



Superhydrophobic Surface Development with Biomimetic Approach

Kurtuluş DEĞER^{1,*}  Hüdayim BAŞAK¹ 

¹Gazi University, Faculty of Technology, Department of Industrial Design Engineering, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Review article
Received: 07.12.2022
Revision: 28.12.2022
Accepted: 10.01.2023

Highlights

- There has not been a universal consensus on the definition of superhydrophobicity.
- Biomimetics is a versatile approach in terms of designing superhydrophobic surfaces.
- Two-step method based on 3D printing and electrospinning with a polymer-carbon nanotube nanocomposite coating material is viable for fabricating a lotus inspired biomimetic superhydrophobic surface

Keywords

Biomimetics
Superhydrophobic surfaces
3D printing
Electrospinning
Carbon nanotube

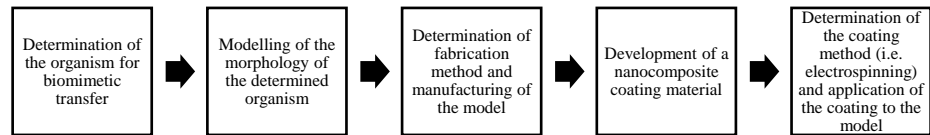


Figure A. Steps of the approach used in the fabrication of superhydrophobic surface

Purpose: This study explores the viability of a two-step method for fabricating a superhydrophobic surface.

Theory and Methods: Lotus is a well-known plant for its superhydrophobic leaves. The superhydrophobicity property of the plant is attributed to the two-tier; micro-nano hierarchical structures placed on its leaves. This property of the lotus leaf can be transferred to artificial models mimicking the structures via the design of the morphology. A two-step method based on emerging technologies, namely, 3D printing and electrospinning, including the development of a nanocomposite coating material that comprises a polymer and carbon nanotubes, could be feasible to obtain a superhydrophobic surface.

Results: Superhydrophobicity could be defined essentially using the contact angle, on the other hand, contact angle hysteresis or sliding angle is the other parameters used in addition to the contact angle. The understanding of hydrophobicity has unfolded in time with the contribution of biomimetics and new findings such as the roughness phenomenon. Biomimetic approach, a number of 3D printing techniques, electrospinning technique, and nanocomposite materials are used in the development of superhydrophobic surfaces.

Conclusion: It is concluded that a two-step method based on 3D printing and electrospinning, including the development of a nanocomposite coating material is viable to mimic the morphology of the lotus leaf and ultimately create a biomimetic superhydrophobic surface.



Superhydrophobic Surface Development with Biomimetic Approach

Kurtuluş DEĞER^{1,*} Hüdayim BAŞAK¹

¹Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Bölümü, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Abstract

Biomimetic approach provides new opportunities in the design research field, and superhydrophobic surface design is one of them. The geometrical and chemical properties of a surface are the main determinative factors for the superhydrophobicity. In this regard biomimetic approach, could be employed for transferring the geometrical properties of a superhydrophobic surface in the nature to a designed superhydrophobic surface. The selection of a suitable manufacturing method is important for manufacturing a designed model to have the specified geometrical properties. The selection of the material is important as for the surface to possess the required chemical properties. In this study, manufacturing a superhydrophobic surface by employing biomimetic approach is discussed. In this framework, the theoretical background of the superhydrophobicity concept that has emerged over the years is investigated; applicability of a set of methods for obtaining a superhydrophobic surface composed of the processes of manufacturing a model with a three-dimensional printer, developing a carbon nanotube-based nanocomposite material, and coating the surface by electrospinning using the developed nanocomposite material is evaluated.

Makale Bilgisi

Derleme makalesi
Başvuru: 07.12.2022
Düzeltilme: 28.12.2022
Kabul: 10.01.2023

Keywords

Biomimetics
Superhydrophobic surfaces
3D printing
Electrospinning
Carbon nanotube

Anahtar Kelimeler

Biomimetik
Süperhidrofobik yüzeyler
3B baskı
Elektrospinning
Karbon nanotüp

Biomimetik Yaklaşımla Süperhidrofobik Yüzey Geliştirilmesi

Öz

Biomimetik yaklaşım, tasarım araştırmaları alanında yeni olanaklar sunmakta olup süperhidrofobik yüzey tasarımı bu alanlardan bir tanesidir. Bir yüzeyin geometrik ve kimyasal özellikleri süperhidrofobisite için belirleyici olan asli faktörlerdir. Bu çerçevede biomimetik yaklaşım, doğadaki süperhidrofobik bir yüzeyin geometrik özelliklerinin tasarlanan süperhidrofobik bir yüzeye aktarılmasında kullanılabilir. Tasarlanan modelin, belirlenen geometrik özelliklere sahip olacak şekilde imal edilebilmesi için uygun bir imalat yönteminin seçilmesi önemlidir. Yüzeyin gerekli kimyasal özelliklere sahip olabilmesi içinse malzeme seçimi önemli olmaktadır. Bu çalışmada, biomimetik yaklaşım kullanılarak süperhidrofobik yüzey imal edilmesi konusu ele alınmıştır. Bu çerçevede, süperhidrofobisite kavramının yıllar içinde gelişen teorik altyapısı incelenmiş olup üç boyutlu yazıcı ile model imal edilmesi, karbon nanotüp esaslı nanokompozit malzeme geliştirilmesi ve geliştirilen nanokompozit malzeme kullanılarak elektrospinning ile yüzey kaplanması işlemlerinden oluşan bir yöntemler bütününe süperhidrofobik yüzey imal edilmesinde uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrofobisite, bir cisme ait yüzeyin su ile teması halinde, ıslanma durumunu tanımlamakta kullanılan bir özelliktir. Cisim yüzeyi-su damlası temasında, su damlasının yüzeye olan fiziksel temasının durumuna göre yüzey süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik veya süperhidrofobik olarak sınıflandırılmaktadır.

Doğada, çeşitli canlılarda süperhidrofobisite özelliğine rastlanmaktadır. Bitkilerde, süperhidrofobisite özelliği çoğunlukla bitki yapraklarında görülmekte olup bu bitkilerden en çok bilinenleri lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) [1] ve salvinia (*Salvinia molesta*) [2] bitkileridir. Hayvanlarda ise gecko canlısının ayak kısmında [3] olduğu gibi çeşitli organlarda süperhidrofobisite özelliği bulunabilmektedir. Canlılarda

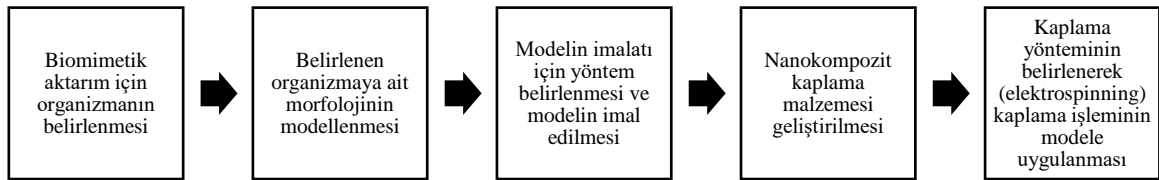
rastlanan süperhidrofobisite özelliği, biomimetik aktarım için geniş olanaklar sağlamaktadır. Genel itibarıyla, bu özelliklerin aktarımı sayesinde biomimetik süperhidrofobik yüzeyler elde etmek mümkün olmakla birlikte bu alanda ileri düzeyde çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

Biomimetik süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi çalışmasında ilk adım doğada bulunan, aktarımın gerçekleştirileceği süperhidrofobik özellik gösteren organizmanın belirlenmesidir. Organizmaya ait hangi yapısal özelliklerin, organizmanın süperhidrofobisite özelliği üzerinde etkili olduğu incelendikten sonra, aktarımın gerçekleştirilmesinin uygun olacağı biomimetik düzey belirlenir. Form düzeyinde [4] aktarım yapılması halinde, yüzey bu forma uygun olarak tasarlanır.

Biomimetik süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde, tasarlanan biomimetik modelin imalat işlemi bir sonraki adımdır. Bir yüzeyin süperhidrofobisite özelliği üzerinde belirleyici olan iki temel faktör, yüzeyin geometrik ve kimyasal özellikleridir. Geometrik özellik çerçevesinde, tasarımı gerçekleştirilmiş olan modele ait dokunun boyutları dikkate alınarak makro/mezo/mikro/nano ölçeklerinden uygun olanı belirlenir ve belirlenen ölçekte imalata elverişli olan bir yöntem seçilir. Kimyasal özellik kapsamında ise serbest yüzey enerjisi değeri dikkate alınmaktadır. Bu bakımdan, modelin imalatı için seçilen malzemenin serbest yüzey enerjisi değerinin düşük olması, modelin hidrofobisitesine katkı sağlamaktadır.

