



# Kahramanmaraş Sutcu Imam University

## Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 13.11.2025  
Kabul Tarihi : 13.01.2026

Received Date : 13.11.2025  
Accepted Date : 13.01.2026

## PFD<sub>o</sub>A KAPLI YÜZEYLERİN AMFİFOBİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### INVESTIGATION OF AMPHIPHOBIC PROPERTIES OF PFD<sub>o</sub>A COATED SURFACES

Tuğba DEMİR ÇALIŞKAN (ORCID: 0000-0003-2935-0525)

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Tuğba DEMİR ÇALIŞKAN, [tgbdemir@ankara.edu.tr](mailto:tgbdemir@ankara.edu.tr)

### ÖZET

Bu çalışmada, yüksek amfifobik özellik gösteren kaplamaların geliştirilmesi amacıyla, poliglisidil metakrilat (PGMA) ara yüzeyi üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle perflorododekanoik asit (PFD<sub>o</sub>A) kaplamaları hazırlanmıştır. Silikon tabakalar model yüzey olarak kullanılırken, TiO<sub>2</sub>-poliüretan (TiO<sub>2</sub>-PU) kompozit filmler ve filtre kâğıtları pürüzlü yüzey modelleri olarak kullanılmıştır. PGMA filmleri 110 °C’de tavlanarak substrat yüzeyine güçlü şekilde bağlanmış, ardından PFD<sub>o</sub>A asidi ile tepkimeye girmiştir. Temas açısı ölçümleri, PFD<sub>o</sub>A/PGMA kaplı Si yüzeylerinde su ve hegzadekan temas açılarının  $108,2 \pm 1,1^\circ$  ve  $67,6 \pm 1,5^\circ$  olduğunu göstermiştir. Pürüzlü yüzeylerde oleofobik davranışın belirgin şekilde arttığı, hegzadekan temas açısının TiO<sub>2</sub>-PU pürüzlü yüzeylerinde  $81,4^\circ$ ’ye, filtre kâğıtlarında ise  $95,5^\circ$ ’ye ulaştığı belirlenmiştir. PFD<sub>o</sub>A/PGMA kaplamalı filtre kâğıtları ayrıca süperhidrofobik karakter sergileyerek su temas açısında  $129,4^\circ$  değerine ulaşmıştır. Serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamaları, PGMA filmlerinde  $48,6 \text{ mN/m}$  olan yüzey enerjisinin, yaklaşık  $9,9 \text{ nm}$  kalınlığında PFD<sub>o</sub>A tabakasıyla kaplandıktan sonra  $13,8 \text{ mN/m}$ ’ye düştüğünü ortaya koymuştur. Elde edilen bu değerler, düşük yüzey enerjili uygulamalarda referans malzeme olarak kabul edilen politetrafloroetilene (PTFE,  $\sim 18 \text{ mN/m}$ ) kıyasla daha düşük yüzey enerjilere ulaşıldığını göstermekte ve PFD<sub>o</sub>A bazlı nanokaplamaların PTFE’ye potansiyel bir alternatif olduğunu ortaya koymaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrofobik/ oleofobik kaplama, poliglisidil metakrilat, perflorododekanoik asit

### ABSTRACT

In this study, coatings with highly amphiphobic features developed through the chemical vapor deposition of perfluorododecanoic acid (PFD<sub>o</sub>A) onto a poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) anchoring layer. Silicon wafers were employed as model substrates, while TiO<sub>2</sub>-polyurethane (TiO<sub>2</sub>-PU) composite films and filter papers served as rough surface models. The PGMA films were thermally annealed at 110°C to ensure strong adhesion to the substrate, followed by a chemical reaction with PFD<sub>o</sub>A. Contact angle measurements revealed that the water and hexadecane contact angles on PFD<sub>o</sub>A/PGMA-coated silicon surfaces were  $108.2 \pm 1.1^\circ$  and  $67.6 \pm 1.5^\circ$ , respectively. On rough substrates, a pronounced enhancement in oleophobic behavior was observed, with the hexadecane contact angle increasing to  $81.4^\circ$  on TiO<sub>2</sub>-PU rough surfaces and reaching  $95.5^\circ$  on filter papers. In addition, PFD<sub>o</sub>A/PGMA-coated filter papers exhibited superhydrophobic characteristics, achieving a water contact angle of  $129.4^\circ$ . Free surface energy (FSE) calculations indicated that the surface energy of PGMA films decreased from  $48.6 \text{ mN/m}$  to  $13.8 \text{ mN/m}$  after deposition of an approximately  $9.9 \text{ nm}$ -thick PFD<sub>o</sub>A layer. These results demonstrate that the achieved surface energies are lower than that of polytetrafluoroethylene (PTFE,  $\sim 18 \text{ mN/m}$ ), which is commonly regarded as a benchmark material for low-surface-energy applications, highlighting PFD<sub>o</sub>A-based nanocoatings as a potential alternative to PTFE.

**Keywords:** Hydrophobic/oleophobic coating, polyglycidyl methacrylate, perfluorododecanoic acid

## GİRİŞ

Amfifobik yüzeyler, hem oleofobik (yağ itici) hem de hidrofobik (su itici) özellik gösteren yüzeylerdir. Bu tür yüzeyler, kirlenme direnci, leke tutmama, kolay temizlenebilirlik ve sürtünme/aşınma dayanımının artırılması gibi avantajları nedeniyle modern yüzey teknolojilerinde geniş bir uygulama alanına sahiptir (Erbil, 2020). Bu kaplamalar; kendi kendini temizleyen ve kir tutmayan yüzeylerde (Cengiz vd., 2023; Lu vd., 2024), elektronik ve optik cihazların koruyucu tabakalarında (Demir Çalışkan, 2025; Sepúlveda vd., 2021; Eshaghi, 2020), leke tutmayan tekstil ürünlerinde (Mohseni vd., 2023; Aslanidou & Karapanagiotis, 2018), biyomedikal cihazlarda biyolojik kontaminasyonu önleyici yüzeylerde (Bao vd., 2017; Krishnan vd., 2008) ve endüstriyel ya da deniz ortamlarında korozyona (Hüküm Özkan, 2025; Xu vd., 2025) karşı koruyucu sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Olefobik kaplamalar, düşük yüzey gerilimine sahip yağ ve benzeri sıvıların yüzeyi ıslatmasını veya yüzeye yapışmasını engellemek amacıyla tasarlanmış özel yüzeylerdir. Hidrofobik kaplamalar yalnızca suyu iterken, oleofobik yüzeyler hidrokarbonlar, yağlayıcılar ve organik çözücüler gibi daha düşük yüzey gerilimine sahip sıvılara karşı da direnç gösterebilmektedir. Yağların yüzey gerilimi suya göre oldukça düşük olduğundan (yaklaşık 20–30 mN/m; suyun ~72 mN/m), oleofobik yüzeylerin geliştirilmesi hidrofobik yüzeylere kıyasla daha zordur (Adarraga vd., 2023). Bu nedenle, kaplama tasarımında genellikle hidrokarbon bazlı bileşikler yerine florokarbon içeren bileşikler ( $-CF_2$ ,  $-CF_3$  vb.) tercih edilmektedir

Florokarbon zincirler, yüksek elektronegatifliğe ve güçlü C–F bağ enerjisine sahip olmaları nedeniyle çok düşük dispersiyon enerjisi sergiler. Bu özellik, yüzeyin hem suya karşı hidrofobik hem de organik çözücülere karşı oleofobik davranış göstermesini sağlar ( $CF_3 < CF_2H < CF_2 < CH_3 < CH_2$ ) (Hare vd., 1954). Flor içeren bileşikler genel olarak üç ana sınıfta incelenmektedir: (i) *perfloro alkil polimerler* (ör. poliakrilat/polimetakrilat (Hukum vd., 2024; Liang vd., 2023; Divandari vd., 2021), poliüretan (Huang vd., 2024; Liu vd., 2023; Wu vd., 2019) polyester (Mei vd., 2024; Nan vd., 2023; Wei vd., 2018), (ii) *perfloro silanlar* (Rodič vd., 2024; Qiu vd., 2022; Askin vd., 2021) ve (iii) *perfloro asitler* (Ajeya vd., 2024; Hare vd., 1954). Perfloro polimerlerde florokarbon segmentleri genellikle zincirin tekrarlanan birimlerinde veya uç gruplarında bulunur. Literatürde çeşitli perfloro polimerlerin sentezlendiği ve farklı endüstriyel alanlarda kullanıldığı rapor edilmiştir (Caliskan, 2025; Xie vd., 2025; Koschitzki vd., 2024). Ancak bu polimerlerin yüksek maliyetli olmasının nedeni, karmaşık sentez süreçleri ve düşük verimle elde edilmeleridir. Perfloro silanlar (Ebajo vd., 2025) ve perfloro asitler ise floro-karbon zincirleri ile silan veya karboksilik asit uç gruplarından oluşur. Bu bileşikler yüzeylere kaplandığında, silan veya asit grupları substrata bağlanırken, düşük yüzey enerjisine sahip perfloro zincirleri yüzeyin dış tabakasına yönelerek filmlerin yüzey enerjisini düşürür.

