematik görünümü de Şekil 3.1'de sunulmuştur.

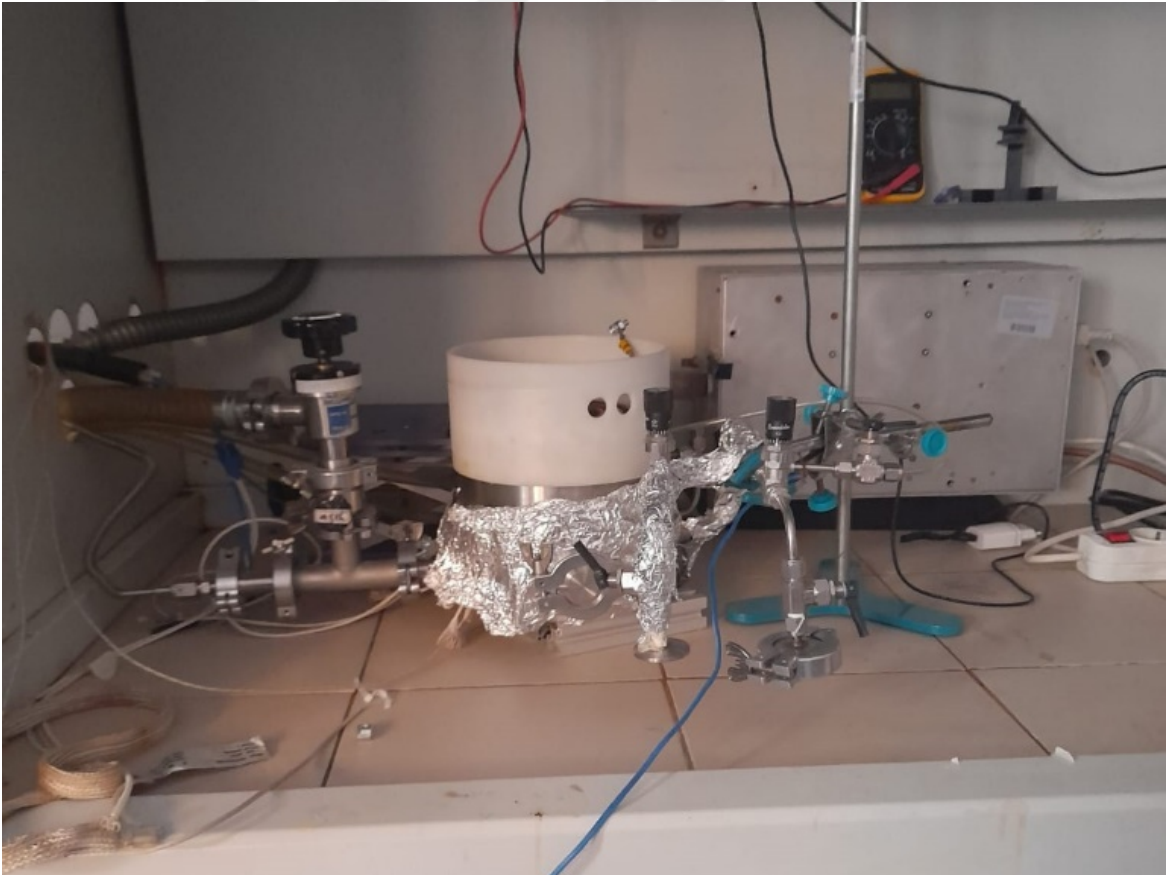


Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan PECVD sisteminin şematik çizimi ve PEHA'nın polimerizasyonunun şematik gösterimi (Mavi n, tekrar eden monomer birimlerinin sayısıdır)

PECVD sisteminin genel görüntüsü ise Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Sistemde, 15 cm uzunluğunda ve 16 cm çapında paslanmaz çelikten yapılmış silindirik bir reaktör kullanılmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen PECVD deney prosedürü genel hatlarıyla aşağıdaki adımlar çerçevesinde özetlenebilir:

1. Deney süresi göz önüne alınarak ihtiyaç duyulan miktarda EHA monomeri, buzdolabından alınıp çelik monomer kaplarına doldurulmuştur.
2. Monomer buharının reaktöre beslenebilmesi için monomer kabı, reaktör hattına bağlanmıştır.
3. Altaşlar, paslanmaz çelikten yapılmış silindirik reaktör zeminine dikkatlice yerleştirilmiştir.
4. Altaş sıcaklığı, reaktör zeminin arka yüzeyine bağlı çevirmeli su banyosu ve ısı değiştiricisi kullanılarak istenilen değerde sabit tutulmuştur.
5. Silikon tabaka altaşının parlak yüzeyi, lazer interferometre sistemindeki lazer ışınını detektöre geri yansıtacak şekilde konumlandırılmıştır.
6. Multimetre cihazı ile silikon tabaka üzerinden yansıyan lazer ışının şiddetinin hedef değere ulaşmasıyla birlikte reaktör kapağı kapatılmıştır.
7. Reaktör kapağı cam malzemeden yapılmıştır. Bu sayede, hem lazer ışınının geçişine olanak sağlanmıştır hem de deney sürecinin anlık olarak gözlemlenebilmesini mümkün kılmıştır.
8. Reaktörün cam kapağının üstüne yerleştirilen sarmal geometride bir bakır anten, 13,56 MHz frekansında radyo frekans tipi plazma güç kaynağına bağlanarak polimerizasyon süreci için gerekli olan plazma oluşturmuştur.
9. Plazma stabilitesini sağlamak amacıyla plazma güç kaynağı ile bakır anten arasına bir güç eşleştirici (matchingbox) yerleştirilmiştir.
10. Reaktör içerisindeki vakum ortamı, sisteme bağlanan vakum pompası (Edwards XDS-10) ile sağlanmıştır.
11. Reaktör basıncı, kapasitans tipi bir barometre ile izlenmiştir.
12. Deneyler esnasında reaktör içerisindeki basıncı sabit tutmak amacıyla barometre ile kelebek vana arasındaki iletişim PID (oransal-integral-türev) kontrollü bir basınç kontrol sistemi ile gerçekleştirilmiştir.
13. Monomer buharının reaktöre etkili biçimde taşınabilmesi için monomer kabı ve taşıyıcı hat, PID kontrollü sıcaklık kontrolcüsüne bağlı ısıtıcı bantlarla sarılarak ısıtılmıştır. Sıcaklığı muhafaza edebilmek için ısıtıcı bantların üstü alüminyum folyo ile sarılmıştır.

14. Monomer akış hızını ayarlamak için hat üzerinde aç/kapa ve iğne vana kullanılmıştır. Öncelikle aç/kapa vana açılmış, ardından iğne vana ile akış hızı istenilen değere getirilmiştir.
15. Monomer beslenmeden önce, reaktör ve hatlar %99,99 saflıkta azot gazı ile pörj edilmiştir.
16. Pörj işlemi tamamlandıktan sonra vakum pompası devreye alınarak reaktör basıncı 10 mtorr'a düşürülmüştür. Alttas sıcaklığı hedef değere getirilmiştir. Bu aşamada monomer buharı reaktöre beslenmiştir. İstenen reaktör basıncına ulaşıldığında plazma oluşturulmuştur.
17. Deney süresinin tamamlanmasıyla birlikte plazma güç kaynağı kapatılmış, monomerin beslenmesine bir dakika daha devam edildikten sonra monomer vanası kapatılmıştır.
18. Reaktör tekrar azot gazı ile pörj edildikten ve vakum pompası kapatıldıktan sonra reaktör kapağı açılarak alttaslar çıkarılmış; karakterizasyon işlemleri için petri kaplarına yerleştirilip saklanmıştır.



Şekil 3.2. PECVD sisteminin genel görüntüsü

PEHA ince film kaplamaları için EHA monomeri, iğne vana yardımıyla tüm deneylerde reaktör hattına 1,0 sccm akış hızı ile beslenmiştir. Monomer buharının istenilen akış hızına ulaşabilmesi amacıyla monomer kabı 70 °C, taşıyıcı hat ise 80 °C sıcaklık değerlerine ısıtılmıştır. Temel PECVD parametrelerinden reaktör basıncını PEHA ince filmleri; 70, 150 ve 230 mTorr reaktör basınçlarında, 10, 30 ve 50 W plazma güçlerinde ve 5, 15, 25 ve 35 °C alttaş sıcaklıklarında üretilmiştir.

3.2. Karakterizasyon yöntemleri

3.2.1. İnce film kaplama hızı ölçümü

PEHA ince filmlerinin kaplama hızları, kaplama kalınlığının kaplama süresine bölünmesi ile hesaplanmıştır. Film kalınlığı ölçümleri iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir: Lazer interferometre ve refraktometre analizi. Deneyler esnasında ince film kalınlık ölçümü lazer interferometre sistemi ile gerçekleştirilmiştir. 632,8 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı, reaktör kapağında konumlandırılmış ve silikon tabaka üzerine yönlendirilmiştir. Silikon tabakadan yansıyan lazer ışınlarının yoğunluğu, dedektöre bağlı bir multimetre ile ölçülmüştür. Ölçülen şiddetlerden oluşan interferogramdan Frensel Eşitliği ve Snell yasasına dayanan Denklem 3.1 kullanılarak anlık kalınlık ölçümü yapılmıştır (Gürsoy ve ark., 2016).

$$\frac{d}{fringe} = \frac{\lambda}{2n_{polimer}} \quad (3.1)$$

Denklem 3.1'de; $n_{polimer}$, polimerin kırılma indisini, λ , lazer ışığının dalga boyunu, $d/fringe$ ise interferogram grafiğindeki verileri ifade etmektedir. Dalga boyu 632,8 nm olan bir lazer kullanılmıştır. PEHA ince filmin kırılma indisinin yaklaşık 1,45 olduğu kabul edilirse, Denklem 3.1'deki her bir $d/fringe$ değeri yaklaşık olarak 218 nm'ye denk gelmektedir (Şakalak ve Karaman, 2019). Deneyler tamamlandıktan sonra film kalınlıklarının doğruluğu Refraktometre cihazı (Avaspec- AvaLight-DH-S BAL ışık kaynağı ile ULS2048L spektrometre) ile kontrol edilmiştir.

3.2.2. Kimyasal analizler

PEHA ince filmlerinin kimyasal karakterizasyonları, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi ile PEHA ince filmlerindeki ana fonksiyonel grupların tanımlanmasını amaçlanmıştır. Monomer EHA ve PEHA ince filminin FTIR spektrumları $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ThermoScientific Nicolet iS10 cihazı ile kaydedilmiştir. XPS analizi ile PEHA ince filmindeki elementleri doğrulamak ve yüzde miktarlarını öğrenmek amacıyla genel tarama yapılmıştır. Ayrıca, kimyasal yapıların bağlanma enerjilerini hesaplamak amacıyla yüksek çözünürlükte XPS analizleri de gerçekleştirilmiştir. Genel tarama (200 eV geçiş enerjisi, 1 eV adım boyutu) ve yüksek çözünürlük (30 eV geçiş enerjisi, 0,1 eV adım boyutu) modlarında analizler ThermoScientific K-Alpha cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Islanabilirlik analizi

PEHA ince filmlerin temas açısı değerleri, gonyometre tipi bir temas açısı ölçüm cihazı (Kruss Easy Drop) kullanılarak ölçülmüştür. Deneyler oda sıcaklığında, pH değeri 7 civarında olan 2 μL hacminde silikon tabaka üzerine kaplanmış saf su ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, gündelik hayatta kullanılan süt, vişne ve kola gibi sıvılar da PEHA ince film kaplı bambu kumaş üzerine 5 μL hacminde damlatılarak benzer yaklaşımla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Yüzey pürüzlülüğü analizi

Silikon tabaka üzerine kaplanmış PEHA ince filminin ortalama pürüzlülük (R_a) ve kök ortalama kare (R_q) değerleri ile yüzey görüntüsü Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (TT-2 AFM Workshop) cihazı kullanılarak $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ 'lik alanda yarı temas modunda gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Optik geçirgenlik analizi

Kaplanmamış ve PEHA ince film kaplanmış lamel camın görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri 400-700 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre cihazı (Shimadzu UV-1800) ile ölçülmüştür.

3.2.6. Kaplamanın narin yüzeye uygulanabilirliği ve konformalitesinin analizi

Islanmaya karşı hassas narin yapılı kağıt havlunun ve gözenekli yapıya sahip bambu esaslı kumaşın PEHA ince film ile kaplanmadan önceki ve sonraki durumları SEM (Model LS-10, Zeiss) ile analiz edilmiştir. SEM deneyinden önce numunelerin arka yüzeyleri çift taraflı bantla tutuculara yerleştirilmiş ve ardından aşırı yüzey yüklenmesini önlemek için bir püskürtme kaplayıcı (Model 108, CressingtonScientific Instruments Ltd) kullanılarak yaklaşık 5 nm kalınlığında bir altın tabaka ile kaplanmıştır.