İmalat için seçilen yöntemin uygulanması sonucunda her zaman süperhidrofobik model elde etmek mümkün olmayabilmektedir. Bu nedenle, modelin süperhidrofobisite özelliğine sahip olması için ek bir yöntem ihtiyacı duyulabilmektedir. Bu duruma verilebilecek bir örnek, model yüzeyinin hidrofobik bir malzemeyle kaplanması olmaktadır. Öte yandan, kaplama yapılması durumunda modelde kullanılan malzemelerden farklı malzemeler kullanılması ve ayrıca kaplama malzemesi geliştirilmesi de gerekebilmektedir, dolayısıyla süperhidrofobik yüzey imalatında diğer bir ek işleme daha ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu derleme çalışmasında, süperhidrofobik yüzey imalatı için uygun bir yöntem bütünü belirlenmesi konusu değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında, öncelikle süperhidrofobisite kavramı ele alınmış olup 3B baskı yöntemiyle süperhidrofobik model imal edilmesi, kaplama malzemesi olarak poliviniliden florür (PVDF)-karbon nanotüp (CNT) nanokompozit malzemesi geliştirilmesi ve modelin elektrospinning kaplama yöntemiyle kaplanmasından oluşan yöntemler bütünü incelenmiştir. Şekil 1'de bu çalışmada incelenen, süperhidrofobik yüzey imalatında yer alan yöntemler bütününe ait olan adımlar gösterilmiştir.



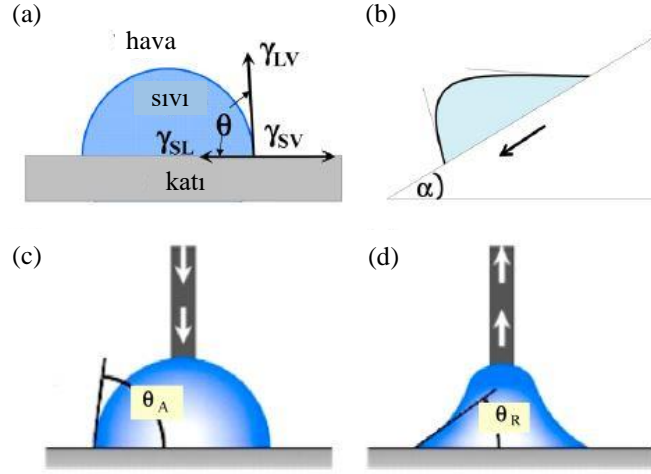
Şekil 1. Süperhidrofobik yüzey imalatında kullanılan yaklaşıma ait adımlar

2. SÜPERHİDROFOBİSİTE VE BİOMİMETİK SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER (SUPERHYDROPHOBICITY AND BIOMIMETIC SUPERHYDROPHOBIC SURFACES)

2.1. Süperhidrofobisite Olgusunun Teorik Altyapısı (The Theoretical Background of Superhydrophobicity Phenomenon)

Islanma ve süperhidrofobisite olgularının araştırılması iki yüz yıl kadar önce [5] başlamış olup bu konudaki teorik ve ampirik araştırmalar günümüzde de devam etmektedir. Bu çerçevede araştırma konusu, katı bir yüzeye temas eden su damlasının davranışı olup bu konu çok boyutludur. Araştırmalar, katı cismin özellikle yüzeyine ait fiziksel ve kimyasal özellikler ve su damlasının statik ve dinamik davranışı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Genel olarak, literatürde yer alan süperhidrofobisite tanımlamalarında, temas açısı (CA) asıl tanımlayıcı parametre olarak ele alınmakla birlikte bu çerçevede temas açısı karmaşası (CAH) ve kayma açısı (SA) ek parametreler olarak değerlendirilmektedir, Şekil 2’de bu açılar gösterilmiştir [6].



Şekil 2. Çeşitli temas açılarına ait şematik: (a) statik (görünür) temas açısı θ , (b) kayma açısı α , (c) ilerleme temas açısı θ_A , (d) gerileme temas açısı θ_R (temas açısı karmaşası: $(\theta_A - \theta_R)$ [6]

Bir katının veya sıvının yüzeyinde yer alan bir atom ya da molekülün komşuluğunda bulunan atomlarla arasındaki bağların sayısı, iç kısmında yığın içinde bulunanlara kıyasla daha az olup yüzey oluşumunda enerji harcanmaktadır [7]. Sıvılarda, etkileşim kaynaklı fark enerji, yüzey gerilimi γ_{LV} olarak ortaya çıkmakta olup serbest sıvının yüzey alanını azaltmaya çalışır, küre aynı hacimdeki geometrik şekiller arasında en az alana sahip olanı olması bakımından sıvı, küre şeklini almaya çalışır, öte yandan yer çekimi ve damlanın bir yüzeye temas halinde olması durumundaki katı-sıvı etkileşimi nedeniyle damlada distorsiyon oluşur [8].

Katı bir yüzey üzerinde yer alan denge halindeki bir damla için üç farklı yüzey geriliminden bahsedilebilir. Damla, katı, sıvı ve hava (buhar) arasında oluşan gerilimlerin etkisinde olup denge halindedir. Bu çerçevede, katı-gaz yüzeyleri arasındaki gerilim γ_{SV} , katı-sıvı yüzeyleri arasındaki gerilim γ_{SL} , sıvı-hava yüzeyleri arasındaki gerilim ise γ_{LV} olmaktadır. Young tarafından CA, belirtilen üç farklı yüzey gerilimine bağlı olarak tarif edilmiştir (Eş. 1) [9], burada statik CA [7] veya diğer bir ifadeyle denge CA durumu sözü konusudur [8].

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Young denklemi düzgün ve homojen yapıdaki ideal yüzeyler için önerilmiştir, öte yandan gerçekte katı yüzeyler pürüzlüdür [10]. Pürüzlü yüzeyler için iki farklı ıslanma durumu tanımlanmıştır [11]. Bu eşitliklerden ilki olan homojen ıslanma rejimi [12], Wenzel tarafından [13, 14] tanımlanmış olup araştırmacı, Young tarafından öne sürülen eşitliği modifiye ederek eşitliğe pürüzlülük parametresini de dâhil etmiştir (Eş. 2).

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_e \quad (2)$$

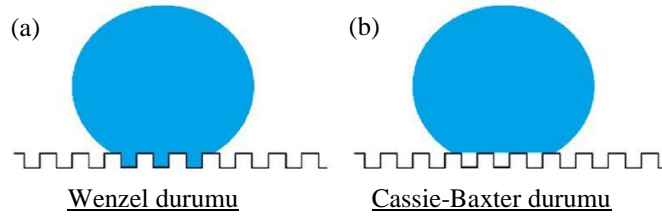
Wenzel eşitliğinde katıya ait pürüzlülük r ile ifade edilmekte olup bu çerçevede pürüzlülük, gerçek alan değerinin, izdüşüm (projeksiyon) [15] alanının değerine olan oranı olmaktadır. Bu eşitlikte θ_W ise Wenzel CA, diğer bir adlandırmayla görünür CA [11] olmaktadır.

Cassie-Baxter [16, 17], pürüzlü yüzeylerde ıslanma ile ilgili ikinci durum olarak heterojen ıslanma rejimini [12] tanımlamışlardır, bu durumu ifade eden eşitlik, (Eş. 3) ile verilmiştir.

$$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta_e - (1 - f_s) \quad (3)$$

Bu formülde f_s , sıvı tarafından ıslatılan katı yüzeyinin iz düşüm alanının oranı [18], θ_{CB} ise Cassie-Baxter CA, diğer bir ifadeyle görünür CA [11] olmaktadır.

Wenzel durumunda sıvı, pürüzlü yüzeydeki boşlukları doldurmaktadır ancak Cassie durumunda pürüzlü substrat üzerinde kompozit bir yüzey oluşturmakta ve boşlukları doldurmamaktadır [19], Şekil 3 [20].