Perfloro karboksilik asitler, yüzeylere adsorbe olabilen, kendiliğinden düzenlenerek tek katman (self-assembled monolayer, SAM) oluşturabilen veya polimer matrislere reaktif grupları aracılığıyla kimyasal olarak bağlanabilen yapılardır. Bu özellikleri sayesinde yüzeyin en üst tabakasında yoğun florlu gruplar yerleşir ve yüzey enerjisi etkin biçimde azalır (Han vd., 1993). Literatürde, Hare vd. (Hare vd., 1954) perflorododekanoik asidi ( $CF_3(CF_2)_{10}COOH$ ) metal yüzeylere adsorbe ederek yaklaşık 6 mN/m yüzey enerjisine sahip bir kaplama elde ettikleri bildirilmektedir. Bu yüzeylerin birçok sıvı tarafından ıslatılmadığı tespit edilmiştir. Hare vd. (1954) çalışmasından esinlenen çok sayıda araştırmacı, düşük yüzey enerjisine sahip yeni kaplama sistemleri geliştirmeye odaklanmıştır (Taibi vd., 2023; Usman vd., 2021; Xia & Zhang, 2018; Demir vd., 2017). Huyang vd. (Huang vd., 2017), mikro/nano ölçekte origami-top benzeri yapılarla donatılmış çelik yüzeyleri pentadekaflo-ro oktanoik asit ( $CF_3(CF_2)_5CF_2COOH$ , PFOA) ile modifiye ederek süperhidrofobik ve süperoleofobik yüzeyler elde etmiş, kaplamaların gliserol, fıstık yağı ve hegzadekan temas açılarını 150°'nin üzerinde ölçmüştür (Huang vd., 2017).

Poliglisidil metakrilat (PGMA) polimeri, yapısındaki epoksi grupların  $-OH$ ,  $-COOH$  ve  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplarla kolayca reaksiyona girebilmesi nedeniyle kaplama üretiminde sıkça tercih edilmektedir (Tsyalkovsky vd., 2008). Tavlama işlemi sonrasında PGMA filmleri substrat yüzeyleriyle kimyasal bağ oluşturarak kaplamanın yüzeye güçlü şekilde tutunmasını sağlar ve delaminasyon riskini azaltır. Reaksiyona girmemiş epoksi gruplar ise daha sonraki yüzey modifikasyonları için uygun reaktif bölgeler oluşturur. Bu özellikleri PGMA'yı ara yüzey (interlayer) uygulamaları için ideal bir polimer haline getirmektedir (Borodinov vd., 2016; Galabura vd., 2014; Liu vd., 2005). Nitekim Bliznyuk vd. (Bliznyuk vd., 2014), PGMA filmini ara tabaka olarak kullanarak PAA, P2VP-COOH ve PS-COOH polimerleriyle kaplamalar hazırlamış ve çevresel koşullara bağlı elektriksel iletkenlik değişimlerini incelemiştir.

Perfloro asitlerin düşük yüzey enerjileri, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları sayesinde, adsorpsiyon yoluyla farklı substratlar üzerinde hidrofobik ve oleofobik yüzeyler oluşturabildiği literatürde rapor edilmiştir (Khanjani vd., 2018; Xu vd., 2009; Hare vd., 1954). Ancak, bu tür tek katmanlı (monolayer) adsorpsiyon temelli kaplamalar, yüzey ile zayıf fiziksel etkileşimler göstermeleri nedeniyle kısa raf ömrü ve sınırlı kararlılık sergilemektedir. Zamanla adsorbe olmuş perfloro zincirlerin yüzeyden desorpsiyonu, yüzey enerjisinin artmasına ve ıslanabilirlik özelliklerinin bozulmasına neden olmaktadır. Bu durum, endüstriyel ölçekte kalıcı yüzey modifikasyonu gerektiren uygulamalarda adsorpsiyon temelli perfloro asit kaplamalarının kullanımını kısıtlamaktadır. Önceki çalışmamızda (Demir Çalışkan vd., 2022), karboksilik asit uçlu perfloro polieter (PFPE-COOH) yapılar sentezlenmiş ve Si tabakalar üzerine modifiye edilerek kimyasal olarak bağlanabilir bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzeylerde, PGMA ara tabakası kullanılarak asit gruplarının epoksi fonksiyonel gruplarla kovalent bağlar oluşturması sağlanmış, böylece yüzeyin kimyasal stabilitesi artırılmıştır. PFPE-COOH kaplaması sonrası ölçülen temas açısı su için  $98^\circ$  ve hekzadekan için  $46^\circ$  olup, yüzeyin hidrofobik ve kısmen oleofobik karakter kazandığını göstermiştir (Demir Çalışkan vd., 2022).

Bu çalışmada ise, yüzey ıslanabilirliğini daha da azaltmak ve yüksek oleofobik özellik kazandırmak amacıyla, uzun zincirli perfloroalkil yapısına sahip perflorododekanoik asit kullanılmıştır. PGMA polimeri, Si tabaka,  $TiO_2$  nanopartikül içeren poliüretan ve filtre kağıdı gibi farklı substratlar üzerine kaplanarak belirli sıcaklıklarda tavlama ve nano-yapılı ara yüzey oluşturulmuştur. Ardından PFDa, kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemiyle PGMA yüzeyine kaplanmıştır. Bu işlem sırasında PFDa'nın karboksilik asit grupları ile PGMA'nın epoksi grupları arasında esterifikasyon reaksiyonu gerçekleşmiş ve perfloro karbon zincirleri yüzeye kovalent olarak bağlanmıştır. Böylece fiziksel adsorpsiyonun sınırlamalarını ortadan kaldıran, yüksek kararlılığa sahip florokarbonlu yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen PFDa/PGMA filmler, ATR-FTIR analiziyle kimyasal yapı açısından, AFM ile yüzey morfolojisi bakımından ve temas açısı ölçümleriyle yüzey ıslanabilirliği yönünden kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyaller

Önceki çalışmalarımızda (Demir Çalışkan vd., 2022) sentezlenen poligliseril metakrilat (PGMA,  $M_n = 176kDa$ ) bu çalışmada ara yüzey oluşturucu polimer olarak kullanılmıştır. Perflorododekanoik asit Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde Semiconductor Processing Co. tarafından sağlanan pürüzsüz silika tabakalar (Si wafers), Whatman marka filtre kağıtları ve  $TiO_2$  içeren poliüretan ( $TiO_2$ -PU) filmleri substrat olarak kullanılmıştır. Tüm yüzeyler kaplama öncesinde metil etil keton (MEK) ile durulanmıştır. Ayrıca, MEK, hem PGMA film oluşumunu sağlamak hem de tavlama sonrası yüzeye bağlanmamış PGMA zincirlerini uzaklaştırmak amacıyla tercih edilmiştir. Si tabakalar ayrıca saf su ile yıkandıktan sonra %70 sülfürik asit ve %30 hidrojen peroksit içeren piranha çözeltisinde  $80^\circ C$ 'de bir saat boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Bu işlem sonrasında tabakalar birkaç kez deiyonize su ile durulanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Filtre kağıdı ve  $TiO_2$ -PU filmleri, yüzey aktivasyonu sağlamak amacıyla 1 dakika boyunca oksijen plazmaya maruz bırakılmıştır.

### PGMA Ara Yüzey Sentezi

Bu çalışmada, pürüzsüz Si tabakalar model yüzey olarak kullanılmıştır. Yaklaşık 30-50 nm kalınlığında PGMA ara yüzeyi oluşturmak amacıyla, MEK içerisinde % 0,5 (w/v) derişimde PGMA çözeltisi hazırlanmıştır. Si tabakalar bu çözeltiye daldırılarak (dip coating) yüzeylerinde homojen PGMA filmleri elde edilmiştir. Hazırlanan PGMA kaplamaları, polimerinin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g \approx 70^\circ C$ ) referans alınarak,  $T_g$ 'nin altında,  $T_g$ 'ye eşit ve  $T_g$ 'nin üzerinde olacak şekilde seçilen farklı tavlama sıcaklıklarında ( $50^\circ C$ ,  $70^\circ C$ ,  $90^\circ C$  ve  $110^\circ C$ ) bir saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Böylelikle, polimer zincir hareketliliğinin film oluşumu ve film kalınlığı üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenecektir. Tavlama işleminin ardından yüzeye kovalent olarak bağlanmamış polimer zincirleri MEK ile durulanarak uzaklaştırılmıştır.

### PFDa Asit ile Kaplama

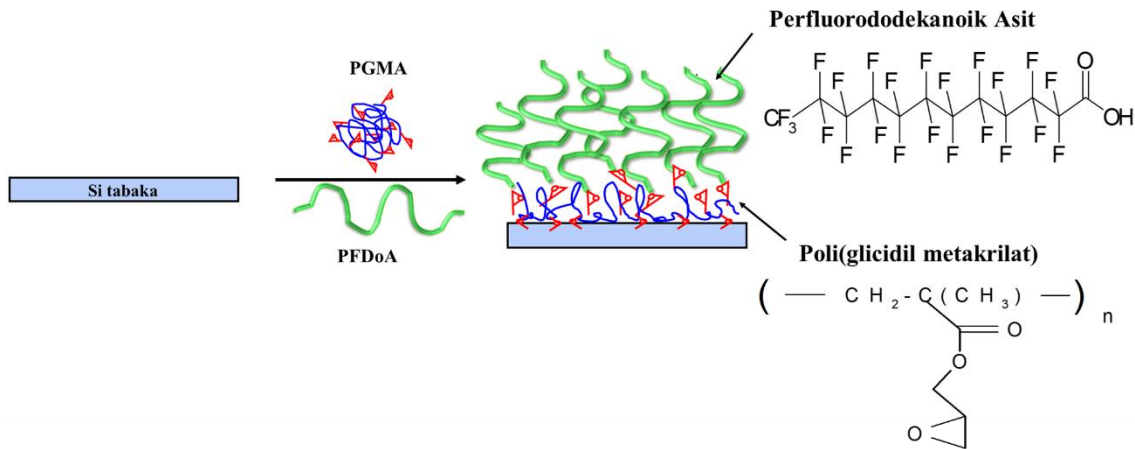
PGMA ile kaplı Si tabakalar, PFDa asidinin kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle  $120^\circ C$ 'de bir gece boyunca (overnight) kaplanmıştır. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, yüzeye tutunamamış PFDa moleküllerinin uzaklaştırılması için numuneler MEK ile yıkanmıştır. Aynı yöntem, filtre kağıdı ve  $TiO_2$ -PU filmlerine de uygulanmış; böylece PFDa/PGMA kaplamalar elde edilmiştir.