3.2.7. PEHA ince filminin dayanıklılığının araştırılması

PEHA ince filmlerinin yüzey üzerindeki dayanıklılığı 3 farklı yaklaşım ile test edilmiştir. Bu kapsamda çözücülere karşı dayanım, yıkama ve yüzeye yapışma testleri gerçekleştirilmiştir. PEHA ince filmleri ile kaplanmış silikon tabaka alttaşları, ayrı ayrı içlerinde su, aseton ve propanol bulunan beherlere yerleştirildikten sonra 24, 48 ve 72 saat bekletilmiştir. Her 24 saatte bir, kimyasalların aşındırıcı etkileri sonucu film kalınlıkları arasında bir fark olup olmadığı refraktometre cihazı ile kontrol edilmiştir. PEHA ince filmi kaplı bambu esaslı kumaş, 30 dakika boyunca 30°C sıcaklıkta sıvı deterjan kullanılarak yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra kumaş oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Tamamen kuruduktan sonra tekrar temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

PEHA ince filminin alttaş yüzeyine yapışması bant soyma testi ile değerlendirilmiştir. PEHA kaplanmış silikon tabakanın yüzeyine neşter yardımıyla birbiri ile çakışan iki çizgi çizilmiştir. Çizilen yüzeyin üzerine basınca duyarlı bir bant yapıştırılıp parmak ucu ile hafifçe bastırıldıktan sonra hızlıca çıkarılmıştır. Bant çıkarıldıktan sonra oluşan döküntü ve kusurlar optik mikroskop (iSCOPE, euromex, Hollanda) kullanılarak gözlemlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaplama Hızları

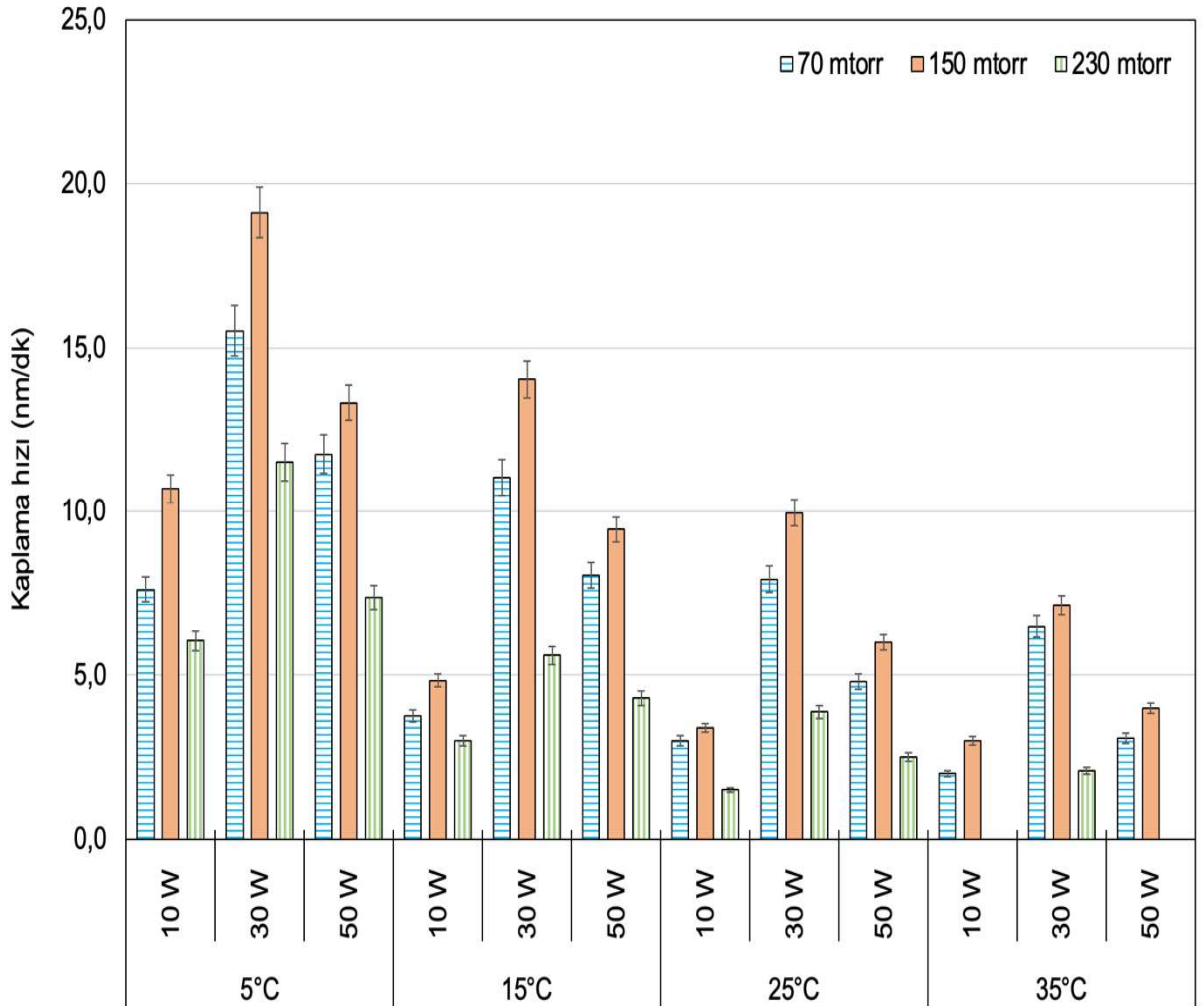
Plazmanın reaktörden geri yansımaması ve istikrarlı bir şekilde oluşabilmesi için eşleştirme ünitesi kullanılarak bobin pozisyonları dikkatlice ayarlanmıştır. Sağlıklı plazma oluşumunu sağlayan bir diğer kritik unsur, sistemde gaz kaçağının olmamasıdır. Bu nedenle reaktör vakuma alınmadan önce besleme hatları kapatılmış ve vakum pompası ile reaktör arasındaki vana izole edilmiştir. Reaktör içerisindeki basınç artış hızı gözlemlenerek olası kaçaklar tespit edilmiştir. Kaçak tespit edildiğinde bağlantı elemanları vakum yağı ile yağlanarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Reaktörün temel basıncının 10 mTorr'un altına düşmesi sağlanana kadar polimerizasyon deneylerine başlanmamıştır. Kaplama hızlarının doğruluğu, lazer interferometre ile yapılan in-situ ölçümler sonrası refraktometre cihazıyla test edilmiştir. Her iki yöntemin sonuçları, kaplama hızlarının uyumlu olduğunu ortaya koymuştur.

Reaktör basıncının, plazma gücünün ve alttaş sıcaklığının PEHA ince film kaplama hızına etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, PEHA ince filmlerinin üretimi; 3 farklı reaktör basıncında (70, 150 ve 230 mTorr), 3 farklı plazma gücünde (10, 30 ve 50 W) ve 4 farklı alttaş sıcaklığında (5, 15, 25 ve 35 °C) gerçekleştirilmiştir. Farklı reaktör basıncı, plazma gücü ve alttaş sıcaklığında ölçülen kaplama hızları, Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Tüm diğer PECVD parametreleri sabit tutulduğunda reaktör basıncı 70 mTorr'dan 150 mTorr'a yükseldiğinde kaplama hızlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış, reaktör içerisindeki monomer alıkonma süresinin uzamasına bağlanabilir. Yüzeyde daha fazla molekül adsorpsiyonu, kaplama hızındaki artışın ana nedenlerinden biri olarak değerlendirilmiştir (Ozaydin-Ince ve Gleason, 2009). Ancak reaktör basıncı 150 mTorr'dan 230 mTorr'a çıkarıldığında kaplama hızında düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, artan alıkonma süresinin reaksiyon sonlanmalarında artışa ve ortalama serbest yolun azalması sonucu bazı istenmeyen gaz reaksiyonlarının başlamasına neden olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir (Mercan ve Karaman, 2021).

Diğer tüm PECVD parametreleri sabitken, plazma gücünün kaplama hızına etkisi incelendiğinde plazma gücü 10 W'dan 30 W'a artırıldığında Denklem 4.1'de gösterilen Yasuda (Yasuda ve Wang, 1985) eşitliğinde beklendiği üzere, kaplama hızlarında bir artış gözlemlenmiştir.

$$MJ/Kg = (W/FM) \times 1340 \quad (4.1)$$

Denklemden W, F ve M sırasıyla; plazma gücünü, monomerin akış hızını ve monomerin molekül ağırlığını tanımlamaktadır. Yasuda eşitliğine göre plazma gücünün artması, monomer molekülü başına düşen enerji miktarını artırarak kaplama hızında artışa yol açmaktadır. Ancak plazma gücü 50 W'a yükseltildiğinde kaplama hızında beklenen artış yerine bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni, artan plazma gücünün kaplamadan ziyade yüzey aşınmasını artırması olarak öne sürülmüştür. PECVD süreçlerinde kaplama ve aşınma mekanizmalarının eşzamanlı gerçekleştiği bilinmektedir (d'Agostino ve ark., 1990). Bu çalışmada, yüksek plazma gücünde aşınma mekanizmasının baskın hale geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Farklı PECVD parametrelerinde üretilen PEHA ince film kaplama hızları

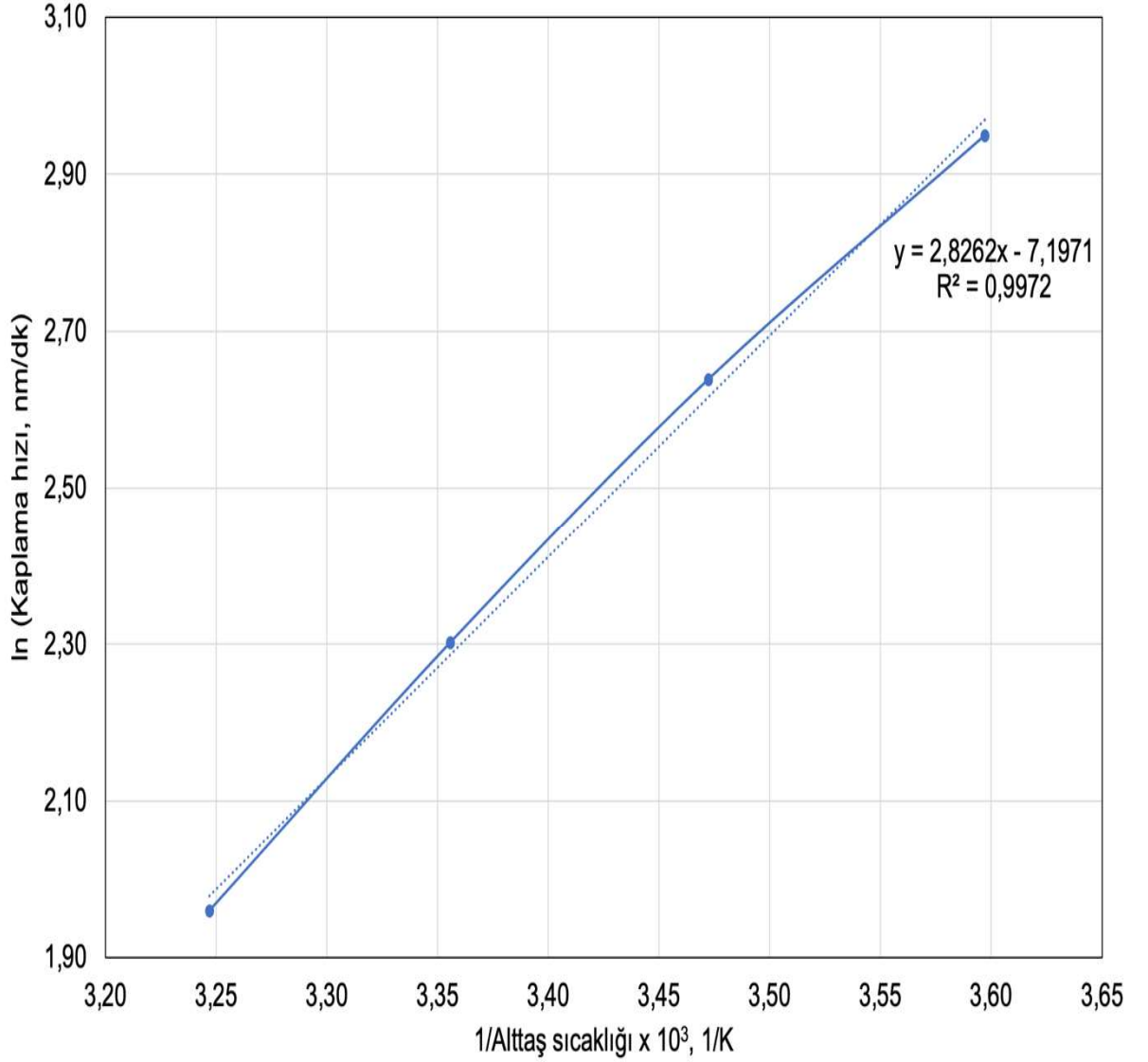
Tüm diğer PECVD parametreleri sabit tutulduğunda, alttaş sıcaklığının artışı kaplama hızında düşüşe neden olmuştur. Bu etkinin mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla PEHA ince filmin kaplama hızına ilişkin görünür aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Gaz fazı polimerizasyon yöntemlerinde, üretilen polimerik ince filmin ağırlığı genellikle reaktöre beslenen monomerin ağırlığından çok daha düşüktür. Bu nedenle, polimerizasyon sırasında monomerin polimere dönüşüm oranı düşük kabul edilir ve reaktördeki monomer konsantrasyonunun sabit olduğu varsayılabilir (Mao ve Gleason, 2004; Martin ve Gleason, 2006). Dolayısıyla, PEHA kaplama hızı ile reaksiyon hız sabiti arasında doğrudan bir ilişki olduğu öne sürülebilir.

En yüksek kaplama hızının elde edildiği 30 W plazma gücü ve 150 mTorr reaktör basıncındaki hız verileri kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu koşullar altında, kaplama hızının yalnızca alttaş sıcaklığına bağlı olduğu varsayılmıştır. Sıcaklık ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki Denklem 4.2'de verilen Arrhenius eşitliği ile tanımlanmıştır:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.2)$$

Denklemden yer alan k , E_a , R , T ve A sırasıyla; reaksiyon hız sabitini, polimerizasyonu başlatmak için gerekli olan minimum aktivasyon enerjisini, gaz sabitini, reaksiyon sıcaklığını ve frekans faktörünü temsil etmektedir. Şekil 4.2'de, 30 W plazma gücünde ve 150 mTorr reaktör basıncında farklı alttaş sıcaklıklarındaki PEHA kaplama hızlarının yarı logaritmik grafiği gösterilmektedir. Bu grafik, sıcaklık ve kaplama hızı arasındaki ilişkiyi daha net ortaya koyarak aktivasyon enerjisi hesaplamaları için temel sağlamaktadır. Şekil 4.2'deki grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi $-23,50$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. PEHA üretiminde, alttaş sıcaklığı ile kaplama hızı arasında gözlemlenen ters orantı nedeniyle negatif aktivasyon enerjisi beklenmedik bir durum değildir. Tek yönlü tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi, CVD süreçlerinde de kaplama hızını belirleyen temel faktör, reaksiyon sırasında en yavaş adım olarak bilinen hız sınırlayıcı adımdır. Bu adımlar arasında yüzey reaksiyon hızı ve adsorpsiyon (kütle taşınım kontrolü) en önemli hız sınırlayıcı mekanizmalar olarak öne çıkmaktadır (Khlyustova ve Yang, 2021; Prasath ve Lau, 2023). Hesaplanan negatif aktivasyon enerjisi, PEHA ince film üretiminde adsorpsiyon hızının yüzey reaksiyon hızından daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum, yüksek alttaş