Şekil 3. (a) Wenzel durumunda su damlası ve (b) Cassie-Baxter durumunda su damlası [20]

Yüzeyin ıslanma durumuna göre yer aldığı kategorinin belirlenmesi için esas itibarıyla CA değerlendirilmektedir. Bu çerçevede, süperhidrofilik yüzeyde ölçülen CA değeri 0° değerine yakın olmaktadır [21]. Yüzey, $(CA) < 90^\circ$ olması durumunda hidrofilik, $90^\circ < (CA) < 150^\circ$ olması durumunda hidrofobik, $(CA) > 150^\circ$ olması durumunda ise süperhidrofobik yüzey kategorisinde yer almaktadır [6].

Gerçek bir ıslanma sisteminde, yarı dengeli durumlara ait birden çok CA olduğu gösterilmiştir [22]. Söz konusu CA'lerden en yüksek değere sahip olan ilerleme CA, en düşük değere sahip olan ise gerileme CA olarak adlandırılmış olup [18] ilerleme CA ve gerileme CA değerleri arasındaki fark CAH olarak adlandırılmaktadır (Bkz. Şekil 2), dolayısıyla CA, ilerleme CA ve gerileme CA arasında yer alan bir değere sahiptir [10].

Eğimli bir yüzey üzerinde bulunan damla iki farklı türde davranış sergileyebilmektedir. Damla, yüzey üzerinde kayabilir veya yuvarlanabilir [23]. SA, eğimli bir levhanın üzerinde yer alan belirli bir ağırlığa sahip olan damlanın levhadan aşağı doğru kaymaya başladığı kritik açı olarak tanımlanmaktadır [24]. Öte yandan, yuvarlanma açısı su damlasının yüzey üzerinde yuvarlanmaya başladığı eğim açısı olmaktadır [25]. Tipik olarak yuvarlanma sadece süperhidrofobik yüzeyde meydana gelirken kayma, eğer damla hareket edebiliyorsa diğer yüzeylerde meydana gelmektedir [11]. Öte yandan, Minghao vd.'ye göre [26] ıslanma olgusunu incelemek için geliştirilen teorilerde, bir damlanın hidrofobik bir yüzey üzerindeki kayma davranışı ve süperhidrofobik bir yüzey üzerindeki yuvarlanma davranışı arasındaki farklılık dikkate alınmamıştır.

Süperhidrofobisite tanımlaması için CA temel parametre olarak ele alınmakla birlikte literatürdeki tanımlamalar farklılıklara sahiptir. Bilimsel çevreler tarafından geniş ölçekte kabul edilmiş, açık ve tek bir tanımlama bulunmamaktadır [27]. Bhushan ve Nosonovsky'ye göre CA geleneksel olarak kullanılan bir parametre olmakla birlikte Wenzel ve Cassie modellerinin yanı sıra çeşitli modlar ve rejimler bulunduğundan bir yüzeyin ıslanma durumu sadece CA parametresi ile belirlenemez [28]. SA parametresi tanımlama için kullanılan ek parametrelerden bir tanesidir. Guo ve Liu, $(CA) > 150^\circ$ ve $(SA) < 10^\circ$ olan bir yüzeyin yaygın olarak süperhidrofobik yüzey olarak adlandırıldığını öne sürmüşlerdir [29].

CAH parametresi de CA parametresiyle birlikte bir yüzeyin süperhidrofobisite durumunu tanımlamakta kullanılan diğer bir ek parametredir. Süperhidrofobisite, pürüzlü yüzey üzerinde bulunan damlaların yüksek CA ve düşük CAH değerine sahip olması durumu olarak değerlendirilmektedir [30]. Bununla birlikte, Roach, Shirtcliffe ve Newton'a göre $(CA) > 150^\circ$ ve $(CAH) < \sim 10^\circ$ olması durumunda, yüzey için süperhidrofobik terimi kullanılmalıdır ancak bu terim popüler görüş birliği temelinde anlam kazanmaya başlamıştır [31]. Öte yandan, henüz CAH için belirleyici olan nedenler anlaşılabilir değildir [10].

$(CAH) < 10^\circ$ olması durumunda damla yüzeyden yuvarlanmakta iken $(CAH) > 10^\circ$ olması durumunda, $(CA) > 150^\circ$ olsa dahi damla yüzeye yapışma eğilimine sahiptir [32]. Wenzel durumunda, CAH değeri yüksek olup su damlaları yüzeyde kaymamaktadır ve bu bakımdan SA, yüksek CAH değeri için iyi bir ölçü olmamaktadır, buna karşın Cassie durumunda su damlaları katı yüzeyler üzerinde kolayca yuvarlanabilmektedir ve bu durumda SA, CAH'ı yansıtabilir [33]. Süperhidrofobisite davranışı ile ilişkilendirilen Cassie durumunda su damlası düşük SA ($< 10^\circ$) değerine sahiptir [34].

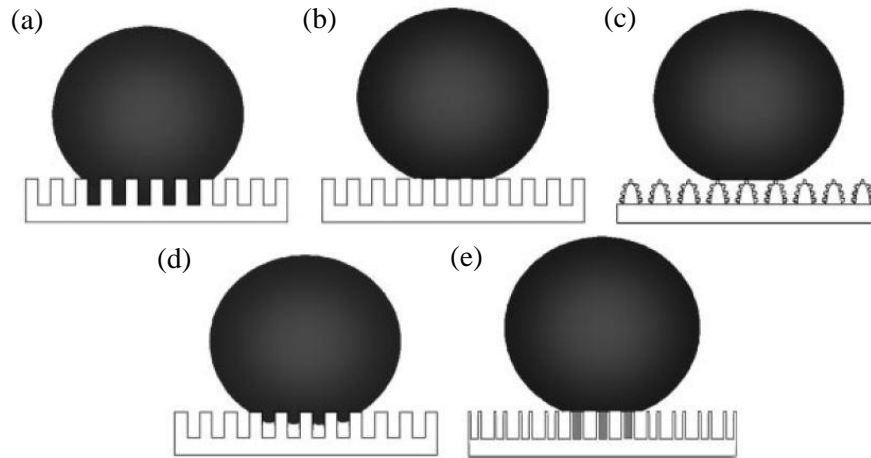
Wenzel ve Cassie-Baxter yaklaşımlarının, yüzey ıslanması olgusunun incelenmesi bakımından uygun yaklaşımlar olması konusunda literatürde farklı görüşler mevcuttur. Extrand'a göre Cassie-Baxter

yaklaşımının yüzeyin detaylarını dikkate almadan uygulanması hataya yol açabilmektedir ve gerek Wenzel yaklaşımı gerek Cassie-Baxter yaklaşımı keskin kenarların etkisini dikkate almamaktadır [35]. Gao ve McCarthy bir katının ıslanmasının, karmaşık bir olgu olmadığını ve ıslanma olgusunu ilerleme CA ve gerileme CA perspektifinde ele almanın faydalı olduğunu öne sürmüşlerdir [36]. Gao ve McCarthy'e göre ilerleme CA, gerileme CA ve CAH davranışı yalnızca üç faz temas çizgisinde meydana gelen sıvı ve katı etkileşimlerine bağlı olup temas çevresi dâhilindeki arayüz alanıyla ilgili değildir ve Wenzel ve Cassie eşitlikleri, bu yaklaşımların hatalarının bilincinde olarak kullanılmalıdır [37]. Ancak, Gao ve McCarthy tarafından ileri sürülen bu çıkarıma karşı çeşitli yönlerden konuyu ele alan yaklaşımlar da öne sürülmüştür [38-41].

Henüz bir damlanın, bir yüzeyden aşağı doğru yuvarlanma mekanizması tam olarak anlaşılammıştır ve sadece başlangıç noktasının; hidrofobik bir yüzey üzerindeki damlanın denge durumunun iyi anlaşılması, bu dinamik nitelikteki prosesin tam olarak anlaşılmasını sağlayabilir [12]. Godeau vd.'ye göre Wenzel ve Cassie-Baxter durumları ekstrem durumlar olup özellikle yüksek düzeyde karmaşaya sahip olan yüzeyler için ara durumların var olması da olasılık dahilindedir [42]. Gao vd.'ye göre hiyerarşik protrüzyonlara sahip olan bir yüzeyde yarı dengeli halde Wenzel-Cassie-Baxter ya da Cassie-Baxter-Wenzel durumları da oluşmaktadır [43].