## Karakterizasyon Teknikleri

PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA kaplı Si yüzeylerin kimyasal yapıları ATR-FTIR analizi ile incelenmiştir. Bu analizler sonucunda, PGMA kaplama sonrasında yüzeyde epoksi gruplarının varlığı ve bazı epoksi grupların tavlama aşamasında çapraz bağlandığı doğrulanmıştır; PFD<sub>o</sub>A ile modifikasyon sonrasında epoksilerin karboksilik asit gruplarıyla reaksiyona girerek ester bağlarının (–COO–) oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca, FTIR spektrumlarında CF<sub>2</sub> ve CF<sub>3</sub> gruplarına ait karakteristik pikler gözlenmiştir. InOmTech, Inc. firmasına ait COMPEL otomatik elipsometre (70° giriş açısı ve 653 nm dalga boyunda) kullanılarak elde edilen PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA nano-kaplamaların kalınlığı belirlenmiştir. Kaplamalar için kırılma indisi olarak PGMA'nın kırılma indisi olan 1.525 değeri alınmıştır. PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA filmlerinin yüzey morfolojisi ve yüzey dağılımları atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Dimension 3100, Digital Instruments Inc.) ile analiz edilmiştir. Ölçümler, 10×10 µm<sup>2</sup>'lik tarama alanında, 1 Hz tarama hızında ve NSC16 kantilever uçları kullanılarak dokunma modunda (tapping mode) gerçekleştirilmiştir. Filmlerin ıslanabilirlik özellikleri, su ve hegzadekan temas açısı ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Sabit damla yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında yapılan ölçümler, DSA10 temas açısı ölçüm cihazı (Krüss, Almanya) ile gerçekleştirilmiş ve veriler DSA yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, hidrofobik ve oleofobik özellik gösteren kaplamalar iki aşamalı yöntemle hazırlanmıştır. İlk aşamada, model substrat olarak seçilen Si tabakalar üzerine PGMA ara tabakası oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise, PFD<sub>o</sub>A, epoksi–karboksilik asit reaksiyonu yoluyla PGMA yüzeyine kimyasal olarak bağlanmıştır (Zdyrko ve Luzinov, 2011) (Şekil 1). Farklı kalınlıklarda sentezlenen PFD<sub>o</sub>A/PGMA nanokaplamalar, yüzeylerde su ve yağ yayılımı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanmış ve kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, en yüksek hidrofobik ve oleofobik özellikleri sağlayan kaplama koşulları optimize edilmiştir. Belirlene optimum koşullar, filtre kağıdı ve TiO<sub>2</sub>–PU yüzeylerine uygulanarak, bu pürüzlü yüzeylerin de belirgin düzeyde hidrofobik ve oleofobik özellik kazanması sağlanmıştır.

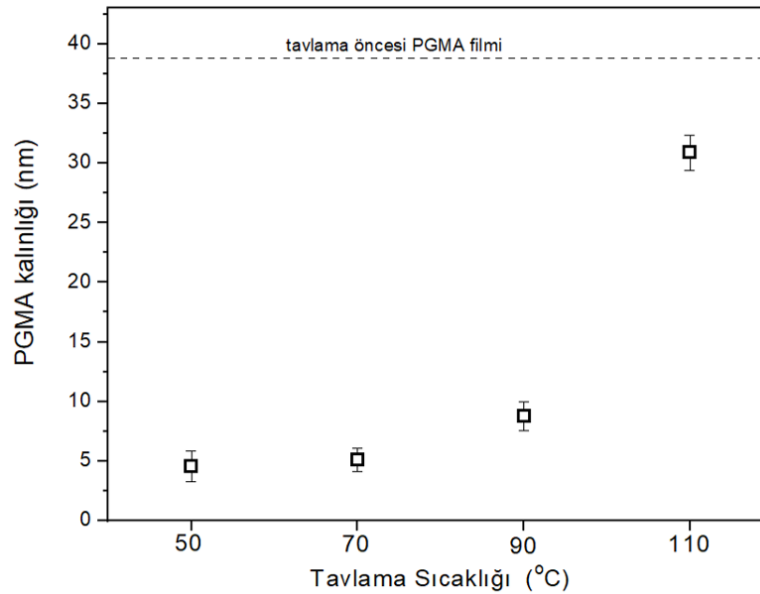


Şekil 1. PFD<sub>o</sub>A Kaplı PGMA Yüzey

## PGMA Ara Yüzey Sentezi

Poliglicidil metakrilat (PGMA), vinil esaslı bir polimer olup yapısında bulunan epoksi halkalarının açılması yoluyla çeşitli nükleofilik fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilmektedir (Zdyrko & Luzinov, 2011; Zdyrko vd., 2006). Bu özellik, PGMA'nın farklı fonksiyonel gruplar içeren yüzeylerle kovalent bağlar oluşturmasına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle PGMA filmleri, sonraki yüzey fonksiyonelleştirme adımları için reaktif bir ara tabaka olarak kullanılmaktadır. PGMA kaplı yüzeylere uygun sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulandığında, polimer zincirlerindeki epoksi gruplarının bir bölümü substrat üzerindeki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek kimyasal bağlar oluştururken, diğer bir bölümü kendi aralarında reaksiyona girerek çapraz bağlı termoset karakterde bir ara tabaka meydana getirmektedir. Buna karşılık, reaksiyona girmemiş epoksi grupları ise sonraki kimyasal modifikasyonlar için aktif reaktif bölgeler sağlamaktadır (Vatansever vd., 2012; Zdyrko & Luzinov, 2011; Ramaratnam vd., 2007). Bu reaktif epoksi grupların miktarı, uygulanan tavlama sıcaklığına ve süreye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Bu çalışmada, PGMA filmleri farklı sıcaklıklarda (50 °C, 70 °C, 90 °C ve 110 °C) 1 saat boyunca tavllanmış ve tavlama sonrasında yüzeye kovalent bağla bağlanmamış polimer zincirleri MEK ile yıkama işlemi uygulanarak uzaklaştırılmıştır. Elipsometri ölçümleri sonucunda PGMA film kalınlıklarının tavlama sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 2’de gösterilmiştir. 0.5 w/v% PGMA çözeltisinden elde edilen filmlerin başlangıç ortalama kalınlığı  $36,6 \pm 0,8$  nm olarak belirlenmiştir. Düşük tavlama sıcaklıklarında (50 °C ve 70 °C) elde edilen filmlerin kalınlıklarının yaklaşık 5 nm seviyesinde kaldığı ve bu sıcak aralığında film kalınlığı üzerinde belirgin bir artış gözlenmediği tespit edilmiştir. Buna karşılık, 90 °C’de uygulanan tavlama işlemi sonrasında film kalınlığında kısmi bir artış (8,8 nm) meydana gelirken, 110 °C’de tavlanan numunelerde film kalınlığı 30,9 nm’ye ulaşmıştır. Bu bulgular, tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte polimer zincir hareketliliği ve epoksi gruplarının reaktivitesi arttığını göstermektedir. Bu durum polimer-polimer etkileşimlerinin ve çapraz bağlanma yoğunluğunun yükselmesine neden olmaktadır. Artan çapraz bağlanma, filmin daha kompakt ve stabilize bir yapı kazanmasını sağlarken, aynı zamanda polimerin yüzeyde daha fazla tutulmasına ve yeniden düzenlenmesine yol açmaktadır. Böylelikle, artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak film kalınlığında belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu nedenle, TiO<sub>2</sub>-PU ve filtre kağıdı yüzeyleri PGMA ile kaplandıktan sonra, optimum film kalınlığı sağlamak amacıyla 110 °C’de 1 saat süreyle tavlansmıştır.



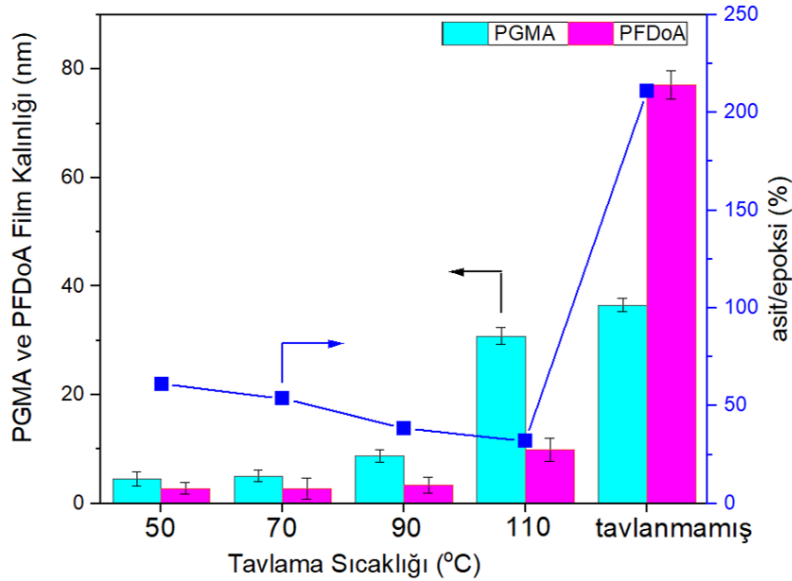
Şekil 2. PGMA Film Kalınlıklarının Tavlama Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi

### PFDoA Asit ile Kaplama

Hidrofobik ve oleofobik yüzeylerin hazırlanması sürecinde, PGMA ile kaplanan Si tabakalar PFDoA asidi ile buhar biriktirme yöntemiyle 120 °C’de bir gece boyunca (overnight) kaplanmıştır. Kaplama sonrasında yüzeye kimyasal bağlarla tutunamamış PFDoA asidi moleküllerini uzaklaştırmak amacıyla tüm yüzeyler MEK ile üç kez yıkanmıştır. Ardından, PGMA ve PFDoA filmlerinin toplam kalınlıkları elipsometri ile ölçülmüştür. Elde edilen toplam değerlerden PGMA film kalınlıkları çıkarılarak PFDoA filmlerinin kalınlıkları belirlenmiştir. Şekil 3’te, farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen PGMA nano-filmleri ile bu yüzeyler üzerinde oluşturulan PFDoA filmlerinin kalınlıkları gösterilmektedir. Düşük tavlama sıcaklıklarında elde edilen PGMA film kalınlıkları birbirine oldukça yakın olduğundan, bu yüzeyler üzerinde biriken PFDoA filmlerinin kalınlıklarında da ( $2,7 \pm 0,3$  nm) belirgin bir değişim gözlenmemiştir. 90 °C’de tavlansmış 8,8 nm kalınlığındaki PGMA filmi üzerine yaklaşık 3,5 nm kalınlığında PFDoA filmi birikmiştir. PGMA film kalınlığı arttıkça PFDoA film kalınlığında da kısmi bir artış gözlenmiş; 30,9 nm kalınlığındaki PGMA filmi üzerine 9,9 nm kalınlığında PFDoA tabakası kaplanmıştır.