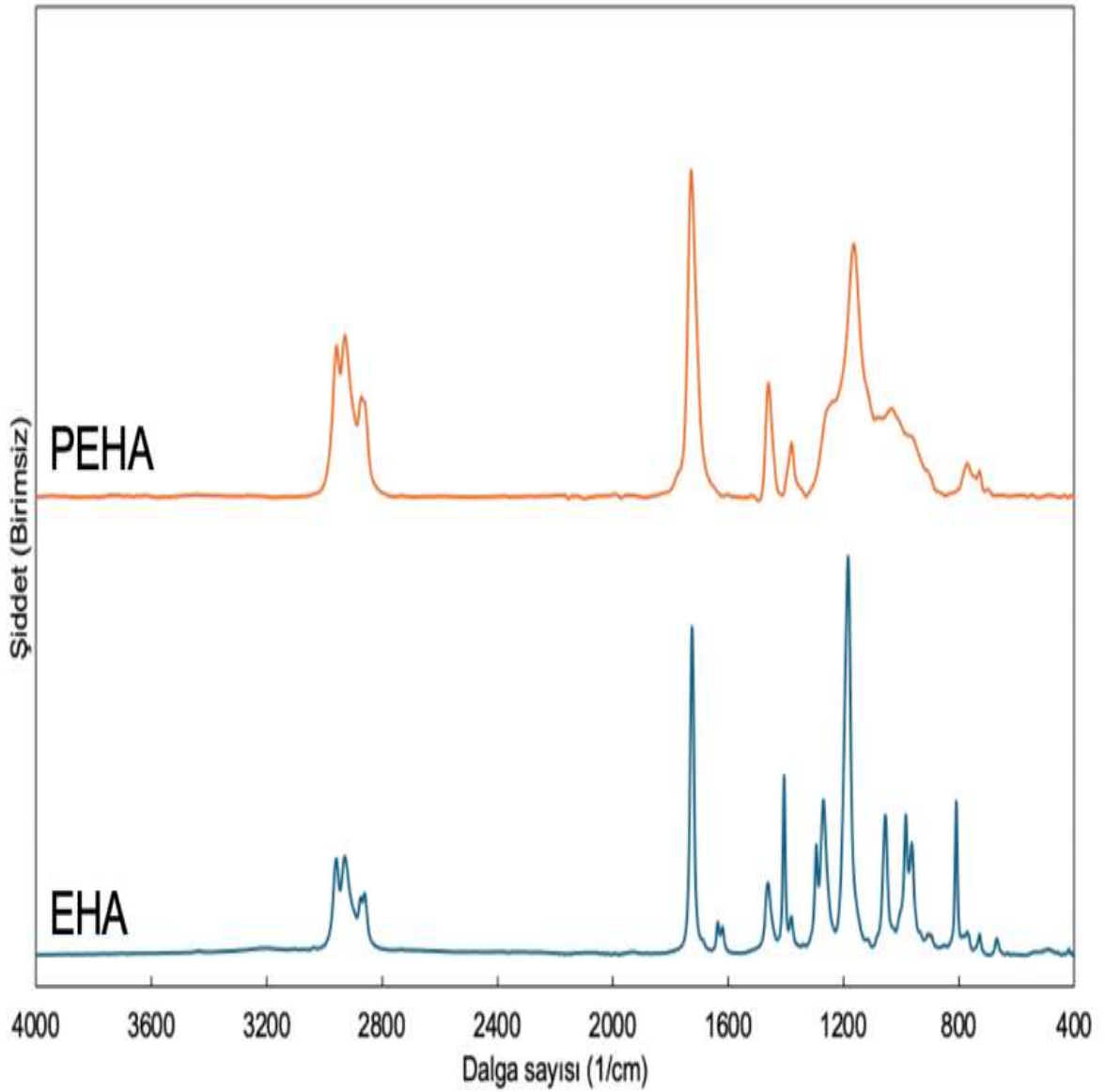
sıcaklıklarında adsorpsiyon sınırlı bir mekanizmanın kaplama hızını baskıladığını ve PEHA kaplama sürecindeki kinetik kontrolün bu aşamada gerçekleştiğini işaret etmektedir. PEHA polimerizasyonu esnasında, monomer adsorpsiyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2. En yüksek kaplama hızının elde edildiği PECVD parametrelerinde farklı altaş sıcaklıklarındaki PEHA kaplama hızlarının yarı-logaritmik grafiği

4.2. İnce Film Yapısı

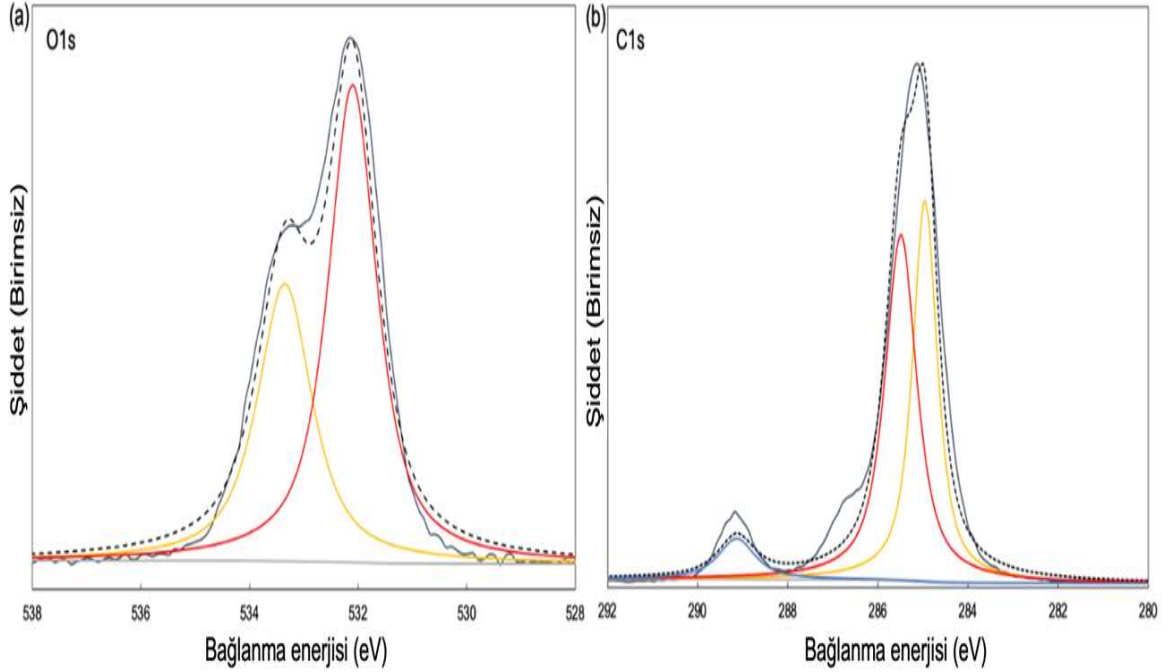
En yüksek kaplama hızının elde edildiği PEHA ince filmlerinin kimyasal özellikleri incelenmiştir. PEHA ince filminin FTIR spektrumu, EHA monomeri ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.3'te verilmiştir. Her iki spektrumda ortak olarak gözlemlenen ana pikler; 1730 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1250 ve 1000 cm^{-1} arasında C-O pik gerilmesi, 1460 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} arasındaki pikler, $-\text{CH}_2$ veya $-\text{CH}_3$ titreşimine ve 2950 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} civarındaki pikler, C-H gerilmesine aittir. Bu ortak bağların dışında, monomerde ayrıca 1635 cm^{-1} 'deki C=C bağı da tespit edilmiştir (Lin-Vien ve ark., 1991; Şakalak ve Karaman, 2019). PEHA ince filminde 1635 cm^{-1} 'deki C=C bağına tespit edilmemesi, polimerizasyonun C=C bağı üzerinden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.3. PEHA ince filmi ile EHA monomerine ait FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

PEHA ince filminin kimyasal yapısı ile ilgili daha detaylı verilere ulaşabilmek için ayrıca XPS analizi de yapılmıştır. XPS genel tarama sonuçlarına göre, beklenildiği üzere sadece C ve O elementleri tespit edilmiştir. Atomik yüzdeler sırasıyla %81,98 (C) ve %18,02 (O) olarak bulunmuş ve bu değerler EHA monomerinin teorik değerleri (%84,62 C ve %15,38 O) ile büyük ölçüde örtüşmüştür. PEHA ince filminin yüksek çözünürlüklü XPS analizi de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 a ve b’de, sırasıyla, yüksek çözünürlükte O1s ve C1s XPS spektrumları gösterilmektedir. O1s ve C1s pikleri sırasıyla iki ve üç bileşene eğri uyarlanmıştır. O1s spektrumundaki 533,35eV ve 532,10eV bağlanma enerjileri sırasıyla O=C-O ve C-O-C bağlarına denk gelmektedir.

C1 s spektrumundaki 289,13 eV, 285,49 eV ve 284,95 eV bağlanma enerjileri sırasıyla C=O, C-O ve C-C bağlarına denk gelmektedir. (Beamson ve Briggs, 1992; You ve ark., 2013).

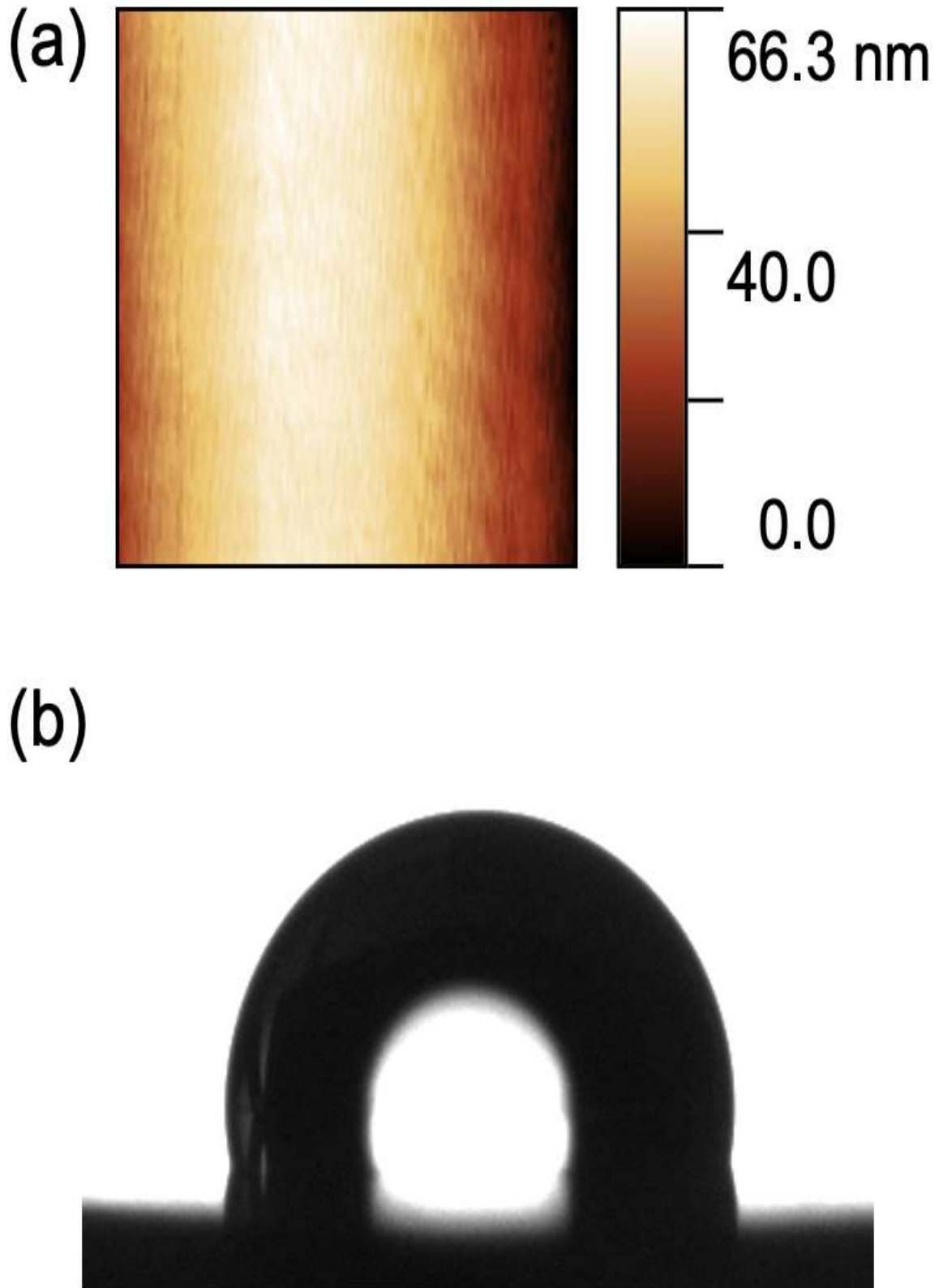


Şekil 4.4. a) İki eğri içeren O1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS taraması ve b) üç eğri içeren C1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS taraması

Bu çalışmada FTIR spektrumları incelendiğinde, PEHA ince filminde bazı pik genişlemelerinin gözlemlendiği belirtilmelidir. Ancak bu çalışmada elde edilen FTIR spektrumları, monomerdeki fonksiyonel grupların genel olarak büyük ölçüde korunduğunu göstermektedir. PECVD yönteminde, yüksek plazma gücüne maruz kalan monomerlerin aşırı iyon, elektron ve UV bombardımanına uğrayarak düzensiz bağlanmalar ya da istenmeyen kimyasal yapıların oluşmasına neden olabileceği bilinmektedir (Badyal, 2001; Vasudev ve ark., 2013; Rupper ve ark., 2017). Bu durum, yoğun enerjik ortamda gerçekleştirilen polimerizasyon sürecinin sonucu olarak fonksiyonel grup kayıplarıyla ilişkilendirilebilir. Söz konusu etkilerin FTIR sonuçları gibi XPS sonuçlarını da etkilemesi kaçınılmazdır. Bu çalışmada kullanılan PECVD sistemi, indüktif olarak eşleşmiş düzlemsel (planar) özel bir reaktör tasarımıdır. Reaktörde uygulanan plazma gücünün efektif olarak %15'ten düşük olması nedeniyle, bu sistemdeki kimyasalların iyon, elektron ve UV bombardımanına daha az maruz kaldığı bilinmektedir (Daltrini ve ark., 2008). Bu durum, geleneksel PECVD