2.2. Süperhidrofobisite/Hidrofobisite Özelliğine Sahip Olan Canlılar (Living Organisms with Superhydrophobic/Hydrophobic Property)

Doğada, çeşitli canlı türlerinde süperhidrofobisite/hidrofobisite özelliğine rastlanmaktadır. Bu canlılara ait olan çeşitli mekanizmalar süperhidrofobisite/hidrofobisite özelliği üzerinde etkili olmaktadır. Wang ve Jiang süperhidrofobik yüzeyler için CAH detayları bakımından beş farklı durumun mümkün olabileceğini öne sürmüşlerdir, bu durumlar Wenzel durumu, Cassie durumu, Lotus durumu, Wenzel ve Cassie durumları arasındaki geçiş durumu ve Gecko durumu olmaktadır, Şekil 4 [33].



Şekil 4. Süperhidrofobik bir yüzeye ait farklı durumlar (a) Wenzel durumu, (b) Cassie süperhidrofobik durumu, (c) "Lotus" durumu (Cassie süperhidrofobik durumuna ait spesifik bir hal), (d) Wenzel ve Cassie durumları arasındaki geçiş durumu, (e) Gecko durumu (Polistren (PS) nanotüp yüzey). Gri renkli alan kapalı havayı temsil etmekte olup diğer hava cepleri atmosferle devamlılık hali göstermektedir (açık durum) [33]

Bir yüzeyde kimyasal özelliğe bağlı olarak CA değeri en fazla 119° değerine ulaşabilmektedir ve bu değerden daha yüksek olan CA değerleri için yüzey pürüzlülüğünün katkısı gerekmektedir [44]. Nosonovsky'e göre [45] biomimetik süperhidrofobik bir yüzey, hidrofobik kaplamaya ve yüksek pürüzlülük faktörüne sahip olmalı, yüksek CA değeri sağlamalı ve kompozit arayüz oluşturabilmelidir, stabil bir kompozit arayüz içinse mikro ölçekli pütürler ve çukurlar üzerinde yer alan nano ölçekli çıkıntılardan oluşan hiyerarşik pürüzlülük yapısı gereklidir. Artan pürüzlülük, mikro ve nano yapılardan oluşan hidrofobik bir yüzeyde CA değerini arttırmaktadır [46]. Biomimetik süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki çalışmalar, pürüzlü yüzeyler üzerinde yoğunlaşmıştır. Pürüzlülük etkisi, özellikle hiyerarşik pürüzlülük bakımından incelenmiştir. Bu çalışmalarda daha çok bitkiler araştırılmıştır.

Lotus bitkisi yaprak yüzeyi, su ile kendiliğinden temizlenme özelliğine sahiptir ve dolayısıyla kir tutmamaktadır, bu özellik “lotus efekti” olarak adlandırılmaktadır [1, 47]. Lotus efekti, yaprak yüzeyinde mikro ve nano ölçekli yapıların birlikte bulunması sayesinde oluşmaktadır [48]. Bu durum, iki kademeli hiyerarşik pürüzlülük olarak da tarif edilebilir, iki kademeli hiyerarşi Wenzel ve Cassie durumları arasındaki enerji farkını yükselterek süperhidrofobisite durumunu stabilize etmektedir [49]. Jeong vd.’ye göre [50] ikili pürüzlülük yapısına sahip olan hidrofobik bir yüzeyde Cassie-Cassie ve Cassie-Wenzel olmak üzere iki tür ıslanma durumu bulunabilmekte olup mikro yapılar statik CA için belirleyici olurken nano yapılar CAH ve ıslanma durumu değişimi için belirleyici olmaktadır. Feng vd.’ye göre [48] nano yapılar yüksek CA değerine sahip olan süperhidrofobik yüzeylerin fabrikasyonu için önemliyken çok ölçekli yapılar SA değerini azaltabilmektedir.

Lotus efekti benzeri özellikler, diğer çeşitli bitkilerde [51, 52] ve kelebek [53] ve suda koşanlar (*Gerris remigis*) gibi bazı hayvanlarda da görülmektedir, suda koşanlar canlısının bacaklarında yer alan mikro setae ve mikro setaede yer alan nano olukların oluşturduğu hiyerarşik yapı, bu canlının süperhidrofobik özellik göstermesinde önemli bir etkidir [54]. Kendini temizleme özelliği olan bitkilerde, hiyerarşik pürüzlülük kademeleri dört adede kadar mevcut olabilmekte ve kir partiküllerinin adezyonunu minimize etmektedir [55].

Hiyerarşik pürüzlülüğün süperhidrofobisite üzerindeki etkisi konusunda farklı görüşler de öne sürülmüştür, örneğin Guo ve Liu’ya göre bitki yaprakları ele alındığında, yüksek CA ve düşük SA değerlerine sahip olan süperhidrofobik yüzeyler için hiyerarşik mikro ve nano yapıların mevcudiyeti zorunlu olmayıp mikro çizgi geometrisi de yüzeyde süperhidrofobisitenin sağlanmasını temin etmektedir [29].

Gecko canlısının ayaklarında bulunan setae yapıları süperhidrofobisite özelliğine sahiptir [3] ve canlının ayaklarında yer alan keratin kıl/setae yapılarının adeziv özelliğe sahip olduğu bulunmuştur [56]. Gecko canlısının ayaklarının sahip olduğu adeziv özellik, ayakların çok ölçekli yapısı ve yüksek yoğunluğa sahip olan nano sütun yapıları birlikteliği ile ilgilidir [57] ve adeziv özellik dikkate alınarak bu süperhidrofobik durum “gecko durumu” olarak adlandırılmıştır [33].

Feng vd. ise “taç yaprağı efekti” olgusunu tanımlamışlardır, bu durumda taç yaprağında bulunan mikro papillalar ve nano kıvrımlar süperhidrofobisite için yeterli pürüzlülüğün yanı sıra suya karşı yüksek adeziv kuvvet de sağlamaktadırlar [58]. Öte yandan, Liu vd.’ye göre [59] katı-sıvı adezyonu, CAH parametresi kullanılarak değerlendirilse de, bu değerlendirmede adezyon normal kuvvetini de dikkate almak gerekmektedir. Bhushan ve Her [60] taç yaprağının ıslanma davranışının, taç yaprağı yüzeyindeki mikro yapıların merkez eksenini mesafelerinin, lotus bitkisinden daha fazla olmasından kaynaklandığı öne sürmüşlerdir; “Cassie empenye” ıslanma rejimi olarak adlandırılan bu durumda su, mikro yapılar arasına nüfuz ederken nano yapılar arasına kısmen nüfuz etmektedir ve yüzeydeki ıslanma alanı, Wenzel rejiminden daha az değerleyken Cassie-Baxter rejiminden daha yüksek değerdedir.

Salvinia bitkisi, ıslanmadan üst kısmında uzun süreli su tutabilmekte olup bu özellik “salvinia efekti” olarak adlandırılmıştır, yaprak yüzeyi hiyerarşik mimariye sahip olup yaprak yüzeyinde kompleks, elastik yumurta çırpacağı biçiminde tüyler ve bu tüyleri kaplayan nanoskopik vaks kristalleri bulunmakta olup bu tüylerin terminal hücreleri vaksla kaplı değildir ve hidrofilik özelliğe sahiptir [2]. Literatürde, süperhidrofobik/hidrofobik özelliğe sahip olan canlı türleri ve bunların biomimetik uygulamaları ile ilgili araştırmaları kapsayan çeşitli bilimsel derleme çalışmaları mevcut olup bu çerçevedeki araştırmalar devam etmektedir [61-67]. Süperhidrofobisite/hidrofobisite özelliğine sahip olan canlılardan bazıları, anizotropik özellik gösteren pirinç yaprağı (*Oryza sativa* L.) [29, 48], güve gözü (*Attacus atlas*) [68], (*P. cynthia ricini*) [69], [70], sivrisinek gözü (*C. pipiens*) [71], güvercin kanadı [72], Namib çöl böceği kanadı (*Stenocara* sp.) [73, 74], kül çiçeği yaprağı (*Senecio cineraria*) [75], yaprak zararlısı kanadı (*Alnetoidia alneti*, *Athysanus argentarius*, *Cicadella viridis*) [76] ve springtail canlısı derisi (*Hypogastura viatica*, *Isotomurus praxis*, *Onychiurus* sp., *Folsomia quadrioculata*, *Anurophorus septentrionalis*, *Desoria olivacea*, *Archisotoma besselsi*, *Orchessella flavescens*, *Anurophorus laricis*, *Isotoma anglicana*) olmaktadır [77].