PFDoA film kalınlığının PGMA filmine oranı, kaplamalarda oluşan asit/epoksi oranını göstermektedir. Şekil 3’te görüldüğü üzere, tavlama sıcaklığı 50 °C’den 110 °C’ye yükseldikçe PGMA ve PFDoA film kalınlıkları artmasına rağmen asit/epoksi oranı %61’den %32’ye düşmektedir. Bu durum, tavlama işlemi sırasında PGMA yapısındaki epoksi gruplarının bir kısmının kendi aralarında reaksiyona girerek çapraz bağ oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Tavlama sıcaklığının artışıyla birlikte çapraz bağlanma oranı arttığından, PFDoA’nın karboksilik asit gruplarıyla reaksiyona girebilecek epoksi grubu sayısı azalmaktadır. Dolayısıyla, yüzeye kimyasal olarak bağlanabilecek PFDoA miktarı azalmakta ve asit/epoksi oranı düşmektedir. Buna karşın, PGMA kaplandıktan sonra tavlama işlemine tabi tutulmamış Si tabakaları PFDoA ile kaplandığında film kalınlığında belirgin bir artış gözlenmiştir (Şekil 3).

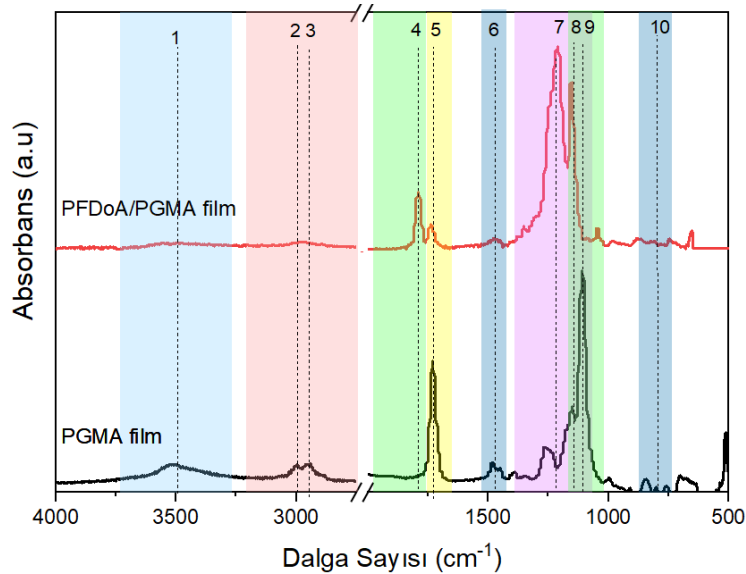
Tavlammamış 36.6 nm kalınlığındaki PGMA filmi, 77,1 nm kalınlığında PFD<sub>o</sub>A tabakası ile kaplanmıştır. Bu %211'lik artışın nedeni, tavlama işlemi uygulanmadığı için PGMA yüzeyindeki tüm epoksi gruplarının reaktif halde bulunması ve PFD<sub>o</sub>A'nın karboksilik asit gruplarıyla kolaylıkla reaksiyona girebilmesidir (Demir Çalışkan vd., 2022).



Şekil 3. Farklı Tavlama Sıcaklıklarına Göre Elde Edilen PGMA Filmlerin ve Bu Yüzeyle Kaplanmış PFD<sub>o</sub>A Filmlerinin Kalınlıkları

#### PFD<sub>o</sub>A/PGMA Filmlerinin Kimyasal Yapı Analizi

Si tabaka yüzeylerine oleofobik özellik kazandırmak amacıyla, öncelikle PGMA filmleri oluşturulmuş, ardından PFD<sub>o</sub>A asidi ile CVD yöntemi kullanılarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamaların kimyasal yapıları, ATR-FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4'te gösterildiği üzere, PGMA polimerine ait karakteristik  $-CH_2$  gruplarının gerilme titreşimleri  $3000\text{ cm}^{-1}$  (2) ve  $2950\text{ cm}^{-1}$  (3) bantlarında, eğilme titreşimleri ise  $1470\text{ cm}^{-1}$  (6) bandında gözlenmektedir. PGMA yapısında bulunan karbonil ( $-C=O$ ) ve  $-C-O-$  gruplarına ait karakteristik bantlar sırasıyla  $1730\text{ cm}^{-1}$  (5) ve  $1110\text{ cm}^{-1}$  (6) bölgelerinde yer almaktadır. Ayrıca,  $880-750\text{ cm}^{-1}$  (10) aralığında gözlenen bantlar, PGMA film yapısında reaksiyona girmemiş epoksi gruplarının varlığını göstermektedir (Abdollahi vd., 2021)

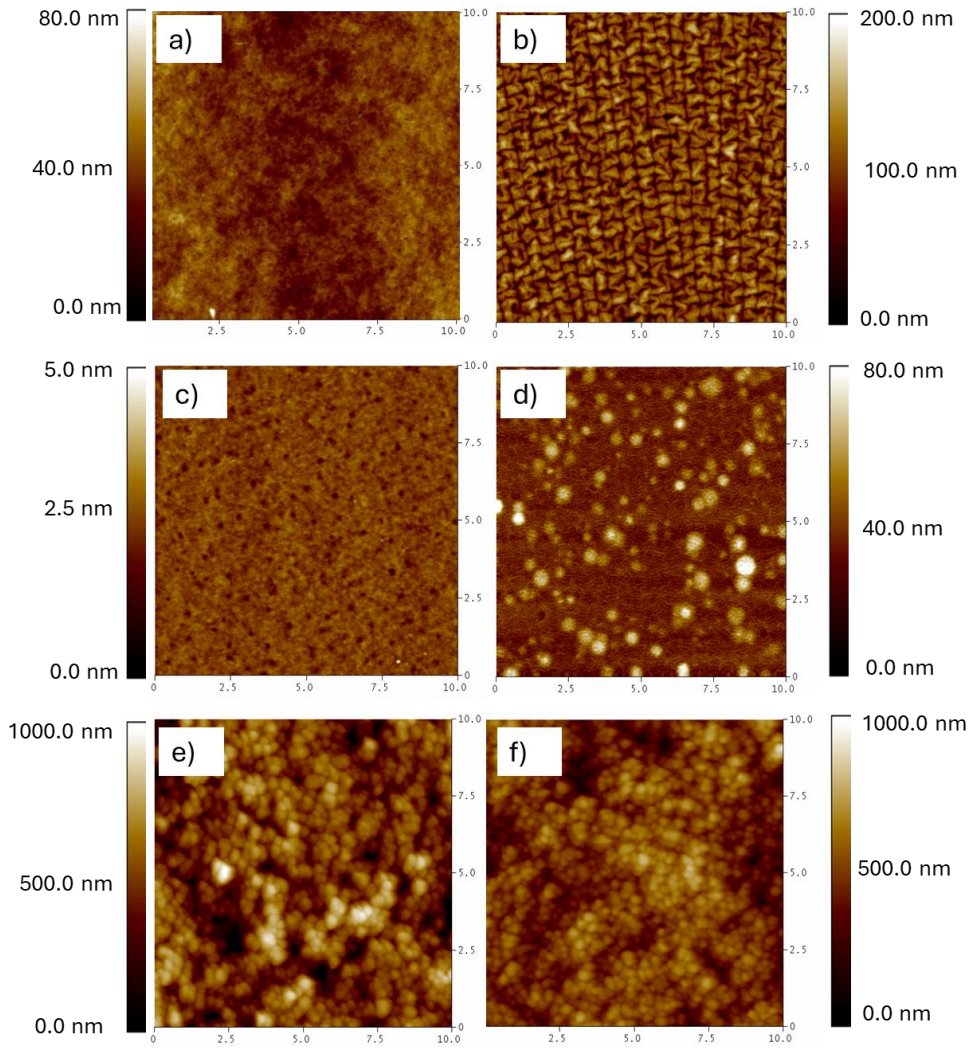


Şekil 4. PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA Kaplı Si Tabaka Yüzeyinin ATR-FTIR Spektrumları. 1)-OH bandı, 2-3)  $-CH_2$  gerilim bandı, 4)-OC=O bandı, 5)-C=O bandı, 6)  $-CH_2$  eğilme bandı, 7-8)  $CF_3$  ve  $-CF_2$  bandı, 9)-C-O- bandı ve 10) epoksi bandı