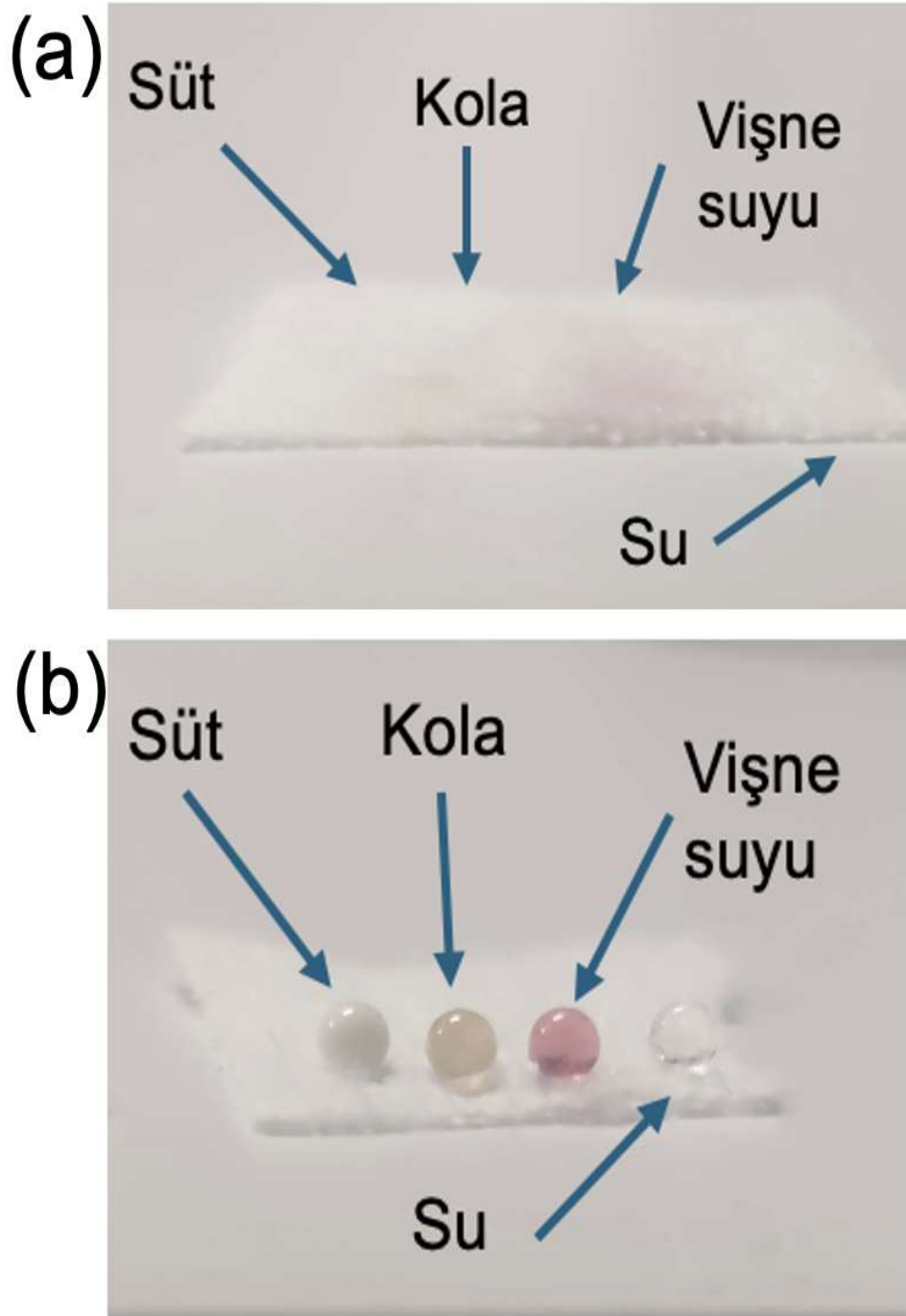
sistemlerine göre polimerin kimyasal yapısında daha az kusur oluşmasını sağlamaktadır. Genel olarak FTIR ve XPS analizleri, PEHA ince filmlerinin başarıyla üretildiğini doğrulamaktadır.

Silikon tabaka üzerine kaplanmış olan PEHA ince filminin R_q ve R_a değerleri sırasıyla 14,65 ve 12,39 nm olarak ölçülmüştür. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda yapılan AFM analizinin sonucunun görüntüsü, Şekil 4.5 a'da gösterilmektedir. AFM analizi, PEHA ince film yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğunu doğrulamaktadır. Bu gözlem literatürdeki diğer CVD polimerizasyon çalışmaları ile örtüşmektedir. CVD yöntemi ile üretilen ince filmlerin düşük pürüzlülük değerlerine sahip olduğu bilinmektedir (Petruczok ve ark., 2014). PEHA ince film kaplı silikon tabakanın su ile temas açısı $102,7^\circ$ (Şekil 4.5 b) olarak ölçülmüştür. Kaplanmamış silikon tabakanın su ile temas açısının $57,5^\circ$ olduğu gözönüne alındığında, temas açısı sonucu PEHA ince filminin hidrofobik yapısını doğrulamaktadır.



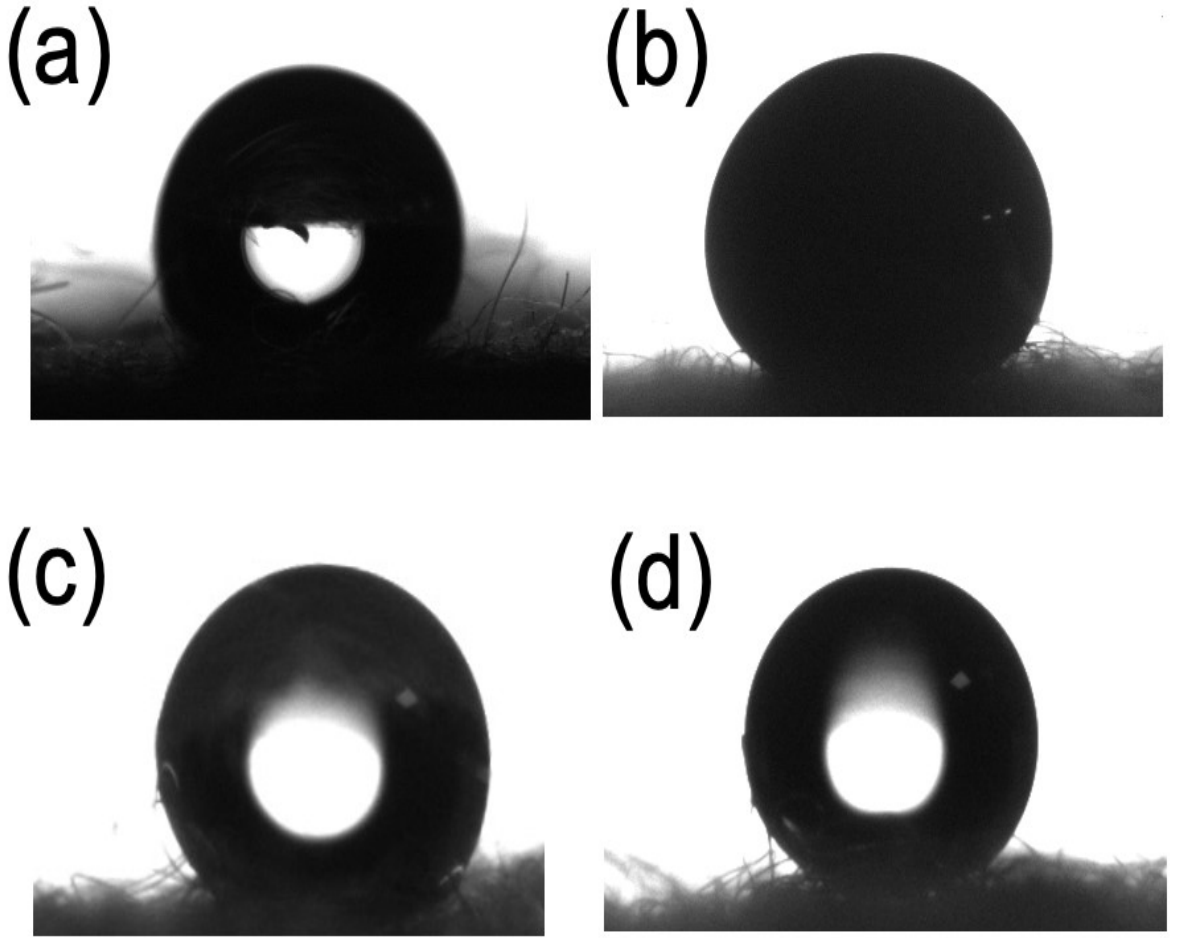
Şekil 4.5. a) Silikon tabaka yüzeyine kaplanmış PEHA ince filmine ait AFM görüntüsü ve b) ilgili temas açısı ölçümüne ait görüntü

PEHA ince filminin ıslanma performansı sadece suya karşı değil, gündelik hayatta yüzeylerin karşılaşılabileceği süt, kola ve meyve suyu (vişne suyu) gibi sıvılara karşı da test edilmiştir. Bahsi geçen sıvılar, kaplanmamış ve PEHA ince film kaplı bambu kumaş üzerine damlatıldı. Her iki kumaş üzerine damlatılan sıvıların, yüzeydeki görüntüleri sırasıyla Şekil 4.6 a ve b’de gösterilmiştir.



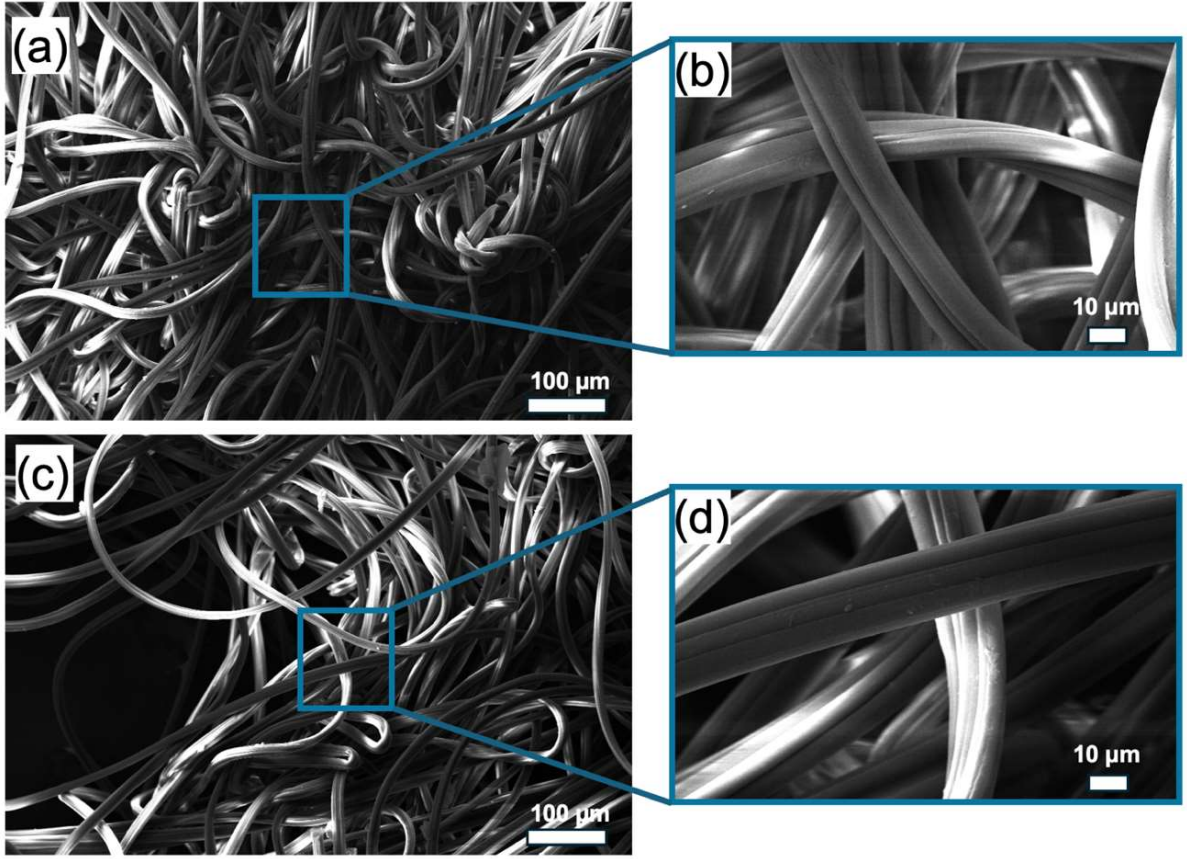
Şekil 4.6. a) Kaplanmamış ve b) PEHA ile kaplanmış bambu kumaşların çeşitli sıvılara maruz bırakıldıktan sonraki fotoğrafları

Oldukça hidrofilik yapıya sahip olan kaplanmamış kumaş tüm sıvıları temas ettiği anda tamamen emmiştir. PEHA ince film kaplı kumaşta ise sıvılar küresel şekil alıp, yüzeyi ıslatmamıştır. Temas açısı ölçümleri için tüm sıvılardan 5 µL damla her iki kumaşa da damlatılmıştır. Beklenildiği üzere, kaplanmamış kumaş tüm sıvıları emdiği için temas açısı değeri 0° olarak hesaplanmıştır. PEHA kaplı kumaş da ise su, vişne suyu, süt ve kolanın temas açısı ölçümleri sırasıyla; 139,8°, 132,8°, 131,5° ve 129,4° olarak ölçülmüştür. Temas açısı ölçümlerine ait görüntüler Şekil 4.7 (a-d)'de gösterilmektedir. PEHA ince film kaplı kumaşın su ile temas açısı, silikon tabaka üzerine kaplanmış PEHA'dan çok daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı arasındaki ilişkiyi açıklayan Wenzel etkisi ile ilişkilendirilebilir (Wenzel, 1949; Gürsoy ve Kocadayıoğulları, 2023). Wenzel etkisine göre, hidrofilik yüzeylerde pürüzlülük arttıkça yüzey daha hidrofilik hale gelirken, hidrofobik yüzeylerde pürüzlülüğün artması yüzeyin daha hidrofobik olmasına neden olur. Fiberli yapısı sayesinde daha pürüzlü bir yüzey oluşturan kumaş yüzeyindeki hidrofobik PEHA kaplamasının, silikon tabaka yüzeyindeki PEHA kaplamasına kıyasla daha yüksek temas açısı göstermesinin temel sebebi de Wenzel etkisi olabilir. Temas açısı sonuçları ile ilgili diğer bir dikkat çekici nokta ise, kompleks sıvıların temas açısı değerlerinin sudan daha düşük olmasıdır. Meyve suyunun içindeki organik asitler ve pigmentlerin, yüzey gerilimini düşürmüş olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, koladaki şeker ve karbonik asit de yüzey enerjisini etkileyerek temas açısında düşüşe sebep olmuş olabilir. Meyve suyu ve kola kadar asidik olmamasına rağmen, sütün suya kıyasla düşük temas açısı göstermesinin nedeni, sütteki yağ (%3,5) ve fosfolipid içeriğine bağlanabilir (Pan ve ark., 2019).