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY İMALATINDA 3B BASKI YÖNTEMİNİN KULLANIMI (USE OF 3D PRINTING METHOD IN THE SUPERHYDROPHOBIC SURFACE MANUFACTURING)

Süperhidrofobik yüzey imalatında çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Süperhidrofobik yüzey imalatı yöntemleri aşağıdan-yukarıya, yukardan-aşağıya ve bunların birleşimi olmak üzere sınıflandırılabilir [78]. Bu çerçevede, aşağıdan-yukarıya olan yöntemler kolloidal birleşimler, katman katman biriktirme ve kimyasal biriktirme yöntemleridir. Yukarıdan-aşağıya olan yöntemler ise plazma işlemi, template bazlı teknikler ve litografi olmaktadır. Öte yandan, Kaur, Mamur ve Magdassi'ye göre [79] bu yöntemler bazen birlikte kullanılabilirliğinden [80-83] yöntem kategorisi bakımından net bir ayırım bulunmamaktadır.

Süperhidrofobik yüzey imalatında kullanılan yöntemlerden bazıları nanoparçacık ve polimer karışımıyla nanokompozit geliştirilmesi [84, 85], pulse elektro biriktirme [86], basit biriktirme [87], doğrudan mikrodalga ışınlama [88], lazer yazıcıyla işlem [89], pikosaniye lazer tekstürleme [90], nanosaniye fiber lazer tekstürleme [91], iyon ışını ile işlem [92], ıslak kimyasal kendiliğinden düzenlenme [93], spreyleme [94, 95], kolloidal litografi [96], fotolitografi [97], faz ayırma [98, 99], kimyasal buhar biriktirme [100], kendiliğinden düzenlenme [101, 102], ıslak aşındırma [103, 104], kalıplama [105, 106], sol-jel [107, 108], litografi [109], vakum filtrasyonu [110] ve soft litografi [111] olmaktadır.

3B baskı yöntemi gelişmekte olan bir imalat yöntemi olup günümüzde mikro ve nano ölçekte imalat için de kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin, 3B baskı yöntemi katı-sıvı temasıyla ilgili olan mikroakışkan sistemlerin imalatında yeni mikrofabrikasyon yöntemlerinden bir tanesi [112] olarak öne çıkmaktadır.

Her çeşit uygulamaya ait olan tüm gereksinimlerin sadece bir 3B baskı cihazı veya prosedürü tarafından karşılanabildiği universal bir 3B baskı tekniği prosesi ideal olmakla birlikte bunun gerçekleştirilmesi hemen hemen imkânsız gibidir [113]. Bu çerçevede, biomimetik ve süperhidrofobik yüzeyler bazı durumlarda mikro/nano ölçekte imalat gerektirebilmektedir ve 3B baskı tekniklerinden olan eriyik biriktirme yöntemi (FDM), iki fotonla polimerizasyon (2PP), stereolitografi (SLA) ve dijital ışık işleme (DLP) gibi teknikler bu yüzeylerin imalatında kullanım alanına sahiptir. Bu tekniklerden bir diğeri olan inkjet 3B baskı tekniği yüksek çözünürlüğün yanı sıra orta düzeyde yüzey kalitesine sahip olan bir teknolojidir [114]; polyjet teknolojisi ise bu grupta yer almakta ve mikrofabrikasyon işleminde kullanılmaktadır [115].

3B baskı işlemi sonucunda yüzeylerde süperhidrofobisite özelliği sağlanamaması durumunda ek işlemler de uygulanabilmektedir. Genel itibariyle, 3B baskı yöntemi ile imal edilmiş bir yüzeye belirli bir fonksiyonellik özelliğini kazandırmak için yüzey aşılama, kendiliğinden düzenlenme polimerizasyonu, biriktirme ve aşındırma gibi modifikasyon işlemleri [116] veya kaplama gibi ek bir işlem de uygulanabilmektedir.

Kotz vd.'ye göre 3B baskı yaklaşımı, polimer yüzeylerin biçimlendirilmesi ve dolayısıyla ıslanabilirlik bakımından performanslarının geliştirilmesi için adapte edilebilir bir yaklaşımdır [117]. Literatürde, biomimetik esinlenmeyle veya biomimetik esinlenme olmadan çeşitli 3B baskı teknikleri kullanılarak geliştirilmiş süperhidrofobik/hidrofobik özelliğe sahip olan yüzeyler, objeler ve membranlarla ilgili çalışmalar bulunmaktadır.

FDM teknolojisi süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde gerek model gerek kalıp imalatında kullanılmaktadır, çalışmalarda genel olarak polilaktik asit (PLA) malzemesi tercih edilmektedir. Kang, Hyeon ve So [118] FDM teknolojisi ve PLA malzeme kullanarak kalıplar elde etmişler ve bu kalıpları kullanarak yüksek hidrofobisite değerine sahip olan polidimetilsiloksan (PDMS) yüzeyler imal etmişlerdir. Xing vd. [119] lotus bitkisi yaprağından esinlenerek çalışmalarında yağ-su ayırıştırma işlemi için PLA malzemeyle FDM tekniği kullanarak yüzey elde etmişler ve yüzeye kimyasal aşındırma ve PS nanokürelerle dekorasyon işlemleri uygulayarak biomimetik süperhidrofobik membran imal etmişlerdir. Kang, Sung ve So [120] FDM teknolojisi ile PLA malzeme bazlı kalıplar elde etmişler ve bu kalıpları kullanarak PDMS malzeme ile süperhidrofobik yüzeyler imal etmişlerdir. Sung vd. [121] FDM teknolojisiyle PLA malzeme ile kalıplar elde etmişler ve bu kalıpları kullanarak PDMS malzemeyle süperhidrofobik yüzeyler geliştirmişlerdir.

SLA tekniği kullanılan çeşitli çalışmalarda mikro ölçekte imalat gerçekleştirilmiştir, çalışmalarda ayrıca ek tekniklerin de kullanıldığı görülmektedir. Credi vd. [122] SLA tekniğiyle iki farklı perfloroeter (PFPE) malzemenin karışımını kullanarak yüksek hidrofobisite özelliğine sahip olan yüzeyler imal etmişlerdir.

Zhang vd. [123] SLA tekniğiyle politetrafloroetilen (PTFE) malzeme kullanarak süperhidrofobik mikro yapılar imal etmişlerdir. Aldhaleai ve Tsai [124] ticari bir SLA tekniğiyle imal ettikleri mikro tekstürleri mum isı veya oktadesiltriklorosilan (OTS) ile kaplayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Bonilla-Cruz vd. [125] SLA tekniği kullanarak fotopolimerizasyon işlemine uygun bir malzemeye farklı geometrilere sahip olan sütun dizileri imal etmişler, yüzeylerde silanlama işlemi gerçekleştirmişler ve böylece süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir.

Mayoussi vd. [126] flor içeren monomer malzeme ve porojen karışımı kullanarak SLA tekniği ile mikronaltı poroziteye sahip olan süperhidrofobik membranlar imal etmişlerdir. Wang vd. [113] SLA 3B baskı tekniği ile akrilat bazlı öncül polimer ve başlatıcı malzeme kullanarak kafes geometrisine sahip olan bir model imal etmişler ve bu modele yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyon tekniği kullanarak süperhidrofobisite özelliği kazandırmışlardır. Yin vd. [127] springtail canlısının derisinden esinlenerek projeksiyon mikro SLA tekniğiyle difenil (2, 4, 6-trimetil benzoil) fosfin oksit (TPO), lauril metakrilat ve metakrilat oligomerler malzemelerinden oluşan bir reçine kullanarak süperhidrofobik yüzey imal etmişlerdir. Yan vd. [128] SLA tekniğiyle ve kimyasal buhar depolama yöntemiyle OTS kullanarak modifikasyon işlemiyle hidrofobik yağ sıyrıcı imal etmişlerdir.

Graeber vd. [129] 2PP tekniği ile makro dokuya sahip olan yüzey elde etmek için bir kalıp imal etmişler ve bu kalıbı kullanarak PDMS malzeme ile yüzey elde edip PTFE malzeme kullanarak spreyleme yöntemiyle yüzeye kaplama işlemi uygulamışlar ve süperhidrofobisite özelliği kazandırmışlardır. Tricinci vd. [130] 2PP yöntemiyle epoksi bazlı fotorezist malzeme kullanarak salvinia bitkisinden esinle yüksek hidrofobisite özelliğine sahip olan biomimetik yüzey imal etmişlerdir.