PGMA filmlerinin 110 °C'de tavllanması sonrasında, epoksi gruplarının bir kısmının kendi aralarında reaksiyona girerek çapraz bağlı bir yapı oluşturduğu ve bu süreçte yeni –OH gruplarının meydana geldiği belirlenmiştir. Bu durum, 3750–3290 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen geniş –OH bandı (1) ile doğrulanmıştır (Şekil 4). PFD<sub>0</sub>A ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrasında ise, PFD<sub>0</sub>A'ya ait –COOH gruplarının PGMA yüzeyindeki –OH gruplarıyla reaksiyona girmesi sonucunda –OH bandının şiddetinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu reaksiyonun sonucu olarak yüzeyde ester bağlarının (–OC=O–) oluştuğu, 1790 cm<sup>-1</sup> bandında gözlenen karakteristik pik (4) ile teyit edilmiştir. Ayrıca, PFD<sub>0</sub>A ile modifiye edilmiş PGMA kaplı yüzeylerde, florlanmış zincirlere ait –CF<sub>3</sub> ve –CF<sub>2</sub> gruplarının karakteristik bantları 1250–1160 cm<sup>-1</sup> (7, 8) aralığında tespit edilmiştir. Elde edilen FTIR bulguları, PFD<sub>0</sub>A'nın PGMA yüzeyine kovalent bağlarla bağlandığını ve yüzey modifikasyonunun etkin bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

### PFD<sub>0</sub>A/PGMA Filmlerinin Morfolojisi

PGMA ve PFD<sub>0</sub>A/PGMA nanokaplamalarının yüzey morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. İlk olarak, Si tabaka PGMA solüsyonuna daldırma yöntemiyle kaplanmış ve homojen, pürüzsüz bir PGMA filmi elde edilmiştir (Şekil 5-a). Tavlama işleminin PGMA yüzey özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla filmler 110°C'de 1 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuş ve bu işlemin yüzey homojenitesini belirgin şekilde değiştirmediği görülmüştür (Şekil 5-c). Ayrıca tavlama sonrasında PGMA yüzeylerinin nanoskala ölçekte hâlâ oldukça düzgün olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün 2 nm'nin altında kaldığı tespit edilmiştir (RMS < 2 nm).



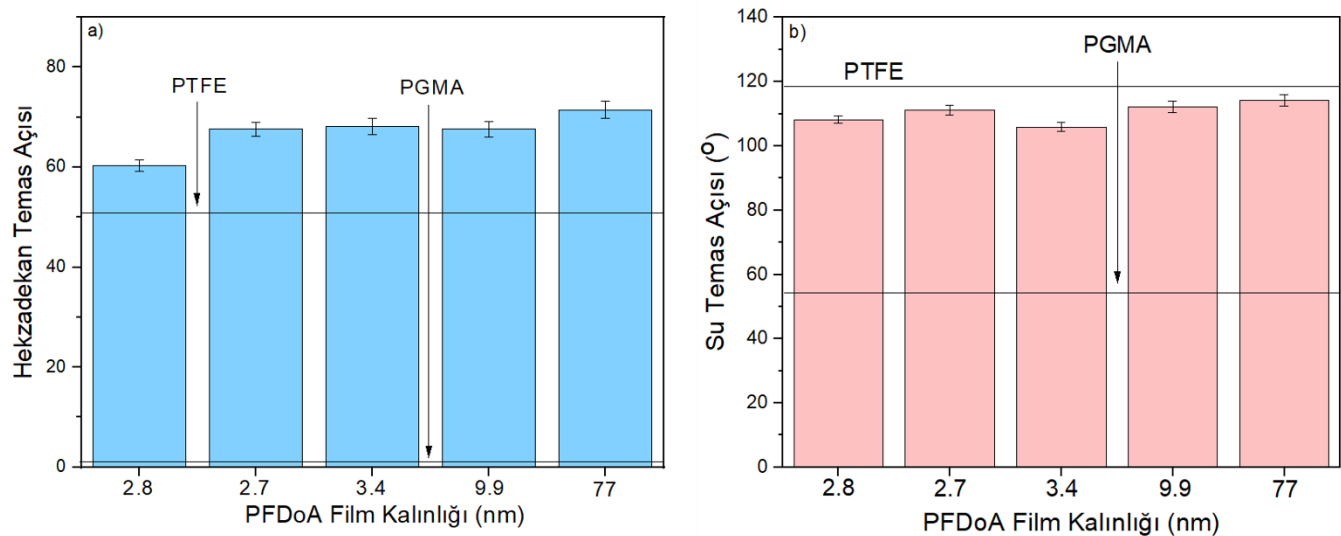
**Şekil 5.** PGMA ve PFD<sub>0</sub>A/PGMA Film Yüzey Morfolojileri. (a) Tavlınmamış PGMA Yüzeyi (RMS=0,3 nm), (b) PFD<sub>0</sub>A/PGMA (Tavlınmamış) Kaplama Yüzeyi (RMS=27 nm), (c) 110°C'de 1 Saat Boyunca Tavlınmış PGMA Yüzeyi (RMS=0,5 nm) (d) PFD<sub>0</sub>A/PGMA (Tavlınmış) kaplamaların Yüzeyleri (RMS=9 nm), (e) PGMA Kaplı TiO<sub>2</sub>-PU Yüzeyi (RMS=150,3 nm) ve (f) PFD<sub>0</sub>A/PGMA Kaplı TiO<sub>2</sub>-PU Yüzeyi (RMS=109,4 nm)

Hem tavllanmış hem de tavlansız PGMA yüzeyleri PFD<sub>o</sub>A asidiyle buhar biriktirme yöntemiyle modifiye edildiğinde, elde edilen PFD<sub>o</sub>A/PGMA filmlerin yüzey morfolojilerinde belirgin farklılıklar gözlenmiştir (Şekil 5-b/d). AFM görüntülerinde koyu bölgelerin PGMA, daha parlak bölgelerin ise PFD<sub>o</sub>A içeren alanları temsil ettiği belirlenmiştir. Tavlansız PGMA filminin PFD<sub>o</sub>A buharıyla kaplanması sonucunda yüzeyde birbirine paralel, düzenli ve iri yapılar oluşurken (Şekil 4-b), 110°C’de tavlansız filmlerde daha düzensiz, dağınık ve küçük yapılar oluştuğu görülmüştür (Şekil 5-d). Düzenli yapıların ortaya çıkmasının, asit gruplarının tavlansız PGMA yüzeyinde daha fazla epoksi grubu ile reaksiyona girmesi ve yüzeyde daha yüksek yoğunlukta perfloro gruplar oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu iri yapıların oluşmasıyla yüzey pürüzlülüğünde de artış gözlemlenmiştir (RMS= 27 nm). Bunun yanı sıra, TiO<sub>2</sub> içeren poliüretan yüzeyler de PGMA ile kaplanmış, 110°C’de tavlansız ve ardından PFD<sub>o</sub>A asidiyle modifiye edilmiştir (Şekil 5-e/f). Bu yüzeylerde PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA nano kaplamaları arasında morfolojik açıdan belirgin bir farklılığa rastlanmamıştır. Ancak, PFD<sub>o</sub>A kaplaması sonrasında yüzey pürüzlülüğünde 150,3 nm’den 109,3 nm’ye bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 5-f).

### PFD<sub>o</sub>A/PGMA Filmlerinin İslanabilirlik Özellikleri

Bu çalışmada, PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA filmlerinin ıslanabilirlik özelliklerini değerlendirmek amacıyla, farklı yüzey gerilimlerine sahip polar (su) ve apolar (hekzadekan) sıvılar film yüzeylerine damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Her bir ölçüm üç kez tekrarlanmış ve elde edilen ortalama değerler su temas açısı (STA) ve hekzadekan temas açısı (HTA) olarak Şekil 6’da sunulmuştur. Karşılaştırma yapabilmek için aynı sıvıların PTFE yüzeyindeki temas açıları da referans olarak kullanılmıştır (Hukum Ozkan vd., 2024). Temas açısı analizleri, PGMA filmlerinin hekzadekan ile tamamen ıslandığını (completely wetting), su ile ise kısmen ıslandığını (partially wetting) göstermiştir. PGMA yüzeylerinin PFD<sub>o</sub>A buharı ile modifiye edilmesi sonrasında ıslanabilirlik özelliklerinin belirgin şekilde değiştiği tespit edilmiştir. Hekzadekan PGMA yüzeyini tamamen ıslattığı için HTA değeri ölçülemez; ancak yalnızca 2,8±1 nm kalınlığındaki PFD<sub>o</sub>A modifikasyonu sonucunda HTA değeri 60,3±1,2°’ye yükselmiştir. Bu ciddi değişim, film yüzeyinde CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>11</sub>- gibi perfloro-karbon gruplarının varlığıyla oluşan hidrofobik ve oleofobik katmandan kaynaklanmaktadır. PFD<sub>o</sub>A kalınlığının artmasıyla HTA değerinde hafif bir artış gözlenmiş ve 77 nm’lik PFD<sub>o</sub>A modifikasyonu sonrasında hekzadekan temas açısı 71,5±1,8° olarak ölçülmüştür.