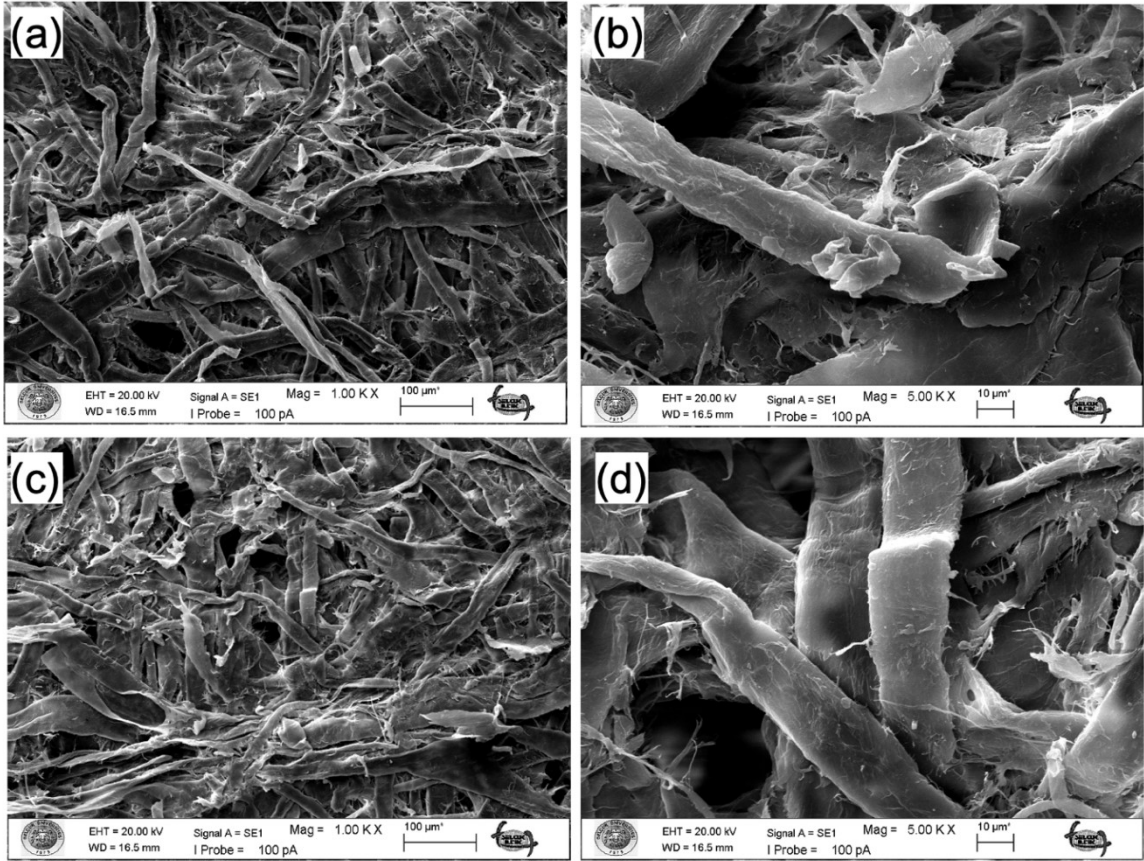
Şekil 4.7. PEHA kaplı kumaş yüzeyinde farklı sıvılara ait temas açısı görüntüleri: a) kola, b) süt, c) vişne suyu ve d) su

Gaz fazı kaplama tekniklerinden biri olan CVD'nin önemli avantajlarından biri de gözenekli malzemelerin yapısını koruyarak konformal kaplama sağlayabilmesidir (Bacheller ve Gupta, 2024). Çıplak göz ile PEHA ince film kaplaması sonrasında kumaşın renginde ya da yapısında bir fark gözlemlenmemiştir. PEHA ince film kaplamasının yüzey üzerindeki etkilerinin daha detaylı bir şekilde incelenmesi amacıyla, SEM analizi de gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış (Şekil 4.8 a ve b) ve PEHA kaplanmış (Şekil 4.8 c ve d) bambu kumaşların SEM görüntüleri 1.000 X (Şekil 4.8 a ve c) ve 5.000 X (Şekil 4.8 b ve d) büyütmelerde elde edilmiştir. Kaplama öncesi ve sonrası SEM sonuçlarından kumaşın gözenekli yapısının korunduğunu net bir şekilde görülmektedir. Bu durum, PEHA kaplama yaklaşımının gözenekli malzemelerin nefes alabilirliğini koruma yeteneğine sahip olduğunu doğrulamaktadır.



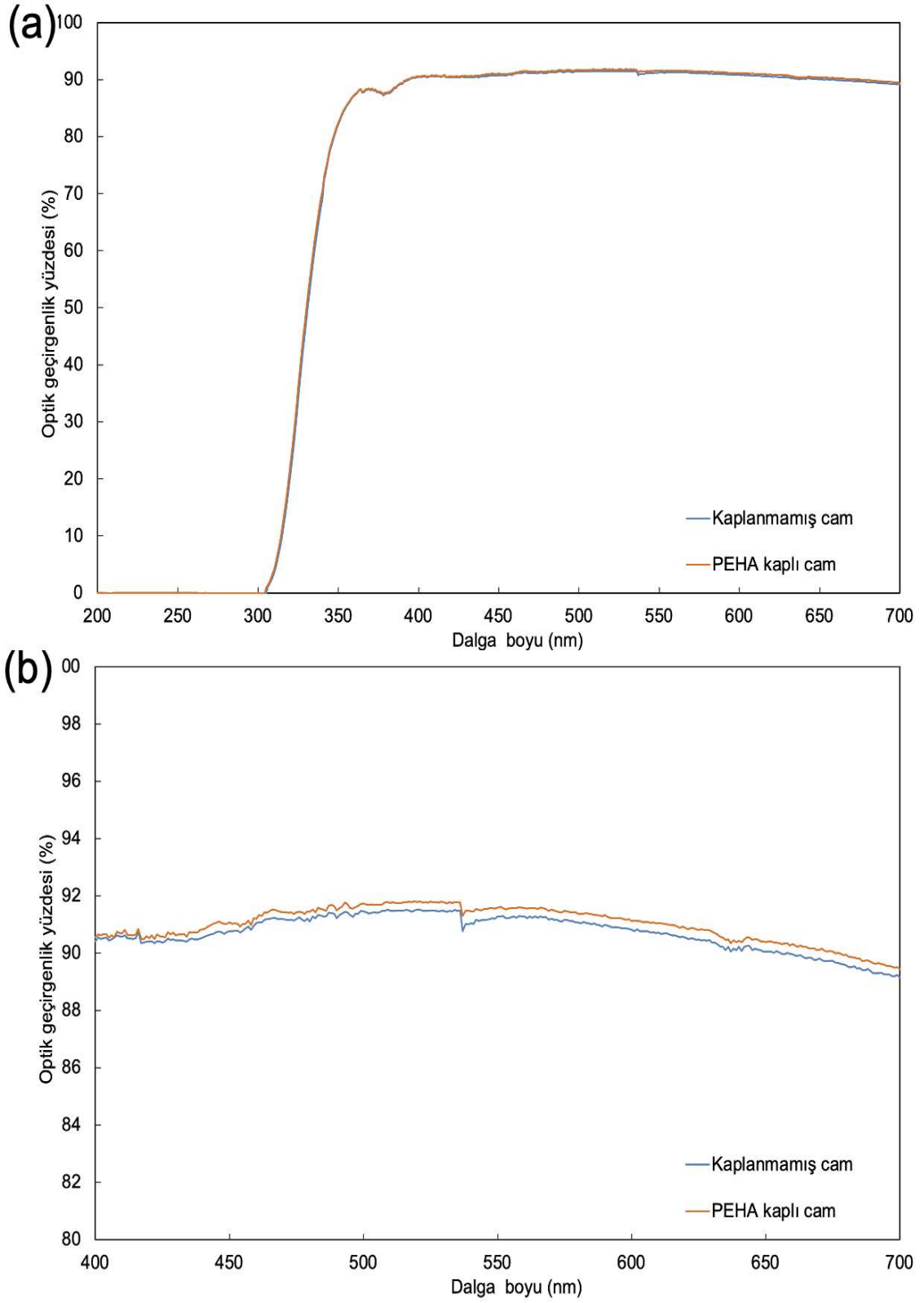
Şekil 4.8. a ve b) Kaplanmamış; c ve d) PEHA ile kaplanmış bambu kumaşlara ait SEM görüntüleri

PECVD yöntemiyle üretilen PEHA ince filmlerinin ıslanmaya karşı oldukça hassas alttaşlara da başarıyla uygulanabileceğinin gösterilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, hassas bir alttaş olan kağıt havlu yüzeyi PEHA ince filmiyle kaplanmıştır. Kaplama işlemi başarılı bir şekilde tamamlanmış ve yüzeyde herhangi bir deformasyon olup olmadığını incelemek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9 a ve b ile Şekil 4.9 c ve d’de, sırasıyla kaplanmamış ve PEHA ince film ile kaplanmış kağıt havlunun SEM görüntüleri verilmiştir. Analizler sonucunda, kaplama sonrasında yüzeyde herhangi bir deformasyon gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, literatürdeki CVD polimerizasyon çalışmalarındaki sonuçlarla uyum içerisindedir (Bacheller ve Gupta, 2024). Bu çalışmada narin, ıslanmaya duyarlı malzemelerin PECVD yöntemi ile başarıyla kaplanabileceğini göstermektedir.



Şekil4.9. a, b) Kaplanmamış; c ve d) PEHA ile kaplanmış kağıt havluya ait SEM görüntüleri

Bu çalışma kapsamında nanoskalada üretilen PEHA ince filmleri, geleneksel yöntemlerle kütle (bulk) formunda üretilen PEHA'nın ulaşmasının oldukça güç, hatta imkânsız olduğu özellikleri kazandırma potansiyeline sahiptir. Kazanılan bu nitelikler, PEHA'nın daha önce kullanımının mümkün olmadığı alanlarda değerlendirilmesine olanak sağlayabilir. Bu yenilikçi özelliklerden biri de yüksek optik geçirgenlik olabilir ve bu durum, PEHA'nın optik uygulamalarda kullanımını destekleyebilir. Bu doğrultuda, PEHA ince filminin görünür bölgedeki optik geçirgenlik özellikleri UV/Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Kaplanmamış ve PEHA ince film kaplı camların görünür bölgedeki ışık geçirgenliklerine ait spektrumlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10 a ve b'de gösterilmektedir. Sonuçlar, literatürdeki CVD polimerizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara benzer şekilde, PEHA ince film kaplamasının görünür bölgede herhangi bir optik kayba yol açmadığını göstermektedir (Tuna ve ark., 2024). Dahası, PEHA ince filmi yansıma önleyici bir katman gibi davranıp, optik geçirgenlikte az da olsa bir artışa sebep olmuştur. Bu gözlemin muhtemel nedeni, PEHA filminin kırılma indisinin ($\sim 1,45$), hava (~ 1) ve camın ($\sim 1,5$) kırılma indisleri arasında olmasıdır (Şakalak ve Karaman, 2019).

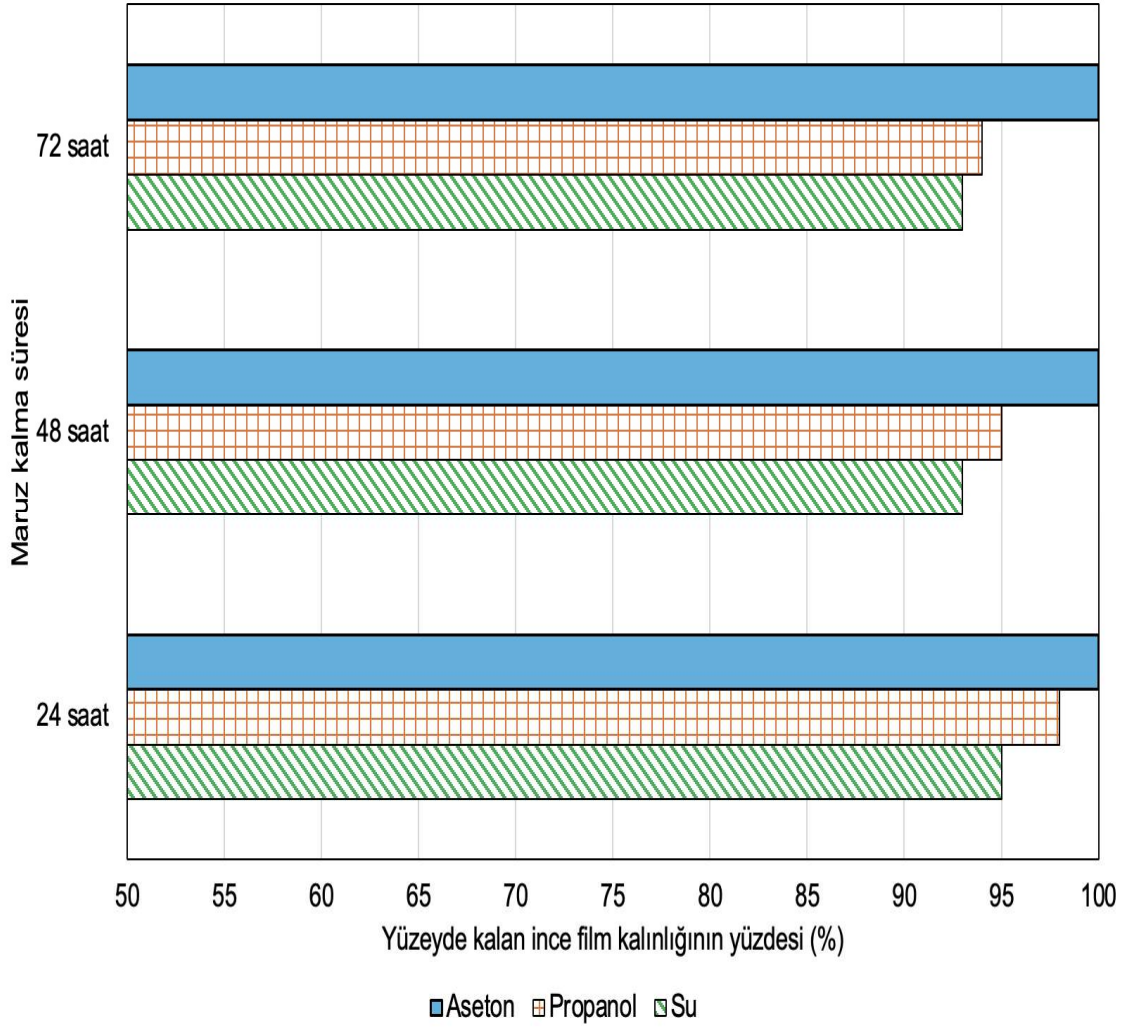


Şekil 4.10. a) PEHA ince film kaplamasından önce ve sonra cam substratlar için UV-Vis geçirgenlik spektrumları, b) ilgili spektrumun yakın görüntüsü

Bu durumda, yüzeye gelen ışığın bir kez hava ve PEHA ince film arasındaki yüzeyden, bir kez de ince film ve cam ara yüzeyinden yansımaya neden olması beklenir (Dutriez ve ark., 2016). Bu yüzden, toplam yansıtma daha düşük olur, bir başka ifade ile toplam geçirgenlik artar. Ayrıca, AFM sonuçlarında gözlemlenen düşük yüzey pürüzlülüğünün bir diğer avantajı da optik uygulamalarda ışık saçılımını artırmamasıdır. Bu durum, PEHA kaplamasının optik geçirgenliğini olumlu yönde etkileyerek herhangi bir optik kayba neden olmamasına katkı sağlamaktadır (Larena ve ark., 2002; Genna ve ark., 2024).