DLP tekniği kullanılan çalışmalarda süperhidrofobik yüzey imalatında genel olarak polimer malzemeler tercih edilmekle birlikte monomer ve seramik malzemeler de kullanılmıştır. Kaur, Marmur ve Magdassi [79] akrilik bazlı baskı malzemesi geliştirdikleri çalışmalarında, DLP tekniği kullanarak süperhidrofobik objeler imal etmişlerdir ve baskı malzemesine eklenen hidrofobik isli silika nanoparçacıklarının oranının ve sütun dizilimi tasarımının süperhidrofobisite üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Jin vd. [131] DLP tekniği ve seramik malzeme kullanarak elde ettikleri yüzeyleri daldırılmalı kaplama yöntemiyle SiO₂ ile kaplamışlar ve böylece yağ-su ayrıştırma işlevi olan süperhidrofobik malzeme elde etmişlerdir. Dong vd. [132] DLP 3B baskı tekniği ve monomerler kullanarak yığın nanogözenekli yapıya sahip olan süperhidrofobik objeler imal etmişlerdir.

Süperhidrofobik yüzey imalatında farklı 3B baskı teknikleri de bir arada kullanılabilir. Farrell vd. [133] sol-jel, kalıpta fotokimyasal polimerizasyon tekniği, DLP tekniği ve 2PP tekniği kullanarak silikat aerogeller imal etmişler ve yüzeyde gaz-fazlı hidrofobizasyon ek işlemi uygulayarak süperhidrofobisite özelliği elde etmişlerdir.

Süperhidrofobik yüzey imalatında FDM, SLA, 2PP ve DLP yöntemlerinin yanı sıra diğer çeşitli 3B baskı yöntemleri de kullanılmıştır. Yang vd.'ye göre [134] süperhidrofobik sütun imalatı için substrat olarak genelde metal olmayan malzemeler kullanılmaktadır ve çeşitli metal malzemeler üzerinde süperhidrofobik sütun imalatı, geliştirilmesi gereken bir alandır. Bu çerçevede araştırmacılar çalışmalarında, menisküsle sınırlandırılmış 3B elektrokimyasal baskı tekniğiyle bakır substratlar üzerinde bakır sütunlar imal ederek bu bakır sütunların yüzeylerini floroalkilsilan (FAS) çözeltisi ile işleme tabi tutmuşlar ve süperhidrofobisite özelliği elde etmişlerdir. Chen vd. [135] özel formüle edilmiş PDMS bazlı malzeme ve doğrudan mürekkep yazma tekniği ve tuz yıkama işlemiyle süperhidrofobik silikon köpük imal etmişlerdir. Yang vd. [136] yağ-su ayrıştırma ve mikro damla kontrolü işlemlerinde kullanmak amacıyla salvinia bitkisi yaprağından esinlenerek daldırılmalı yüzey biriktirme 3B baskı tekniğiyle E-glass polimer malzeme ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) malzemedan oluşan kompozit reçine kullanarak süperhidrofobik yüzey dokusu elde etmişlerdir.

Literatürde süperhidrofobik yüzey imal etmek amacıyla araştırmacıların kendilerinin geliştirdikleri 3B baskı tekniğini kullandıkları çalışmalar da bulunmaktadır. Lv vd. [137] kendilerinin geliştirdikleri mikro nozül, vidalı mil tahrikli sıvı dağıtıcı ve bilgisayar kontrollü 3 aksta hareket edebilen platformdan oluşan 3B baskı sistemiyle PDMS ve silika nanoparçacık malzeme kullanarak yağ-su ayrıştırma için

süperhidrofobik membranlar imal etmişlerdir. Barahman ve Lyons [138] geliştirmiş oldukları robotik yayıcıya sahip olan bir 3B baskı sistemi kullanarak PDMS malzemeyle sütun dizilerinden oluşan süperhidrofobik anizotropik yüzeyler imal etmişlerdir. Zhang vd. [139] optik 3B mikro-baskı tekniğiyle PTFE ve poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) bazlı malzeme kullanarak süperhidrofobik mikro yapılar imal etmişlerdir.

Tablo 1. Literatürde yer alan 3B baskı tekniği kullanılan çeşitli süperhidrofobisite/hidrofobisite çalışmalarına ait özet tablosu

Araştırmalar	3B Baskı Tekniği	Malzemeler	Ek işlemler	Biomimetik yaklaşım
[119]	FDM	PLA	Kimyasal aşındırma ve PS nano-kürelerle dekorasyon	Lotus bitkisi
[127]	Projeksiyon mikro SLA	TPO, lauril metakrilat ve metakrilat oligomerler	Mevcut değil	Springtail
[130]	2PP	Epoksi bazlı fotorezist	Mevcut değil	Salvinia
[132]	DLP	Monomerler	Mevcut değil	Mevcut değil
[133]	Kalıpta fotokimyasal polimerizasyon, DLP ve 2PP	Tetraetoksisisilan, akriloksi propil trimetoksisisilan	Yüzeyde gaz-fazlı hidrofobizasyon	Mevcut değil
[134]	Menisküsle sınırlanmış elektrokimyasal sistem	Bakır	FAS çözeltisi ile işlem	Mevcut değil
[135]	Doğrudan mürekkep yazma	PDMS bazlı malzeme	Tuz yıkama işlemi	Mevcut değil
[136]	Daldırmalı yüzey biriktirme	E-glass polimer malzeme ve MWCNT	Mevcut değil	Salvinia bitkisi
[137]	Mikro nozül, vidalı mil tahrikli sıvı dağıtıcı ve bilgisayar kontrollü 3 aksta hareket edebilen platformdan oluşan sistem	PDMS ve silika nanoparçacıklar	Mevcut değil	Mevcut değil
[138]	Robotik yayıcıya sahip olan sistem	PDMS	Mevcut değil	Mevcut değil
[139]	Optik 3B mikro-baskı	PTFE ve PEGDA	Mevcut değil	Mevcut değil

4. KARBON NANOTÜPLER, NANOKOMPOZİTLER VE ELEKTROSPİNNİNG (CARBON NANOTUBES, NANOCOMPOSITES AND ELECTROSPINNING)

4.1. Süperhidrofobik Yüzey Geliştirilmesinde Karbon Nanotüpler (Carbon Nanotubes for the Development of the Superhydrophobic Surfaces)

Yüzey kaplama, süperhidrofobik yüzey imalatında kullanılan bir yöntemdir. Yüzey kaplama işleminde tek bir malzemenin kullanımının yanı sıra nanokompozit malzemelerin kullanımı da bir seçenek olmaktadır. Nanomalzemeler, pürüzlülüğe katkı sağlamaları sebebiyle özellikle lotus efektinin sağlanması bakımından süperhidrofobik yüzey imalatında kullanım alanına sahiptir. Nanomalzemeler yeterince küçük boyutlarda olduğundan doğal yüzeylerin simüle edilmesinde kullanılabilirler [140], diğer bir deyişle bu yönleriyle biomimetik yaklaşımın yüzey kaplama işleminde uygulanmasında bir seçenek olmaktadır. Karbon bazlı çeşitli nanomalzemeler mevcut olup CNTler, karbon siyahı ve grafen bunlardan bazılarıdır ve polimer bazlı süperhidrofobik nanokompozit malzeme geliştirilmesi çerçevesinde bu malzemeler nano doldurucu olarak kullanılabilirler [141].

Bir nanomalzeme türü olan CNTler, gerek münferit biçimde kullanım gerek kompozit biçiminde kullanım olmak üzere süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi çerçevesinde araştırılmaktadır. Bu çerçevede CNT için temel özellikler tür (tek duvarlı ya da çok duvarlı), boyutlar (uzunluk ve çap değeri), karışım içinde kullanılacaksa karışım içindeki oran, modifiye edilme durumu, yüzey üzerindeki yerleşim şekli (hizalanmış ya da rastgele biçimde) ve kullanım şekli (hazır olarak kullanım ya da yüzeyde büyütülme) olmaktadır. CNT doğası gereği hidrofilik özellikte olmakla birlikte ((CA)<86°) CNTlerin farklı yüzey topografilerinde tekstür oluşturacak şekilde düzenlenerek uygulanmaları hidrofilik, hidrofobik veya süperhidrofobik gibi farklı ıslanma durumlarını oluşturabilmektedir [142].