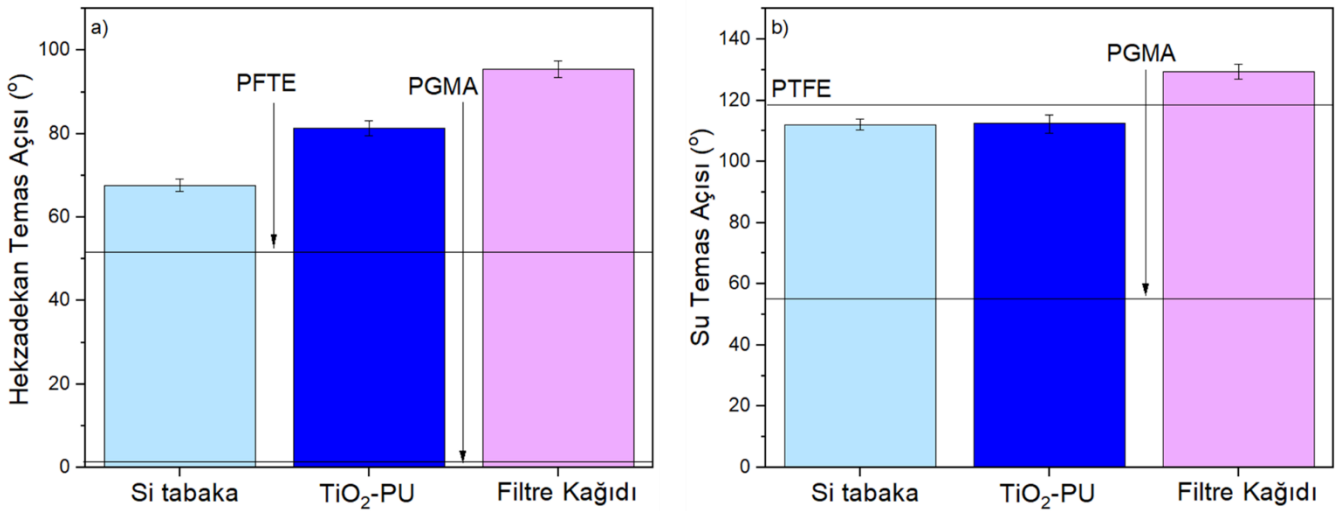
Şekil 6-b’de gösterildiği üzere, PGMA film yüzeyinde ölçülen su temas açısı yaklaşık 55° iken, PFD<sub>o</sub>A/PGMA modifikasyonu sonrasında bu değeri 108,2±1,1°’ye yükselmiştir. Bu artış, PFD<sub>o</sub>A’nın PGMA yüzeyine kimyasal olarak bağlanmasıyla yüzey serbest enerjisinin belirgin şekilde azalmasına bağlıdır. Ayrıca, yüzeydeki florokarbon zinciri miktarının artmasına bağlı olarak su temas açısı değerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir. Nitekim, yaklaşık 77 nm kalınlığına sahip PFD<sub>o</sub>A film yüzeylerde STA değeri 114,2±1,8 olarak ölçülmüş olup, bu değer literatürde rapor edilen politetrafloroetilen (PTFE) yüzeylerine benzer hidrofobik özellikler sergilemektedir (Zhang vd., 2004; Sullivan vd., 1981). Sonuç olarak, PGMA yüzeylerinin PFD<sub>o</sub>A ile kaplanması, yüzeyde düşük enerjili florokarbon zincirlerinin etkin şekilde düzenlenmesini sağlayarak hem suya hem de yağa karşı iticiliği önemli ölçüde artırmış ve belirgin hidrofobik ve oleofobik özelliklerin kazanılmasına olanak tanımıştır.



Şekil 6. PFD<sub>o</sub>A/PGMA Filmlerindeki a) Hekzadekan Temas Açısı ve b) Su Temas Açısı Ölçümleri

Bu çalışmada pürüzsüz morfolojiye sahip olmaları nedeniyle Si tabakalar model substrat olarak tercih edilmiştir. Bununla birlikte, yüzey pürüzlülüğünün kaplamaların ıslanabilirlik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri içeren poliüretan (TiO<sub>2</sub>-PU) filmleri ve filtre kâğıtları yüksek pürüzlülüğe sahip substratlar olarak kullanılmıştır. Bu yüzeyler öncelikle PGMA ile kaplanmış, 110 °C'de 1 saat boyunca tavlandıktan sonra 120 °C'de bir gece boyunca PFD<sub>o</sub>A buharına maruz bırakılarak modifiye edilmiştir. PFD<sub>o</sub>A/PGMA kaplamalı yüzeylerde elde edilen su ve hegzadekan temas açıları Şekil 7'de sunulmaktadır.

AFM analizleri, PFD<sub>o</sub>A/PGMA ile kaplanmış TiO<sub>2</sub>-PU filmlerin yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu göstermiştir (RMS = 109 nm). Bu yüksek pürüzlülük, su temas açısı ölçümlerinde belirgin bir değişim oluşturmazken, hegzadekan temas açısı üzerinde önemli bir etki göstermiştir. Nitekim PFD<sub>o</sub>A/PGMA nanofilm ile kaplanmış Si yüzeylerinde hegzadekan temas açısı  $67,6 \pm 1,5^\circ$  olarak ölçülürken, aynı kaplamaya sahip TiO<sub>2</sub>-PU yüzeylerinde bu değer  $81,4 \pm 1,5^\circ$ 'ye yükselmiştir. Filtre kâğıtları lifli yapıları nedeniyle yüksek poroziteye ve oldukça pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahiptir; bu nedenle AFM ile yüzey analizleri gerçekleştirilememiştir. Ayrıca, yüksek poroziteye sahip olmaları nedeniyle bu yüzeyler sıvıları doğal olarak absorplama eğilimindedir. Ancak PFD<sub>o</sub>A/PGMA kaplaması sonrasında, filtre kâğıtlarının hem oleofobik ( $\theta_{\text{hegzadekan}} = 95,5 \pm 2^\circ$ ) hem de süperhidrofobik ( $\theta_{\text{su}} = 129,4 \pm 2,5^\circ$ ) özellik sergilediği belirlenmiştir. Sonuç olarak, yüzey pürüzlülüğündeki artış, sıvıların yüzeyle temas açılarında belirgin bir yükselmeye neden olmakta ve bu durum, kaplamaların kendi kendini temizleme özelliği kazanmasını sağlamaktadır.

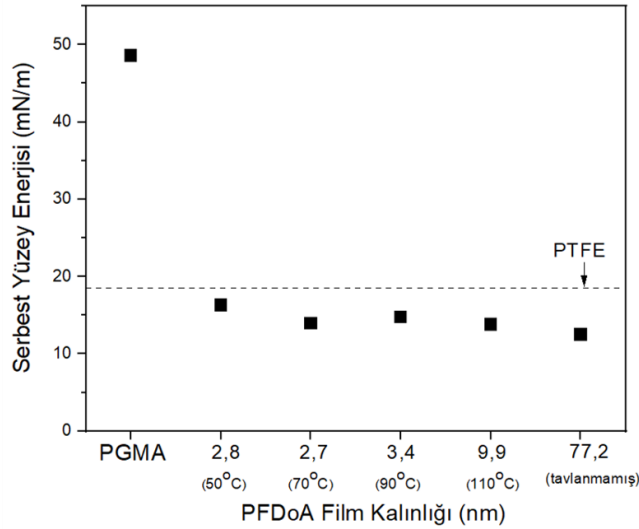


Şekil 7. PFD<sub>o</sub>A/PGMA Kaplı Substrat Yüzeylerindeki a) Hekzadekan Temas Açısı ve b) Su Temas Açısı Ölçümleri

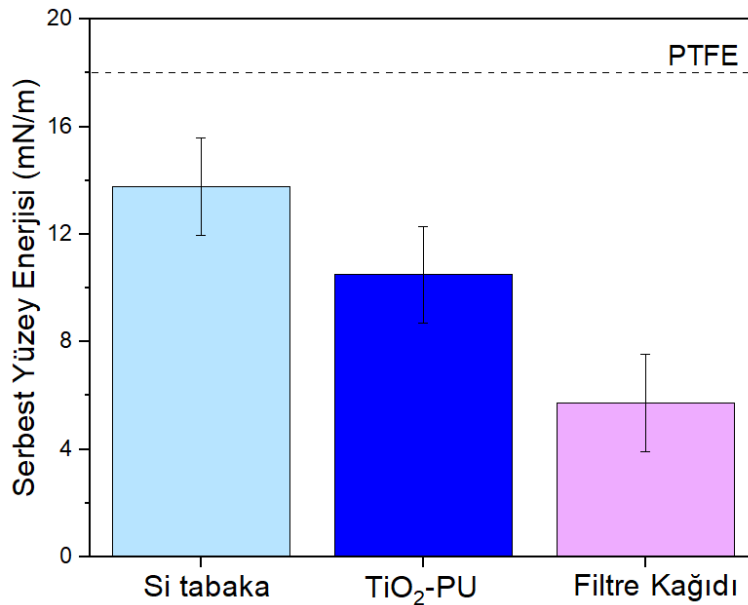
Kaplamaların serbest yüzey enerjisi (SYE,  $\gamma$ ), yüzeylerin ıslanabilirlik özelliklerini belirleyen en temel parametrelerden biridir. Yüksek yüzey enerjisine sahip kaplamalar ( $\gamma > 20$  mN/m) su ve hidrokarbon bazlı sıvılar tarafından kolaylıkla ıslatılırken, düşük yüzey enerjisine sahip olanlar ( $\gamma < 20$  mN/m) bu tür sıvılara karşı direnç gösterir. Literatürde düşük SYE değeriyle iyi bilinen PTFE filmleri ( $\gamma_{\text{PTFE}} = 18$  mN/m) hem suyu hem de yağı itme özelliği sayesinde yapışmaz kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Tripathi vd., 2016). Bu çalışmada, PFD<sub>o</sub>A/PGMA nanokaplamaların serbest yüzey enerjisi Owens-Wendt yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Destekleyici Belgeler, DB1) (Owens, D. K. ve Wendt, R. C., 1969). Şekil 8'de görüldüğü üzere, PGMA filmi yüksek yüzey enerjisine ( $\gamma = 48,6$  mN/m) sahiptir. Ancak PFD<sub>o</sub>A buharı ile modifiye edildiğinde, PFD<sub>o</sub>A/PGMA filmlerinin SYE değeri 16,3 mN/m'ye düşmüştür. Kaplama yüzeyindeki perflorokarbon zincir oranı arttıkça yüzey enerjisinde daha belirgin bir azalma gözlenmiştir. Nitekim, 77 nm kalınlığına sahip PFD<sub>o</sub>A filminin SYE değeri 12,5 mN/m'ye kadar düşmüştür. Bu sonuçlar, PFD<sub>o</sub>A yapısındaki florlu grupların film yüzey enerjisini önemli ölçüde azalttığını açıkça göstermektedir. Ayrıca, yalnızca 2,7 nm kalınlığında PFD<sub>o</sub>A ile modifiye edilen Si tabakalarının serbest yüzey enerjisinin ( $\gamma = 16,3$  mN/m), PTFE'nin SYE değerinden dahi daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Normal koşullarda, su ve hegzadekan sıvıları TiO<sub>2</sub>-PU yüzeyini kolaylıkla ıslatırken, bu sıvılar filtre kağıdı yüzeyine difüze olmaktadır. Ancak, bu yüzeyler PFD<sub>o</sub>A/PGMA nanofilm ile kaplandığında ıslanabilirlik özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Örneğin, PFD<sub>o</sub>A/PGMA kaplaması yapılan filtre kağıdı yüzeyi hem süperhidrofobik hem de oleofobik özellik kazanmıştır. Bu yüzeylere ait yüzey serbest enerjisi (SYE) değerleri hesaplanarak Şekil 9'da sunulmuştur. Substratların pürüzlülüğü dikkate alınmaksızın, tüm kaplı yüzeylerin SYE değerlerinin PTFE