İnce filmlerin günlük uygulamadaki performansı, çeşitli çevresel faktörlere karşı dayanıklılıklarıyla doğrudan ilişkilidir. PEHA ince filmlerin endüstriyel uygulamalarda ve gündelik yaşamda güvenilir bir şekilde kullanılabilirliğini değerlendirmek için farklı deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, PEHA ince filmlerinin çözücülere karşı dayanım, yıkama ve yüzeye yapışma testleri gerçekleştirilmiştir ve detaylı bir şekilde incelenmiştir.

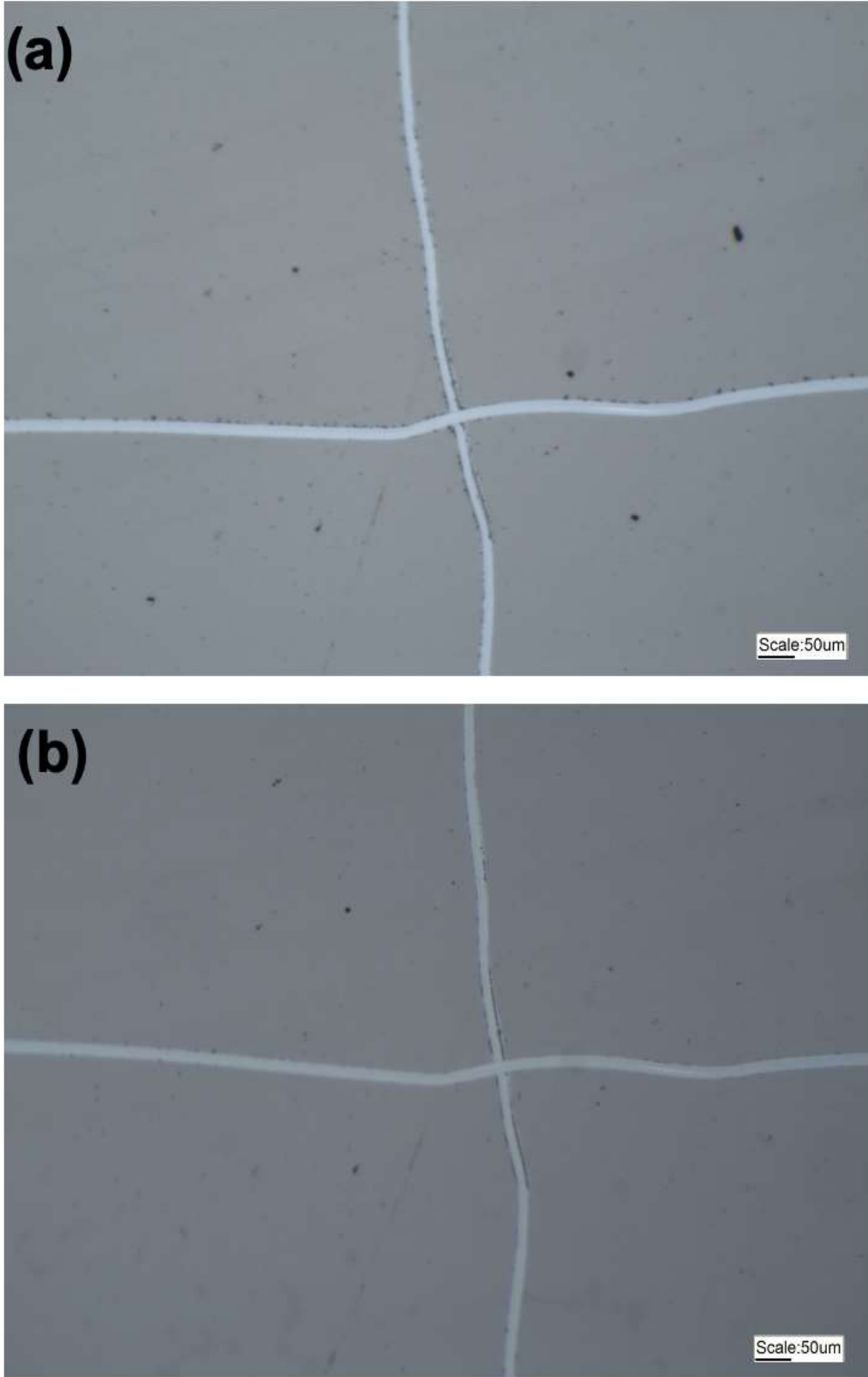
İlk olarak, PEHA ince filmlerin çözücülere karşı dayanımı test edilmiştir. Bu amaçla, silikon tabakalar üzerine kaplanmış PEHA ince filmleri sırasıyla su, propanol ve aseton içeren çözeltilerde 24, 48 ve 72 saat süreyle bekletilmiştir. Belirtilen sürelerin sonunda numunelerin yüzeyinde kalan film yüzdesi hesaplanmış ve kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.11’de sunulan sonuçlar, PEHA ince filmlerin tüm çözücülere karşı kimyasal stabilitesini koruduğunu ve 72 saatlik maruziyetin ardından bile yüzeydeki kaybın %10’dan az olduğu bulunmuştur. PECVD prosesindeki yoğun plazma ortamı, polimerlerin çapraz bağlanmasını ve filmlerin kimyasal stabilitesini artırmış olabilir (Gorga ve ark., 2006; Drews ve ark., 2008; Pfluger ve ark., 2009; Coplan ve ark., 2024). Florlu polimerlerin kimyasal olarak inert yapıları, çeşitli çözücülere ve çevresel koşullara karşı yüksek direnç göstermeleri nedeniyle büyük bir avantaja sahiptir. Ancak, flor içermeyen PEHA’nın benzer performans sergilemesi, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Florlu polimerlerle benzer bir kimyasal stabilite sergilemesi, PEHA’nın bu tür uygulamalarda etkili bir alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu sonuç, flor içermeyen polimerlerin potansiyelini artırmakta ve bu tür malzemelerin çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımını teşvik etmektedir.



Şekil 4.11. Çözücülere 24, 48 ve 72 saat maruz kaldıktan sonra silikon tabaka yüzeylerindeki PEHA ince filmlerinin kalınlık değişimi

PEHA ince filmi ile kaplanmış bambu esaslı kumaşlar 30°C’de, 30 dk boyunca sıvı deterjan ile yıkanmıştır. Kumaşlar kurutulduktan sonra temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrasında temas açısı sonuçları arasında anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar, PEHA ince filminin yıkamaya karşı dayanıklı olduğunu göstermektedir.

PEHA ince filminin alttaş yüzeyine yapışma performansını değerlendirmek amacıyla yapışkan bant soyulma testi gerçekleştirilmiştir. Bu test kapsamında, silikon tabaka üzerine kaplanmış PEHA ince filmi neşter ile çizilmiş ve optik mikroskop altında gözlemlenmiştir. Ardından, çizilen PEHA ince filminin üzerine basınca duyarlı bir yapışkan bant yapıştırılarak yüzeyden kaldırılmıştır. Test sonrası yüzey, tekrar optik mikroskop ile incelenmiş ve yüzeydeki döküntü ile kusurlar değerlendirilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.12 a ve b’de sunulmuştur.



Şekil 4.12. Silikon tabaka yüzeyine kaplanmış PEHA ince filminin optik mikroskop görüntüleri:

a) yapıştırıcı bant çekme testi öncesi ve b) sonrası

Soyulma test sonuçlarında belirgin yüzey kusurları gözlemlenmemiştir. PEHA ince filminin alttaş yüzeyine güçlü bir şekilde yapıştığı ve büyük ölçekli delaminasyon oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, PEHA filmin çapraz bağlanma derecesinin yanı sıra kaplama sırasında oluşan yoğun plazma ortamının, alttaş ile PEHA ince film arasında bir ara yüzey tabakası oluşturduğunu ve bu tabakanın dayanıklılığı artırdığını düşündürmektedir. Genel olarak, bu çalışmada yapılan dayanım testleri PEHA ince filmlerin kimyasal dayanıklılık ve yüzeye yapışma açısından yüksek performans gösterdiğini ortaya koymuştur. PEHA ince filmlerin, endüstriyel ve günlük uygulamalarda güvenilir bir seçenek olabileceğini göstermiştir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, hidrofobik PEHA ince filmlerinin üretimi çevre dostu PECVD yöntemi kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Reaktör basıncı, altta sıcaklığı ve plazma gücü dahil olmak üzere önemli PECVD parametrelerinin kaplama hızı üzerindeki etkisi sistematik olarak araştırılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında en yüksek kaplama hızı 19,1 nm/dk olarak kaydedilmiştir. PEHA ince filmleri, 139,8°'lik bir su temas açısına ulaşarak kayda değer bir hidrofobiklik sergilemiştir. Üretilen ince filmlerin süt, meyve suyu ve kola gibi günlük sıvılara karşı da hidrofobik özellikleri test edilmiştir. Ayrıca, ince filmler mükemmel solvent direnci, yıkama stabilitesi ve güçlü yapışma özellikleri göstererek kaplamanın sağlamlığını doğrulamıştır. Bu tez çalışması, PEHA'nın hidrofobik kaplama uygulamaları için umut verici flor içermeyen bir alternatif olma potansiyelini vurgulamaktadır.

5.2. Öneriler

Tez çalışması kapsamında üretilen PEHA ince filmlerinin hidrofobik uygulamalar dışında başka potansiyel uygulama alanlarında da kullanılabileceği düşünülmektedir. Örneğin, bu çalışmada PEHA ince filminin yansıma önleyici potansiyeli olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Bu tez çalışmasında geliştirilen yaklaşımla, başka flor içermeyen monomerlerin de polimerleri üretilerek, alternatif hidrofobik kaplamalar üretilir. Ayrıca, PECVD yöntemi ile EHA monomeri, başka monomerle birlikte kaplanarak farklı uygulama alanları için PEHA'nın kopolimerleri üretilir.

KAYNAKLAR

- abu hassan, H., Ghazali, M., Zainudin, N. ve Azhari, C., 2017, Wax Effect on Hydrophobic Properties of Banana Leaves, *Jurnal Kejuruteraan*, 29, 1-7.
- abu hassan, H., Ghazali, M., Meric, C. ve Azhari, C., 2019, Wettability effect of the surface morphologies of *Musa acuminata* leaves, *BioResources*, 14, 8331-8344.
- Aghito, M., Hernández Rodríguez, G., Antonini, C. ve Coclite, A. M., 2024, Controlled Wrinkle Patterning on Thin Films to Improve Hydrophobicity, *Langmuir*, 40 (25), 13017-13024.
- Akamatsu, Y., Makita, K., Inaba, H. ve Minami, T., 2001, Water-repellent coating films on glass prepared from hydrolysis and polycondensation reactions of fluoroalkyltrialkoxysilane, *Thin Solid Films*, 389 (1), 138-145.
- Améduri, B. ve Hori, H., 2023, Recycling and the end of life assessment of fluoropolymers: recent developments, challenges and future trends, *Chemical Society Reviews*, 52 (13), 4208-4247.
- Auriac, Y., Shanahan, M., Bressan, J. ve Meslif, A., 2000, Use of fluoroalkylsilanes as non-stick coatings for thermal by-products of linoleic acid, *International Journal of Adhesion and Adhesives - INT J ADHES ADHES*, 20, 257-261.
- Bacheller, S. ve Gupta, M., 2024, Surface modification of paper-based microfluidic devices via initiated chemical vapor deposition, *Lab on a chip*, 24.
- Badyal, J. P., 2001, Beyond the surface-Cold plasmas are streamlining the surface coatings industry, *Chemistry in Britain*, 37 (1), 45-46.
- Bae, G. Y., Min, B. G., Jeong, Y. G., Lee, S. C., Jang, J. H. ve Koo, G. H., 2009, Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (1), 170-175.
- Barati Darband, G., Aliofkhazraei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S. ve Kaboli, A., 2020, Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 1763-1802.
- Bayer, I. S., Steele, A., Martorana, P. J., Loth, E. ve Miller, L., 2009, Superhydrophobic cellulose-based bionanocomposite films from Pickering emulsions, *Applied Physics Letters*, 94 (16).
- Beamson, G. ve Briggs, D. R., 1992, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database.
- Bico, J., Marzolin, C. ve Quéré, D., 1999, Pearl drops, *Europhysics Letters*, 47 (2), 220.

- Blossey, R., 2003, Self-cleaning surfaces — virtual realities, *Nature Materials*, 2 (5), 301-306.
- Bonneville, D., Miller, J., Smith, C., Mascher, P. ve Bradley, J., 2021, Low-Temperature and Low-Pressure Silicon Nitride Deposition by ECR-PECVD for Optical Waveguides, *Applied Sciences*, 11.
- Bormashenko, E., Goldshtein, V., Barayev, R., Stein, T., Whyman, G., Pogreb, R., Barkay, Z. ve Aurbach, D., 2009, Robust method of manufacturing rubber waste-based water repellent surfaces, *Polymers for Advanced Technologies*, 20 (7), 650-653.
- Burkarter, E., Saul, C. K., Thomazi, F., Cruz, N. C., Roman, L. S. ve Schreiner, W. H., 2007, Superhydrophobic electrosprayed PTFE, *Surface and Coatings Technology*, 202 (1), 194-198.
- Burton, Z. ve Bhushan, B., 2006, Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces, *Ultramicroscopy*, 106 (8), 709-719.
- Chen, Y., Zhang, Y., Shi, L., Li, J., Xin, Y., Yang, T. ve Guo, Z., 2012, Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging, *Applied Physics Letters*, 101 (3).
- Cihanoğlu, G. ve Ebil, Ö., 2021, Robust fluorinated siloxane copolymers via initiated chemical vapor deposition for corrosion protection, *Journal of Materials Science*, 56.
- Cihanoğlu, G. ve Ebil, Ö., 2022, CVD-Deposited Oxygen-Selective Fluorinated Siloxane Copolymers as Gas Diffusion Layers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (6), 2633-2642.
- Coclite, A., Shi, Y. ve Gleason, K., 2012a, Controlling the Degree of Crystallinity and Preferred Crystallographic Orientation in Poly-Perfluorodecylacrylate Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition, *Advanced Functional Materials*, 22, 2167-2176.
- Coclite, A. M., Shi, Y. ve Gleason, K. K., 2012b, Grafted crystalline poly-perfluoroacrylate structures for superhydrophobic and oleophobic functional coatings, *Advanced Materials*, 24 (33), 4534.
- Coplan, M., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2024, Anti-fogging surfaces produced by plasma polymerization of acrylic acid, *Progress in Organic Coatings*, 188, 108232.
- Coulson, S. R., Woodward, I., Badyal, J. P. S., Brewer, S. A. ve Willis, C., 2000, Super-Repellent Composite Fluoropolymer Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (37), 8836-8840.
- Crick, C. R. ve Parkin, I. P., 2010, Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces, *Chemistry*, 16 (12), 3568-3588.