Spreyleme yöntemi, CNT içeren süperhidrofobik yüzey imalatında tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Çeşitli çalışmalarda, spreyleme yöntemiyle ek işlem olmaksızın sadece CNT içeren süperhidrofobik yüzeyler geliştirilmiştir. Yang vd. [143] spreyleme yöntemiyle, ek bir kimyasal modifikasyon işlemi gerçekleştirilmeden MWCNTler kullanarak süperhidrofobik film imal etmişlerdir. Jung ve Bhushan [144] soft litografi tekniğiyle oluşturulmuş mikro yapılara sahip yüzey üzerinde, spreyleme tekniğiyle, katalizör

eşliğinde kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle elde edilmiş kompozit MWCNTler biriktirerek süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir.

Spreyleme yöntemi CNT bazlı nanokompozit yüzey imalatında da tercih edilebilmekte olup çeşitli çalışmalarda, CNT'lerin nanokompozit içindeki oranının süperhidrofobisite üzerindeki etkisi ve hiyerarşik pürüzlülük oluşturmaya olan katkısı araştırılmıştır. Song, Shen ve Meng [145] modifiye edilmiş MWCNT ve PS karışımıyla spreyleme tekniği kullanılarak lotus efektine sahip olan süperhidrofobik kompozit kaplama elde etmişlerdir, araştırmacılara göre PS, mikro yapıların oluşumunu sağlarken MWCNTler nano yapıların oluşumunu sağlamıştır. Han vd. [146] ince MWCNT, silan sol ve isli silika malzeme karışımı kullanarak spreyleme yöntemiyle süperhidrofobik filmler imal etmişlerdir. Kim ve Cho [147] PS ve MWCNT malzeme kullanarak spreyleme tekniği ile süperhidrofobik yüzey imal etmişlerdir, ayrıca araştırmacılar çalışmada farklı MWCNT oranlarının süperhidrofobisite üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. Wang vd. [148] CNT ve perfloro alkoksi (PFA) karışımı kullanarak spreyleme yöntemiyle hiyerarşik yapısal karakteristiğe sahip olan süperhidrofobik kompozit kaplamalar geliştirmişlerdir, çalışmada ayrıca karışımdaki farklı CNT oranlarının süperhidrofobisite üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Yang vd. [149] PS ile işlevselleştirilmiş MWCNTler kullanarak spreyleme yöntemiyle süperhidrofobik nanokompozit film imal etmişlerdir. Zhang vd. [150] bisfenol A diglisidil eter (BADGE) epoksi resini ve MWCNTler kullanarak tek adımdan oluşan spreyleme yöntemiyle süperhidrofobik nanokompozit kaplama geliştirmişlerdir, araştırmacılar farklı oranlarda MWCNT kullanılarak hazırlanan karışımların CA değeri ve yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Zhang, Teo ve Yang [151] spreyleme yöntemi kullanarak MWCNT ve PDMS karışımıyla süperhidrofobik kompozit kaplamalar imal etmiş olup karışımdaki MWCNT'lerin farklı kütsel oranlarının hidrofobisite ve mikro/nano yapı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Zhu vd. [152] spreyleme yöntemiyle MWCNT'den oluşan yüzey oluşturmuş ve bu yüzeyi florlanmış silan malzemesiyle kaplayarak yüzeye süperhidrofobisite özelliği kazandırmışlardır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, gerek CNT büyütme işlemi için gerek süperhidrofobik yüzey imalatı için kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu çerçevede, CNTler ek bir işlem olmaksızın doğrudan kullanılarak süperhidrofobik yüzey elde edilebilmektedir. Wang vd. [153] su destekli ısı kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Si substrat üzerinde MWCNT dizileri büyütmüşler ve süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Chen vd. [154] lotus bitkisinden esinlenerek derin reaktif iyon aşındırma yöntemiyle mikro sütunlara işlem uygulamışlar ve bu sütunlar üzerinde plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kısa CNTler büyüterek bunları 1-hekzadekantiyol ile kaplamışlar ve iki kademeli pürüzlülüğe sahip olan süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Wang vd. [155] su destekli ısı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanarak hizalanmış üniform MWCNTler büyütmüşler, ayrıca spin kaplama, fotolitografi ve katalizör kaplama yöntemleriyle tekstüre sahip olan bir yüzey elde ederek bu yüzeyde kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanarak hizalanmış MWCNTler büyütmüşler ve her iki yaklaşımla da süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir.

CNT içeren bir yüzeye hidrofobik malzemeyle kaplama yapılarak veya işlevselleştirme işlemi uygulanarak da hidrofobisite özelliğinde iyileştirme sağlanmaktadır. Huang vd. [156] kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle elde ettikleri hizalanmış CNTleri filtreli katodik vakum ark yöntemiyle ZnO ile kaplayarak süperhidrofobik film imal etmişlerdir. Lau vd. [157] plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle dikey hizalanmış CNT ormanı imal etmişler ve bunları sıcak filament kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle PTFE malzemeyle kaplayarak süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Joseph vd. [158] plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle CNT ormanları oluşturmuşlar, tiyoller kullanarak işlevselleştirme işlemi gerçekleştirmişler ve böylece süperhidrofobisite özelliği elde etmişlerdir.

CNTler kullanılarak gerçekleştirilen süperhidrofobik yüzey geliştirme çalışmalarında spreyleme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri haricinde diğer bazı yöntemler de tercih edilmiştir. Hong ve Uhm [159] düşük basınçlı CF₄ glow deşarj plazma ile CNT malzemedeki florinasyon işlemi gerçekleştirmişler, malzeme üzerinde pürüzlülük sağlamışlar ve süperhidrofobik özellik elde etmişlerdir. Li vd. [160] demir ftalosiyanın malzemenin piroliziyle bal peteği geometrisine benzeyen hizalanmış CNT'lerden oluşan süperhidrofobik film imal etmişlerdir. Luo vd. [110] vakum filtrasyon yöntemi kullanarak CNT ve nafion malzemeleriyle süperhidrofobik esnek polimer kompozit film imal etmişlerdir.

Meng ve Park [161] MWCNT malzemeye florinizasyon işlemi uygulamışlar, cam bir substratı daldırmalı kaplama yöntemiyle bu malzeme ile kaplamışlar ve böylece süperhidrofobik film elde etmişlerdir. Zhao vd. [162] sol-jel tekniği kullanarak MWCNT ve SiO₂ kompozit malzemesi imal etmişler ve viniltrioksasilan malzemeyle kompozit malzemeyi modifiye ederek süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Zhu vd. [163] kontrol modeli olarak silikon yüzeyde fotolitografi ile mikro ölçekli doku oluşturmuşlar, ikinci olarak silikon yüzey üzerinde hizalanmış CNT büyütmüşler ve iki kademeli pürüzlülüğe sahip olan model imal etmişler, üçüncü olarak mikro ölçekli dokuya sahip olan yüzeyde CNT büyütmüşler ve bu modellerin yüzeylerini florokarbon ile kaplayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir.

Süperhidrofobik yüzey imalatında CNTler yüzeyin kendisinin yanı sıra şablon olarak ya da patern transferi için de kullanılabilir. Han vd. [164] plazma daldırma iyon implantasyonu yöntemiyle CNT ormanlarını şablon olarak kullanarak amorf karbon ve CNT'lerden oluşan bir süperhidrofobik nanokompozit malzeme geliştirmişlerdir. Sunden vd. [165] dikey biçimde hizalanmış CNT'lerden oluşan bir paterni düşük basınçlı sıcak baskı tekniğiyle polikarbonat substrat üzerine transfer ederek 168° CA değerine sahip olan film elde etmişlerdir.