filmininkinden daha düşük olduğu görülmüştür. Si tabakası 9.9 nm kalınlığında PFD<sub>o</sub>A filmi ile modifiye edildiğinde yüzeyin SYE değeri 13.78 mN/m olarak ölçülmüştür. Buna karşılık, TiO<sub>2</sub>-PU ( $\gamma = 10.5$  mN/m) ve filtre kağıdı ( $\gamma = 5.7$  mN/m) yüzeylerinin SYE değerleri, asit kaplı Si tabakasına göre belirgin biçimde daha düşüktür. Bu farkın temel nedeni, bu yüzeylerin Si tabakasına kıyasla daha yüksek pürüzlülüğe sahip olmalarıdır. Sonuç olarak, düşük yüzey serbest enerjisi elde edebilmek için yüzeyin yalnızca florokarbon gruplarıyla kaplanması yeterli değildir; aynı zamanda nanoskalada pürüzlülük kazandırılması da gerekmektedir.



Şekil 8. PGMA ve PFD<sub>o</sub>A/PGMA Yüzeylerin Serbest Yüzey Enerjisi. (PGMA Filmlerin Tavlama Sıcaklıkları), ---- PTFE Yüzeyinin SYE Değeri



Şekil 9. PFD<sub>o</sub>A/PGMA Kaplı Yüzeylerin Serbest Yüzey Enerjisi

## SONUÇ

Bu çalışma, oleofobik yüzey geliştirmede fiziksel adsorpsiyonun sınırlamalarını ortadan kaldıran, kimyasal olarak bağlanmış perfloro asit tabakalarının üretimine yönelik yeni bir yaklaşım sunmaktadır. PGMA ara yüzeyi ile PFD<sub>o</sub>A arasında gerçekleşen epoksi-asit reaksiyonu sayesinde perflorokarbon zincirleri yüzeye kovalent olarak bağlanmış ve düşük yüzey enerjili kaplamalar elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, yüzey pürüzlülüğü ve florokarbon yoğunluğunun birlikte oleofobik davranış üzerinde belirleyici rol oynadığını göstermiştir. Tavlama sıcaklığının artışı film kalınlığını artırmış, fakat epoksi gruplarının çapraz bağlanması nedeniyle PFD<sub>o</sub>A'nın bağlanma oranını azaltmıştır. Buna rağmen 110 °C'de tavlammış PGMA/PFD<sub>o</sub>A yüzeyleri hem kimyasal hem de morfolojik olarak en

dengeyi yapıyı sunmuştur. Si tabaka, TiO<sub>2</sub>-PU kompozit filmler ve filtre kâğıdı gibi farklı substratların PFD<sub>o</sub>A ile başarıyla kaplanabilmesi, kaplama yönteminin substrattan bağımsız olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, oleofobik performansın yüzey morfolojisine bağlı olarak değiştiği ve pürüzlü yüzeylerde pürüzsüz yüzeylere kıyasla daha yüksek oleofobik özellikler elde edildiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, PFD<sub>o</sub>A/PGMA nanokaplamalar 12–16 mN/m aralığında serbest yüzey enerjisine sahip olup, bu değer PTFE'nin altındadır. Böylece kaplamalar yalnızca suya değil, düşük yüzey gerilimli hidrokarbon sıvılara karşı da yüksek iticilik göstermektedir. Elde edilen bu kalıcı florokarbonlu yapılar, kendi kendini temizleyen, leke tutmayan ve yağ itici yüzeylerin geliştirilmesinde, özellikle biyomedikal, optik ve korozif ortamlarda kullanılan ileri malzemeler için önemli bir potansiyel taşımaktadır.

## TEŞEKKÜR

Makalenin hazırlanma sürecinde değerli görüş ve önerileriyle katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Igor LUZINOV' a teşekkür ederim.

## YAPAY ZEKA KATKI BEYANI

Bu makale tamamen herhangi bir yapay zeka aracının yardımı olmadan yazılmış, düzenlenmiş, analiz edilmiş ve hazırlanmıştır. Metin, ve şekiller dahil tüm içeriğin yalnızca yazar tarafından oluşturulduğunu beyan ederim.

## KAYNAKLAR

- Abdollahi, H., Najafi, V. & Amiri, F. (2021). Determination of monomer reactivity ratios and thermal properties of poly(GMA-co-MMA) copolymers. *Polym. Bull.* 78, 493–511 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03123-5>
- Adarraga, O., Agustín-Sáenz, C., Bustero, I., & Brusciotti, F. (2023). Superhydrophobic and oleophobic microtextured aluminum surface with long durability under corrosive environment. *Scientific Reports*, 13(1), 1737. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28587-z>
- Ajeya, K. V., Dhanabalan, K., Thong, P. T., Kim, S.-C., Park, S.-C., Son, W.-K., & Jung, H.-Y. (2024). Short-side-chain perfluorosulfonic acid incorporated with functionalized silane-based hybrid membrane for the application of energy devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 432-440. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.229>
- Askin, S., Kizil, S., & Bulbul Sonmez, H. (2021). Creating of highly hydrophobic sorbent with fluoroalkyl silane cross-linker for efficient oil-water separation. *Reactive and Functional Polymers*, 167, 105002. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105002>
- Aslanidou, D., & Karapanagiotis, I. (2018). Superhydrophobic, superoleophobic and antimicrobial coatings for the protection of silk textiles. *Coatings*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/coatings8030101>.
- Bao, Q., Nishimura, N., Kamata, H., Furue, K., Ono, Y., Hosomi, M., & Terada, A. (2017). Antibacterial and anti-biofilm efficacy of fluoropolymer coating by a 2,3,5,6-tetrafluoro-pphenylenedimethanol structure. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 151, 363-371. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.020>
- Bliznyuk, V., Galabura, Y., Burtovyy, R., Karagani, P., Lavrik, N., & Luzinov, I. (2014). Electrical conductivity of insulating polymer nanoscale layers: environmental effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(5), 1977-1986. <https://doi.org/10.1039/C3CP54020K>
- Borodinov, N., Soliani, A. P., Galabura, Y., Zdyrko, B., Tysinger, C., Novak, S., Du, Q., Huang, Y., Singh, V., Han, Z., Hu, J., Kimerling, L., Agarwal, A. M., Richardson, K., & Luzinov, I. (2016). Gradient polymer nanofoams for encrypted recording of chemical events. *ACS Nano*, 10(12), 10716-10725. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b06044>
- Cengiz, U., Ünzal, Ö., & Belen, S. N. (2023). Fabrication of self-cleaning perfluoroacrylate blend films by spray coating method. *Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*, 9(1), 158-166. <https://doi.org/10.28979/jarnas.1168028>
- Demir Çalışkan, T. (2025). Perfloropolieter (PFPE) temelli polyesterlerin nylon filmlerinde su ve yağ iticiliğini arttırmadaki etkisi. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 10(3), 213-227. <https://doi.org/10.46578/humder.1717177>