- d'Agostino, R., Cramarossa, F., Fracassi, F. ve Illuzzi, F., 1990, 2 - Plasma Polymerization of Fluorocarbons, In: Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Eds: d'Agostino, R., *San Diego*: Academic Press, p. 95-162.
- Daltrini, A., Moshkalev, S., Morgan, T., Piejak, R. ve Graham, W., 2008, Plasma power measurement and hysteresis in the E–H transition of a rf inductively coupled plasma system, *Applied Physics Letters*, 92, 061504-061504.
- de Gennes, P. G., 1985, Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics*, 57 (3), 827-863.
- Ding, B., Ogawa, T., Kim, J., Fujimoto, K. ve Shiratori, S., 2008, Fabrication of a super-hydrophobic nanofibrous zinc oxide film surface by electrospinning, *Thin Solid Films*, 516 (9), 2495-2501.
- Drews, J., Launay, H., Hansen, C., West, K., Hvilsted, S., Kingshott, P. ve Almdal, K., 2008, Hydrolysis and stability of thin pulsed plasma polymerised maleic anhydride coatings, *Applied Surface Science - APPL SURF SCI*, 254, 4720-4725.
- Dufour, T., 2023, From Basics to Frontiers: A Comprehensive Review of Plasma-Modified and Plasma-Synthesized Polymer Films, *Polymers (Basel)*, 15 (17).
- Dutriez, C., Satoh, K., Kamigaito, M. ve Yokoyama, H., 2016, Cross-linked nanocellular polymer films: water- and oil-repellent anti-reflection coating, *Polymer Journal*, 48 (4), 497-501.
- Gao, L. ve McCarthy, T. J., 2008, Teflon is Hydrophilic. Comments on Definitions of Hydrophobic, Shear versus Tensile Hydrophobicity, and Wettability Characterization, *Langmuir*, 24 (17), 9183-9188.
- Genna, S., Leone, C., Moretti, P. ve Venettacci, S., 2024, Influence of Polymer Surface Roughness on the Fractions of Transmitted, Reflected and Absorbed Energy in Operation of Laser Transmission Welding, *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, 11.
- Ghazali, M. J., Hassan, H. A., Azhari, C. H. ve Mamat, F. A., 2016, The Bio-Adhesion Behaviour of Banana Leaves as Soil Remover at Elevated Temperatures, *Tribology Online*, 11 (2), 264-271.
- Gómez-Reguera, J., Vivaldo-Lima, E., Gabriel, V. ve Dubé, M., 2019, Modeling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of n-Butyl Acrylate, Methyl Methacrylate and 2-Ethylhexyl Acrylate Using PREDICI®, *Processes*, 7, 395.
- Gorga, R. E., Lau, K. K. S., Gleason, K. K. ve Cohen, R. E., 2006, The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2), 1413-1418.

- Grandjean, P. ve Clapp, R., 2014, Changing interpretation of human health risks from perfluorinated compounds, *Public Health Rep*, 129 (6), 482-485.
- Guo, L., Li, J., Zhang, X. ve Guo, S., 2022, A PECVD fabricated ultra-thin bilayer coating with superior corrosion resistance and low signal loss for high-frequency PCBs, *Progress in Organic Coatings*.
- Gürsoy, M., Uçar, T., Tosun, Z. ve Karaman, M., 2016, Initiation of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Polymerization by Tert-Butyl Peroxide in a Planar PECVD System, *Plasma Processes and Polymers*, 13 (4), 438-446.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2017, Surfaces in Nature, In: Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications, Eds, p. 1-21.
- Gürsoy, M. ve Kocadayıoğulları, B., 2023, Environmentally Friendly Approach for the Plasma Surface Modification of Fabrics for Improved Fog Harvesting Performance, *Fibers and Polymers*, 24 (10), 3557-3567.
- Haloi, D. ve Singha, N., 2011, Synthesis of Poly(2-ethylhexyl acrylate)/Clay Nanocomposite by In Situ Living Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 49, 1564–1571.
- Hao, L., Yu, S., Han, X. ve Zhang, S., 2015, Design of submicron structures with superhydrophobic and oleophobic properties on zinc substrate, *Materials & Design*, 85, 653-660.
- Hassan, H. A., Ghazali, M. J., Azhari, C. H. ve Meric, C., 2017, Microstructural effects of banana leaf on adhesion and self cleaning behaviour, *MATEC Web Conf.*, 87.
- He, S., Zheng, M., Yao, L., Yuan, X., Li, M., Ma, L. ve Shen, W., 2010, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Applied Surface Science*, 256 (8), 2557-2562.
- Hooda, A., Goyat, M. s., Pandey, J., Kumar, A. ve Gupta, R., 2020, A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 142, 105557.
- Inagaki, N. ve Yasuda, H., 1981, The initial and terminating stage of glow discharge polymerization investigated by thickness monitor, *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (11), 3557-3563.
- Ip, S. W. ve Toguri, J. M., 1994, The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy, *Journal of Materials Science*, 29 (3), 688-692.
- Iqbal, M., Dinh, D. K., Qasim, A., Imran, M., Sattar, H. ve Ahmad, A., 2019, Controlled Surface Wettability by Plasma Polymer Surface Modification, p.
- Karaman, M., Gürsoy, M., Kuş, M., Özel, F., Yenel, E., Şahin, Ö. G. ve Kivrak, H. D., 2017, Chemical and physical modification of surfaces, *Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications*, 23-66.

- Kato, A., Kokubo, Y., Tsushi, R. ve Ikeda, Y., 2014, 7 - Hydrophobic and hydrophilic silica-filled cross-linked natural rubber (NR): structure and properties, In: Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, Eds: Kohjiya, S. ve Ikeda, Y.: Woodhead Publishing, p. 193-215.
- Kazemi, S., Mirzamohammadi, S., Akbarzadeh, A. ve Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., 2021, Synthesis of Clay/Poly (styrene/2-ethylhexyl acrylate) Nanocomposite Latexes via Emulsion Polymerization, *Silicon*, 13.
- Khlyustova, A. ve Yang, R., 2021, Initiated Chemical Vapor Deposition Kinetics of Poly(4-aminostyrene), *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9.
- Khoo, H. S. ve Tseng, F.-G., 2008, Engineering the 3D architecture and hydrophobicity of methyltrichlorosilane nanostructures, *Nanotechnology*, 19 (34), 345603.
- Kumar, M. ve Bhardwaj, R., 2020, Wetting characteristics of Colocasia esculenta (Taro) leaf and a bioinspired surface thereof, *Scientific Reports*, 10, 935.
- Kumikov, V. K. ve Khokonov, K. B., 1983, On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals, *Journal of Applied Physics*, 54 (3), 1346-1350.
- Kurokawa, Y., Nagai, K., Huan, P. D., Shimazaki, K., Qu, H., Mori, Y., Toda, Y., Kuroha, T., Hayashi, N., Aiga, S., Itoh, J. I., Yoshimura, A., Sasaki-Sekimoto, Y., Ohta, H., Shimojima, M., Malik, A. I., Pedersen, O., Colmer, T. D. ve Ashikari, M., 2018, Rice leaf hydrophobicity and gas films are conferred by a wax synthesis gene (LGF1) and contribute to flood tolerance, *New Phytol*, 218 (4), 1558-1569.
- Lakshmi, R. V. ve Basu, B. J., 2009, Fabrication of superhydrophobic sol-gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 339 (2), 454-460.
- Larena, A., Millán, F., Perez, G. ve Pinto, G., 2002, Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films, *Applied Surface Science*, 187, 339-346.
- Laskowski, J. ve Kitchener, J. A., 1969, The hydrophilic—hydrophobic transition on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 29 (4), 670-679.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. ve Seed, J., 2007, Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings, *Toxicol Sci*, 99 (2), 366-394.
- Lee, H., Kim, H., Lee, J. ve Kwak, J., 2019, Fabrication of a Conjugated Fluoropolymer Film Using One-Step iCVD Process and its Mechanical Durability, *Coatings*, 9, 430.
- Leger, L. ve Joanny, J. F., 1992, Liquid spreading, *Reports on Progress in Physics*, 55 (4), 431.

- Li, D., Bulou, S., Gautier, N., Elisabeth, S., Goullet, A., Richard-Plouet, M., Choquet, P. ve Granier, A., 2019, Nanostructure and photocatalytic properties of TiO₂ films deposited at low temperature by pulsed PECVD, *Applied Surface Science*, 466, 63-69.
- Li, J., Fu, J., Cong, Y., Wu, Y., Xue, L. ve Han, Y., 2006, Macroporous fluoropolymeric films templated by silica colloidal assembly: A possible route to super-hydrophobic surfaces, *Applied Surface Science*, 252 (6), 2229-2234.
- Li, M., Xu, J. ve Lu, Q., 2007, Creating superhydrophobic surfaces with flowery structures on nickel substrates through a wet-chemical-process, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (45), 4772-4776.
- Liao, C.-S., Wang, C.-F., Lin, H.-C., Chou, H.-Y. ve Chang, F.-C., 2009, Fabrication of Patterned Superhydrophobic Polybenzoxazine Hybrid Surfaces, *Langmuir*, 25 (6), 3359-3362.
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. ve Grasselli, J. G., 1991, The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules, Elsevier, p.
- Lin, J., Cai, Y., Wang, X., Ding, B., Yu, J. ve Wang, M., 2011, Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf, *Nanoscale*, 3 (3), 1258-1262.
- Liu, C., Bu, W. ve Wang, T., 2017, Numerical investigation on effects of thermophysical properties on fluid flow in hydraulic retarder, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 114, 1146-1158.
- Liu, M., Wang, S., Wei, Z., Song, Y. ve Jiang, L., 2009, Bioinspired Design of a Superoleophobic and Low Adhesive Water/Solid Interface, *Advanced Materials*, 21 (6), 665-669.
- Liu, S., Luo, X., Huang, B., Li, P. ve Yang, Y., 2022, Role of H₂ and Ar as the diluent gas in continuous hot-wire CVD synthesis of SiC fiber, *Journal of the European Ceramic Society*, 42.
- Liu, X. ve He, J., 2009, One-Step Hydrothermal Creation of Hierarchical Microstructures toward Superhydrophilic and Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 25 (19), 11822-11826.
- Lu, J., Yu, Y., Zhou, J., Song, L., Hu, X. ve Larbot, A., 2009, FAS grafted superhydrophobic ceramic membrane, *Applied Surface Science*, 255 (22), 9092-9099.
- Ma, F., Yao, X., Shen, L. ve Zeng, Z., 2023, Fabricating polyethylene(PE) films on magnesium alloy by RF-PECVD for the corrosion protection of electronic products, *Materials Chemistry and Physics*, 299, 127479.

- Ma, J., Sun, Y., Gleichauf, K., Lou, J. ve Li, Q., 2011, Nanostructure on Taro Leaves Resists Fouling by Colloids and Bacteria under Submerged Conditions, *Langmuir*, 27 (16), 10035-10040.
- Manca, M., Cannavale, A., De Marco, L., Aricò, A. S., Cingolani, R. ve Gigli, G., 2009, Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol–Gel Processing, *Langmuir*, 25 (11), 6357-6362.
- Manole, C., Marsan, O., Charvillat, C., Demetrescu, I. ve Maury, F., 2013, Evidences for liquid encapsulation in PMMA ultra-thin film grown by liquid injection Photo-CVD, *Progress in Organic Coatings*, 76, 1846-1850.
- Mao, Y. ve Gleason, K. K., 2004, Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl methacrylate) Thin Films Using tert-Butyl Peroxide as an Initiator, *Langmuir*, 20 (6), 2484-2488.
- Mao, Z., Tong, W., Ren, T., Zhang, W., Wu, S. ve Gao, C., 2015, Making Polymeric Nanofilms (Grafting-to, Grafting-from, Spin Coating, Layer-by-Layer, Plasma Polymerization), In, Eds, p.
- Martin, T. ve Gleason, K., 2006, Combinatorial Initiated CVD for Polymeric Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 12, 685-691.
- Mattaparthi, S. ve Sharma, C. S., 2014, Biomimicked high-aspect-ratio hierarchical superhydrophobic polymer surfaces, *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 3 (1), 4-9.
- McHale, G., Käb, N. A., Newton, M. I. ve Rowan, S. M., 1997, Wetting of a High-Energy Fiber Surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 186 (2), 453-461.
- Meng, H., Wang, S., Xi, J., Tang, Z. ve Jiang, L., 2008, Facile Means of Preparing Superamphiphobic Surfaces on Common Engineering Metals, *Journal of Physical Chemistry C - J PHYS CHEM C*, 112.
- Mercan, E. S. ve Karaman, M., 2021, Coating of hydrophilic poly(hydroxypropyl methacrylate) thin films via pulsed-initiated chemical vapor deposition method, *Journal of Coatings Technology and Research*, 18 (5), 1261-1268.
- Milella, A., Di Mundo, R., Palumbo, F., Favia, P., Fracassi, F. ve d'Agostino, R., 2009, Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity, *Plasma Processes and Polymers*, 6 (6-7), 460-466.
- Mohamad, N., Abdul Hamid, N. N., Abdul Aziz, N. A., Abd Razak, J., Azlan, U. A. A., Dimin, M. F. ve Shaaban, A., 2015, Potential of Epoxidized Natural Rubber (ENR) as Hydrophobicity Contributor in Chitosan-Urea Fertilizer, *Applied Mechanics and Materials*, 761, 536-541.
- Mohammadi, R., Wassink, J. ve Amirfazli, A., 2004, Effect of Surfactants on Wetting of Super-Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 20 (22), 9657-9662.