- Demir Caliskan, T. D. (2025). Impact of fluorinated segment chemistry on film wettability: comparative study of short-chain perfluoroalkyl and perfluoropolyether structures. *Polymer Engineering & Science*, 65(8), 4052-4060. <https://doi.org/10.1002/pen.27269>
- Demir Caliskan, T., Hukum, K. O., Caykara, T., & Luzinov, I. (2022). Toward the replacement of long-chain perfluoroalkyl compounds: perfluoropolyether-based low surface energy grafted nanocoatings. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(2), 980-986. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01438>
- Demir, T., Wei, L., Nitta, N., Yushin, G., Brown, P. J., & Luzinov, I. (2017). Toward a long-chain perfluoroalkyl replacement: water and oil repellency of polyethylene terephthalate (PET) films modified with perfluoropolyether-based polyesters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(28), 24318-24330. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05799>
- Divandari, M., Arcifa, A., Ayer, M. A., Letondor, C., & Spencer, N. D. (2021). Applying an oleophobic/hydrophobic fluorinated polymer monolayer coating from aqueous solutions. *Langmuir*, 37(14), 4387-4394. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00479>
- Ebajo, V. D., Jr., Huang, J.-Y., Lin, S.-W., Liu, Y.-T., Valinton, J. A. A., Yang, H.-C., & Chen, C.-H. (2025). Reversible restoration of superhydrophobicity in fluoroalkylsilyl-grafted graphene via C-F-containing solvents for anticorrosion and self-cleaning coatings. *ACS Applied Nano Materials*, 8(35), 17287-17296. <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c03497>
- Erbil, H. Y. (2020). Industrial applications of superhydrophobic coatings: Challenges and prospects. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48(5), 447-457. <https://doi.org/10.15671/hjbc.810490>
- Eshaghi, A. (2020). Fabrication of transparent Silica-Silica nanotube/PFTS nano-composite thin films with superhydrophobic, oleophobic, self-cleaning and anti-icing properties. *Optical and Quantum Electronics*, 52(12), 516. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02656-3>
- Galabura, Y., Soliani, A. P., Giammarco, J., Zdyrko, B., & Luzinov, I. (2014). Temperature controlled shape change of grafted nanofoams. *Soft Matter*, 10(15), 2567-2573. <https://doi.org/10.1039/C4SM00055B>
- Han, D. K., Jeong, S. Y., Kim, Y. H., & Min, B. G. (1993). Surface structure and inert surface characteristics of perfluorodecanoic acid-grafted polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(5), 761-769. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070470502>
- Hare, E. F., Shafrin, E. G., & Zisman, W. A. (1954). Properties of films of adsorbed fluorinated acids. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(3), 236-239. <https://doi.org/10.1021/j150513a011>
- Huang, J., Sha, G., Cui, M., Quan, M., Wang, Y., Lu, Y., Zhu, J., & Chen, J. (2024). A highly reactive soybean oil-based superhydrophobic polyurethane film with long-lasting antifouling and abrasion resistance. *Nanoscale Advances*, 6(22), 5663-5670. <https://doi.org/10.1039/D4NA00674G>
- Huang, L., Song, J., Lu, Y., Chen, F., Liu, X., Jin, Z., Zhao, D., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P. (2017). Superoleophobic surfaces on stainless steel substrates obtained by chemical bath deposition. *Micro & Nano Letters*, 12(2), 76-81. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0576>
- Hüküm Özkan, K. (2025). Korozyona dirençli amfifobik yüzey tasarımı: silika-perflorosilan tabanlı kaplamalar. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 6(1), 161-170. <https://doi.org/10.63716/guffd.1677675>
- Hukum Ozkan, K., Demir Caliskan, T., Caykara, T., & Demirel, G. (2024). Toward water and oil repellent coating: synthesis of fluorinated methacrylate-glycidyl methacrylate copolymers. *ACS Omega*, 9(32), 34650-34660. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03275>
- Khanjani, P., King, A. W. T., Partl, G. J., Johansson, L.-S., Kostianen, M. A., & Ras, R. H. A. (2018). Superhydrophobic paper from nanostructured fluorinated cellulose esters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(13), 11280-11288. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19310>
- Koschitzki, F., Özcan, O., Wanka, R., Krisam, M., & Rosenhahn, A. (2024). Marine fouling release performance of amphiphilic carboxybetaine perfluoropolyether methacrylate polymer coatings. *Advanced Materials Interfaces*, 11(33), 2400370. <https://doi.org/10.1002/admi.202400370>
- Krishnan, S., Weinman, C. J., & Ober, C. K. (2008). Advances in polymers for anti-biofouling surfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 18(29), 3405-3413. <https://doi.org/10.1039/B801491D>

- Liang, H., Zhang, Z., Liu, Y., Ye, M., Hu, C., & Huang, Y. (2023). Self-healable and transparent PDMS-g-poly(fluorinated acrylate) coating with ultra-low ice adhesion strength for anti-icing applications. *Chemical Communications*, 59(22), 3293-3296. <https://doi.org/10.1039/D2CC05834K>
- Liu, Y., Gao, S., Liu, J., & Zhang, Q. (2023). Biomimetic slippery liquid-infused porous surfaces fabricated by porous fluorinated polyurethane films for anti-icing property. *Progress in Organic Coatings*, 179, 107524. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107524>
- Liu, Y., Klep, V., Zdyrko, B., & Luzinov, I. (2005). Synthesis of high-density grafted polymer layers with thickness and grafting density gradients. *Langmuir*, 21(25), 11806-11813. <https://doi.org/10.1021/la051695q>
- Lu, S., Zhao, Y., & Hellerman, E. A. P. (2024). UV-durable self-cleaning coatings for autonomous driving. *Scientific Reports*, 14(1), 8066. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58549-y>
- Mei, G., Lei, S., Li, Q., Xu, J., & Huo, M. (2024). Preparation of fluorinated polyesters by reversible addition-fragmentation chain transfer step-growth polymerization. *Polymer Chemistry*, 15(12), 1234-1243. <https://doi.org/10.1039/D4PY00156G>
- Mohseni, M., Lahiri, S. K., Nadaraja, A. V., Sundararaj, U., & Golovin, K. (2023). Durable and comfortable superoleophobic fabrics utilizing ultra-short-chain fluorinated surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144726>
- Nan, A., Radu, T., Filip, X., Kacsó, I., Hádade, N. D., Nekvapil, F., & Miclăuş, M. (2023). Efficient chemical synthesis of new thermoplastic fluorinated aromatic polyester. *Polymer*, 283, 126261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126261>
- Qiu, X., Li, J., Wang, J., Yang, X., Li, Y., & Qi, D. (2022). A robust superhydrophobic and oleophobic coating with short chain perfluoroalkyl group and flower-shaped SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 447, 128810. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128810>
- Owens, D. K. ve Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (8), 1741-1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
- Ramaratnam, K., Tsyalkovsky, V., Klep, V., & Luzinov, I. (2007). Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and non-fluorinated polymer. *Chemical Communications* (43), 4510-4512. <https://doi.org/10.1039/B709429A>
- Rodič, P., Može, M., Golobič, I., & Milošev, I. (2024). Functionalization of the aluminium surface by CuCl<sub>2</sub> chemical etching and perfluoro silane grafting: Enhanced corrosion protection and improved anti-icing behaviour. *Metals*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/met14101118>
- Sepúlveda, M., Kamnev, K., Pytlíček, Z., Prasek, J., & Mozalev, A. (2021). Superhydrophobic-oleophobic visible-transparent antireflective nanostructured anodic HFO<sub>2</sub> multifunctional coatings for potential solar panel applications. *ACS Applied Nano Materials*, 4(2), 1754-1765. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c03202>
- Sullivan, D. E. (1981). Surface tension and contact angle of a liquid-solid interface. *J. Chem. Phys.* 74, 2604-2615. <https://doi.org/10.1063/1.441333>
- Taibi, J., Rouif, S., Ameduri, B., Sonnier, R., & Otazaghine, B. (2023). Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties. *Polymer*, 281, 126132. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126132>
- Tripathi, S., Maidul Haque, S., Divakar Rao, K., De, R., Shripathi, T., Deshpande, U., Ganesan, V., Sahoo, N. K. (2016). Investigation of optical and microstructural properties of RF magnetron sputtered PTFE films for hydrophobic applications. *Appl. Surf. Sci.*, 289-298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.121>
- Tsyalkovsky, V., Klep, V., Ramaratnam, K., Lupitsky, R., Minko, S., & Luzinov, I. (2008). Fluorescent reactive core-shell composite nanoparticles with a high surface concentration of epoxy functionalities. *Chemistry of Materials*, 20(1), 317-325. <https://doi.org/10.1021/cm0718421>
- Usman, A., Zhang, C., Zhao, J., Peng, H., Kurniawan, N. D., Fu, C., Hill, D. J. T., & Whittaker, A. K. (2021). Tuning the thermoresponsive properties of PEG-based fluorinated polymers and stimuli responsive drug release for switchable <sup>19</sup>F magnetic resonance imaging. *Polymer Chemistry*, 12(38), 5438-5448. <https://doi.org/10.1039/D1PY00602A>

- Vatansever, F., Burtovyy, R., Zdyrko, B., Ramaratnam, K., Andruk, T., Minko, S., Owens, J. R., Kornev, K. G., & Luzinov, I. (2012). Toward fabric-based flexible microfluidic devices: Pointed surface modification for pH sensitive liquid transport. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(9), 4541-4548. <https://doi.org/10.1021/am3008664>
- Wei, L., Demir, T., Grant, A., Tsukruk, V., Brown, P. J., & Luzinov, I. (2018). Attainment of water and oil repellency for engineering thermoplastics without long-chain perfluoroalkyls: Perfluoropolyether-based triblock polyester additives. *Langmuir*, 34(43), 12934-12946. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02628>
- Wu, Z., Tang, L., Dai, J., & Qu, J. (2019). Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16(5), 1233-1241. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00195-5>
- Xia, W., & Zhang, Z. (2018). PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials. *IET Nanodielectrics*, 1(1), 17-31. <https://doi.org/10.1049/ietnde.2018.0001>
- Xie, S., Liao, X., Fan, Y., Li, J., Jiang, Q., Zheng, Y., Huang, Z., & Li, S. (2025). Fluoro-silicon modified polythiourethane copolymer for marine antifouling coatings. *Coatings*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/coatings15050588>
- Xu, H., Chen, C., Hu, S., Chen, Y., Duan, D., Liang, G., & Zhong, X. (2025). Highly transparent anti-smudge coatings for self-cleaning, controllable liquid transport, and corrosion resistance. *polymers*, 17(3). <https://doi.org/10.3390/polym17030302>
- Xu, X., Zhang, Z., & Liu, W. (2009). Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO<sub>2</sub>/polystyrene nanocomposites coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341(1), 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.028>
- Zdyrko, B., & Luzinov, I. (2011). Polymer brushes by the “Grafting to” method. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(12), 859-869. <https://doi.org/10.1002/marc.201100162>
- Zdyrko, B., Swaminatha Iyer, K., & Luzinov, I. (2006). Macromolecular anchoring layers for polymer grafting: comparative study. *Polymer*, 47(1), 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.029>
- Zhang, J., Li, J., Han, Y. (2004). Superhydrophobic PTFE surfaces by extension. *Macromol. Rapid Commun*, 25, 1105– 1108. <https://doi.org/10.1002/marc.200400065>