- Movsesian, N., Hirth, S., Speros, J. ve Gupta, M., 2020, Robust Vapor-Deposited Antifouling Fluoropolymer Coatings for Stainless Steel Polymerization Reactor Components, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59.
- Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., 2000, Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission, *Thin Solid Films*, 376 (1), 140-143.
- Nascimento, R., Ramos, S., Bechtold, I. ve Hernandez, A., 2018, Wettability Study on Natural Rubber Surfaces for Applications as Biomembranes, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 4.
- Negara, K. M. T., Wardana, I. N. G., Widhiyanuriyawan, D. ve Hamidi, N., 2019, The Role of the Slope on Taro Leaf Surface to Produce Electrical Energy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 494 (1), 012084.
- Nosonovsky, M. ve Bhushan, B., 2008, Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces. Friction, superhydrophobicity, and biomimetics, In, Eds, p. 3-+.
- Oh, M., Jeon, M., Jeong, K., Ryu, J. ve Im, S., 2021, Synthesis of a Stretchable but Superhydrophobic Polymer Thin Film with Conformal Coverage and Optical Transparency, *Chemistry of Materials*, 33.
- Olsen, G. W., Chang, S. C., Noker, P. E., Gorman, G. S., Ehresman, D. J., Lieder, P. H. ve Butenhoff, J. L., 2009, A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans, *Toxicology*, 256 (1-2), 65-74.
- Orowan, E., 1997, Surface energy and surface tension in solids and liquids, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 316 (1527), 473-491.
- Ozaydin-Ince, G. ve Gleason, K. K., 2009, Transition between kinetic and mass transfer regimes in the initiated chemical vapor deposition from ethylene glycol diacrylate, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 27 (5), 1135-1143.
- Pan, G., Xiao, X. ve Ye, Z., 2019, Fabrication of stable superhydrophobic coating on fabric with mechanical durability, UV resistance and high oil-water separation efficiency, *Surface and Coatings Technology*, 360, 318-328.
- Pan, L., Dong, H. ve Bi, P., 2010, Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO₃ etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication, *Applied Surface Science*, 257 (5), 1707-1711.
- Paz-Gómez, G., del Caño-Ochoa, J. C., Rodríguez-Alabanda, O., Romero, P. E., Cabrerizo-Vílchez, M., Guerrero-Vaca, G. ve Rodríguez-Valverde, M. A., 2019, Water-Repellent Fluoropolymer-Based Coatings. *Coatings* 9, 5. Erişim Adresi.

- Perrotta, A., Christian, P., Jones, A., Muralter, F. ve Coclite, A., 2018, Growth Regimes of Poly(perfluorodecyl acrylate) Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition, *Macromolecules*, 51.
- Petruczok, C. D., Chen, N. ve Gleason, K. K., 2014, Closed Batch Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin, Functional, and Conformal Polymer Films, *Langmuir*, 30 (16), 4830-4837.
- Pfluger, C. A., Carrier, R. L., Sun, B., Ziemer, K. S. ve Burkey, D. D., 2009, Cross-Linking and Degradation Properties of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), *Macromol Rapid Commun*, 30 (2), 126-132.
- Pozzato, A., Zilio, S. D., Fois, G., Vendramin, D., Mistura, G., Belotti, M., Chen, Y. ve Natali, M., 2006, Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography, *Microelectronic Engineering*, 83 (4), 884-888.
- Prasath, V. S. ve Lau, K. K. S., 2023, Kinetically Limited Bulk Polymerization of Polymer Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition, *Macromolecules*, 56 (24), 10111-10118.
- Qi, D., Lu, N., Xu, H., Yang, B., Huang, C., Xu, M., Gao, L., Wang, Z. ve Chi, L., 2009, Simple Approach to Wafer-Scale Self-Cleaning Antireflective Silicon Surfaces, *Langmuir*, 25 (14), 7769-7772.
- Rius-Ayra, O., Castellote-Alvarez, R., Escobar, A. M. ve Llorca-Isern, N., 2019, Superhydrophobic Coating Bioinspired on Rice Leaf: A First Attempt to Enhance Erosion Resistance Properties at Environmental Conditions with Ceramic Particles, *Materials Science Forum*, 941, 1874-1879.
- Rupper, P., Vandenbossche, M., Bernard, L., Hegemann, D. ve Heuberger, M., 2017, Composition and Stability of Plasma Polymer Films Exhibiting Vertical Chemical Gradients, *Langmuir*, 33 (9), 2340-2352.
- Saison, T., Peroz, C., Chauveau, V., Berthier, S., Sondergard, E. ve Arribart, H., 2008, Replication of butterfly wing and natural lotus leaf structures by nanoimprint on silica sol-gel films, *Bioinspiration & Biomimetics*, 3 (4), 046004.
- Samyn, P., Driessen, F. ve Stanssens, D., 2020. Natural Rubber Composites for Paper Coating Applications. *Materials Proceedings 2*, 1. Erişim Adresi.
- Schröder, S., Polonskyi, O., Strunskus, T. ve Faupel, F., 2020, Nanoscale gradient copolymer films via single-step deposition from the vapor phase, *Materials Today*, 37.
- Sethi, S. ve Manik, G., 2018, Recent Progress in Super Hydrophobic/Hydrophilic Self-Cleaning Surfaces for Various Industrial Applications: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57, 1-21.

- Sevgili, E. ve Karaman, M., 2019, Initiated chemical vapor deposition of poly(Hydroxypropyl methacrylate) thin films, *Thin Solid Films*, 687, 137446.
- Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N. ve Tsujii, K., 1996, Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (50), 19512-19517.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S. ve Newton, M. I., 2010a, An introduction to superhydrophobicity, *Adv Colloid Interface Sci*, 161 (1-2), 124-138.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S. ve Newton, M. I., 2010b, An introduction to superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science*, 161 (1), 124-138.
- Simsek, B. ve Karaman, M., 2019, Initiated chemical vapor deposition of poly(hexafluorobutyl acrylate) thin films for superhydrophobic surface modification of nanostructured textile surfaces, *Journal of Coatings Technology and Research*, 17.
- Singh, A. K. ve Singh, J. K., 2017, Fabrication of durable superhydrophobic coatings on cotton fabrics with photocatalytic activity by fluorine-free chemical modification for dual-functional water purification, *New Journal of Chemistry*, 41 (11), 4618-4628.
- Song, W., Veiga, D. D., Custódio, C. A. ve Mano, J. F., 2009, Bioinspired Degradable Substrates with Extreme Wettability Properties, *Advanced Materials*, 21 (18), 1830-1834.
- Song, W., Gaware, V. S., Rúnarsson, Ö. V., Másson, M. ve Mano, J. F., 2010, Functionalized superhydrophobic biomimetic chitosan-based films, *Carbohydrate Polymers*, 81 (1), 140-144.
- Syed, J. A., Tang, S. ve Meng, X., 2017, Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application, *Scientific Reports*, 7 (1), 4403.
- Şakalak, H. ve Karaman, M., 2019, All-dry synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method, *Progress in Organic Coatings*, 132, 283-287.
- Thiry, D., Reniers, F. ve Snyders, R., 2019, A Joint Mechanistic Description of Plasma Polymers Synthesized at Low and Atmospheric Pressure, In, Eds, p. 67-106.
- Tu, R., Liu, Z., Xu, Q., Zhang, S., Li, Q., Zhang, X., Kosinova, M. L. ve Goto, T., 2023, High-speed deposition of silicon nitride thick films via halide laser chemical vapor deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 43 (12), 5214-5222.
- Tuna, M., Sevgili Mercan, E., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2024, Anti-fogging Properties of Amphiphilic Copolymer Films Deposited by Chemical Vapor Deposition (CVD), *Surfaces and Interfaces*, 51, 104687.

- Tuteja, A., Choi, W., Ma, M., Mabry, J. M., Mazzella, S. A., Rutledge, G. C., McKinley, G. H. ve Cohen, R. E., 2007, Designing Superoleophobic Surfaces, *Science*, 318 (5856), 1618-1622.
- Vasudev, M. C., Anderson, K. D., Bunning, T. J., Tsukruk, V. V. ve Naik, R. R., 2013, Exploration of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition as a Method for Thin-Film Fabrication with Biological Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (10), 3983-3994.
- Walderhaug, H., Söderman, O. ve Topgaard, D., 2010, Self-diffusion in polymer systems studied by magnetic field-gradient spin-echo NMR methods, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 56 (4), 406-425.
- Wang, T., Chang, L., Hatton, B., Kong, J., Chen, G., Jia, Y., Xiong, D. ve Wong, C., 2014, Preparation and hydrophobicity of biomorphic ZnO/carbon based on a lotus-leaf template, *Materials Science and Engineering: C*, 43, 310-316.
- Wang, Y., Wang, W., Zhong, L., Wang, J., Jiang, Q. ve Guo, X., 2010, Superhydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method, *Applied Surface Science*, 256 (12), 3837-3840.
- Wei, Q., Wang, Y.-L., Nie, Z.-R., Yu, C.-X., Li, Q.-Y., Zou, J.-X. ve Li, C.-J., 2008, Facile synthesis of hydrophobic microporous silica membranes and their resistance to humid atmosphere, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (1), 97-103.
- Wenzel, R. N., 1949, Surface Roughness and Contact Angle, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53 (9), 1466-1467.
- Xiang, Y., Huang, S., Huang, T.-Y., Dong, A., Cao, D., Li, H., Xue, Y., Lv, P. ve Duan, H., 2020, Superrepellency of underwater hierarchical structures on Salvinia leaf, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117 (5), 2282-2287.
- Xu, Q. F. ve Wang, J. N., 2009, A superhydrophobic coating on aluminium foil with an anti-corrosive property, *New Journal of Chemistry*, 33 (4), 734-738.
- Xu, Q. F., Wang, J. N., Smith, I. H. ve Sanderson, K. D., 2009, Superhydrophobic and transparent coatings based on removable polymeric spheres, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (5), 655-660.
- Yagüe, J. L. ve Gleason, K. K., 2013, Enhanced Cross-Linked Density by Annealing on Fluorinated Polymers Synthesized via Initiated Chemical Vapor Deposition To Prevent Surface Reconstruction, *Macromolecules*, 46 (16), 6548-6554.
- Yamagishi, R., Maeda, H. ve Kasuga, T., 2020, Water wettability dependence on surface structure of a snail shell, *Bioinspir Biomim*, 15 (3), 036001.
- Yan, H., Kurogi, K., Mayama, H. ve Tsujii, K., 2005, Environmentally Stable Super Water-Repellent Poly(alkylpyrrole) Films, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (22), 3453-3456.

- Yan, H., Shiga, H., Ito, E., Nakagaki, T., Takagi, S., Ueda, T. ve Tsujii, K., 2006, Super water-repellent surfaces with fractal structures and their potential application to biological studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 284, 490-494.
- Yan, L., Wang, K. ve Ye, L., 2003, Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings, *Journal of Materials Science Letters*, 22 (23), 1713-1717.
- Yanagida, T., Shimizu, N. ve Kimura, T., 2003, Properties of Wax Extracted from Banana Leaves. St. Joseph, MI, ASAE.
- Yang, J., Zhang, Z.-Z., Men, X.-H. ve Xu, X.-H., 2009, Fabrication of Stable Superhydrophobic Coatings with Furfural Acetone Resin/PTFE Composites, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 46 (10), 997-1000.
- Yang, N., Li, J., Bai, N., Xu, L. ve Li, Q., 2016, One step phase separation process to fabricate superhydrophobic PVC films and its corrosion prevention for AZ91D magnesium alloy, *Materials Science and Engineering: B*, 209, 1-9.
- Yang, X. H., Xiao, J. H. ve Ou, J. F., 2013, Special Wetting Behaviors on Canna Leaf and its Dependence with Microstructures, *Advanced Materials Research*, 779-780, 64-67.
- Yang, Y., He, H., Li, Y. ve Qiu, J., 2019, Using Nanoimprint Lithography to Create Robust, Buoyant, Superhydrophobic PVB/SiO₂ Coatings on wood Surfaces Inspired by Red roses petal, *Scientific Reports*, 9 (1), 9961.
- Yang, Y., Shen, H. ve Qiu, J., 2020, Fabrication of biomimetic robust self-cleaning superhydrophobic wood with canna-leaf-like micro/nanostructure through morph-genetic method improved water-, UV-, and corrosion resistance properties, *Journal of Molecular Structure*, 1219, 128616.
- Yao, J., Wang, J., Yu, Y., Yang, H. ve Xu, Y., 2012, Biomimetic fabrication and characterization of an artificial rice leaf surface with anisotropic wetting, *Chinese Science Bulletin*, 57 (20), 2631-2634.
- Yasuda, H. ve Wang, C. R., 1985, Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23 (1), 87-106.
- Yasuda, H. K., 1979, Competitive Ablation and Polymerization (CAP) Mechanisms of Glow Discharge Polymerization, In: Plasma Polymerization, Eds: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, p. 37-52.
- Yılmaz, K., Şakalak, H., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2021, Vapor deposition of stable copolymer thin films in a batch iCVD reactor, *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (13), 50119.

- Yoo, Y., You, J. B., Choi, W. ve Im, S. G., 2013, A stacked polymer film for robust superhydrophobic fabrics, *Polymer Chemistry*, 4 (5), 1664-1671.
- You, J., Min, K.-I., Lee, B., Kim, D. ve Im, S., 2013, A doubly cross-linked nano-adhesive for the reliable sealing of flexible microfluidic devices, *Lab on a chip*, 13.
- Yuan, J., Wang, J., Zhang, K. ve Hu, W., 2017, Fabrication and properties of a superhydrophobic film on an electroless plated magnesium alloy, *RSC Advances*, 7 (46), 28909-28917.
- Zhang, B., Zhao, X., Li, Y. ve Hou, B., 2016, Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach, *RSC Advances*, 6 (42), 35455-35465.
- Zhang, X., Zheng, F., Ye, L., Xiong, P., Yan, L., Yang, W. ve Jiang, B., 2014, A one-pot sol-gel process to prepare a superhydrophobic and environment-resistant thin film from ORMOSIL nanoparticles, *RSC Advances*, 4 (19), 9838-9841.
- Zhao, W., Wang, L. ve Xue, Q., 2010a, Fabrication of Low and High Adhesion Hydrophobic Au Surfaces with Micro/Nano-Biomimetic Structures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (26), 11509-11514.
- Zhao, Y., Tang, Y., Wang, X. ve Lin, T., 2010b, Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy, *Applied Surface Science*, 256 (22), 6736-6742.
- Zheng, J., He, A., Li, J., Xu, J. ve Han, C. C., 2006, Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying, *Polymer*, 47 (20), 7095-7102.
- Zhu, M., Zuo, W., Yu, H., Yang, W. ve Chen, Y., 2006, Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material, *Journal of Materials Science*, 41 (12), 3793-3797.
- Zhu, Y., Gao, Y., Zhang, C., Zhao, X., Ma, Y. ve Du, F., 2018, Static and dynamic wetting behavior of TX-100 solution on super-hydrophobic rice (*Oryza sativa*.) leaf surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 547.