Tablo 2. Literatürde yer alan CNT/MWCNT bazlı süperhidrofobik yüzey geliştirilen çeşitli çalışmalara ait özet tablosu

Araştırmalar	İmalat tekniği	Malzemeler	Ek işlemler	Biomimetik yaklaşım
[143]	Spreyeme	MWCNT	Mevcut değil	Mevcut değil
[153]	Su destekli ısı kimyasal buhar biriktirme	MWCNT	Mevcut değil	Mevcut değil
[157]	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme	CNT	Sıcak filament kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle PTFE ile kaplama	Mevcut değil
[159]	Düşük basınçlı CF ₄ glow deşarj plazma ile florinizasyon	CNT	Mevcut değil	Mevcut değil
[160]	Piroliz	CNT	Mevcut değil	Bal peteği
[110]	Vakum filtrasyon	CNT ve nafion	Mevcut değil	Mevcut değil
[161]	Daldırmalı kaplama	MWCNT	Florinizasyon	Mevcut değil
[162]	Sol-jel	MWCNT ve SiO ₂	Viniltrioksasilan ile modifikasyon	Mevcut değil
[164]	Plazma daldırma iyon implantasyonu ile CNT ormanlarının şablon olarak kullanımı	Amorf karbon ve CNT	Mevcut değil	Mevcut değil
[165]	Düşük basınçlı sıcak baskı tekniğiyle CNT paterni transferi	CNT ve Polikarbonat	Mevcut değil	Mevcut değil

4.2. Elektrosinning Yöntemiyle Süperhidrofobik Yüzey İmalatı (Fabrication of Superhydrophobic Surface via Electrospinning Method)

Süperhidrofobik yüzey imalatında kullanılan yöntemlerden bir tanesi elektrosinning yöntemidir. Bu çerçevede elektrosinning asıl yöntem olarak kullanılabilir gibi ek bir yöntem olarak da kullanılabilir. Elektrosinning yöntemiyle bir yüzeyde mikro ve nano fiber dokusu oluşturulabilir. Elektrosinning yöntemi, fiberlerin bileşenlerini, bir başka deyişle rastgele dağılmış ya da tasarımla hizalanmış olarak bulunmaları durumunu ve fiber kimyasal kompozisyonunu ve morfolojisini değiştirmeye imkân tanıması bakımından doğadaki mikro ve nano yapıların oluşturulması ve dolayısıyla biomimetik için uygun bir yöntem olmaktadır [166].

PVDF, elektrosinning işlemiyle süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde araştırılan bir polimer malzeme türüdür. Zhou ve Wu [167] elektrosinning yöntemi kullanarak PVDF/dimetilformamid (DMF)/aseton solüsyonu ile 153° temas açısına sahip olan ultra ince fiber membranlar imal etmişlerdir, araştırmacılara göre solüsyondaki PVDF konsantrasyonu ayarlanarak kontrol edilebilen fiberlerin yüzey morfolojisi ve fiber çapı, membranların süperhidrofobisitesi üzerinde önemli bir role sahiptir. Le, Le ve Park [168] PVDF kullanarak elektrosinning yöntemiyle lotus yaprağına benzeyen ve CA değeri 148,5° olan hidrofobik yüzey imal etmişlerdir, araştırmacılar ayrıca PVDF malzemesine asetik asit ve tetrabutyl amonyum klorür (TBAC) katkı maddelerinin eklenmesinin CA değeri üzerindeki etkisini de araştırmışlardır.

PVDF bazlı süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde biomimetik aktarımdan da faydalanılmakta olup ek malzeme/nanomalzemesler kullanılabilmekte ve çeşitli modifikasyon işlemleri de uygulanabilmektedir. Cui vd. [169] PVDF ve stearik asit karışımıyla elektrospinning yöntemi kullanarak süperhidrofobik nanofiber kaplama imal etmişlerdir. Liao, Wang ve Fane [170] elektrospinning ve yüzey modifikasyonu yöntemlerini kullanarak yüzeyi modifiye edilmiş ve bütünsel olarak modifiye edilmiş süperhidrofobik PVDF membranlar imal etmişlerdir, araştırmacılar dopaminle yüzey aktivasyonu, gümüş nanoparçacık biriktirme ve hidrofobik işleme yüzey modifikasyonu yöntemlerini kullandıkları çalışmada, yüzeyi modifiye edilmiş membrana ait CA değeri $158^{\circ} \pm 3^{\circ}$, SA değeri 10° değerinden daha az olmakta iken bütünsel olarak modifiye edilmiş membranda ise bu değerler $153^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ve 10° değerinden daha az olmaktadır.

Wang vd. [171] elektrospinning yöntemiyle epoksi-siloksan kullanılarak modifiye edilmiş SiO_2 nanoparçacıkları ve PVDF kullanarak lotus efektini taklit eden süperhidrofobik membran imal etmişlerdir, araştırmacılara göre karışımdaki nanoparçacık oranı ile CA ve SA değerleri kontrol edilebilmektedir. Liu vd. [172] elektrospinning yöntemiyle PVDF malzemesine ZnO nanoparçacıklar ekleyerek ve PVDF malzemesini amonyak malzemesi ve/veya 1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesiltrietoksilan (POTS) malzemesi ile modifiye ederek süperhidrofobik membranlar elde etmişlerdir, araştırmacılar çalışmada karışımdaki değişen nanoparçacık oranının hidrofobisite üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. Chen ve Kim [173] florlanmış silan malzemeyle işlevselleştirilmiş PVDF/graft PVDF kullanarak elektrospinning işlemiyle süperhidrofobik membranlar imal etmişlerdir.

Elektrospinningle eş zamanlı olarak farklı bir yöntem uygulanması da araştırılan konulardan bir tanesi olmaktadır, Su vd. [174] aynı anda elektrosprey yöntemiyle silika/dimetilasetamid (DMAc) kolloidler kullanarak ve elektrospinning yöntemiyle PVDF/DMAc solüsyonu kullanarak süperhidrofobik membranlar imal etmişlerdir.

Literatürde PVDF malzemesinin yanı sıra elektrospinning yöntemiyle farklı polimer malzemeler kullanılarak süperhidrofobik yüzey geliştirilmiş olan çalışmalar da bulunmaktadır. Zhan vd. [175] iki farklı oranda hazırladıkları PS solüsyonlarıyla birden fazla nozül kullanarak elektrospinning yöntemiyle boncuk yapısına sahip olan fiberler ve mikro-fiberler olmak üzere iki form içeren fiberler elde ederek süperhidrofobik filmler imal etmişlerdir, araştırmacılara göre süperhidrofobisite üzerinde boncuk yapısına sahip olan fiberler etkili olmuştur. Xue vd. [176] çalışmalarında polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS)-polimetilmetakrilat (PMMA) kopolimer malzeme sentezlemişler ve sentezlenen malzemeyle, elektrospinning yöntemi kullanarak nanofibriller içeren nanofiber yapısına ve 165° CA ve 6° SA değerlerine sahip olan süperhidrofobik membran elde etmişlerdir. Bu kapsamdaki çeşitli çalışmalarda biomimetik yaklaşım da kullanılmıştır. Zhu vd. [177] basit bir elektrospinning yöntemi ile polianilin (PANI) ve PS malzeme kullanarak lotus yaprağı yapısına benzer kompozit süperhidrofobik film üretmişlerdir. Jiang, Zhao ve Zhai [178] elektrospinning yöntemi ile PS malzeme kullanarak $160,4^{\circ} \pm 1,2^{\circ}$ CA değerine sahip olan lotus yaprağına benzer süperhidrofobik kompozit film imal etmişlerdir.

Kang vd. [179] PS malzemesi ile kloroform, tetrahidrofur ve DMF kullanarak farklı çözeltiler hazırlamışlardır, bunlardan DMF kullanılan çözeltiyle gerçekleştirilen elektrospinning işlemi sonucunda $154,2^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$ CA değerine sahip olan membran elde etmişlerdir, araştırmacılara göre membran yüzeyi, hiyerarşik yapı olgusu açısından lotus yaprağına benzemektedir. Acatay vd. [180] termoset polimer sentezlemişler ve elektrospinning yöntemiyle lotus yaprağını taklit ederek süperhidrofobik yüzeyler imal etmişlerdir, araştırmacılara göre polimer solüsyonunun viskozite değeri fiber şeklini etkilemektedir ve boncuk yapısı oranı arttıkça CA değeri artmaktadır. Heng vd. [181] PMMA ve heksafenilsilol malzemeleri kullanarak elektrospinning yöntemiyle lotus yaprağı yapısına benzer, $115^{\circ} \pm 2,8^{\circ}$ CA değerine sahip olan hidrofobik membran imal etmişlerdir. Zhao vd. [182] lotus yaprağından esinlenerek elektrospinning yöntemiyle polivinil alkol (PVA), silika jel ve silikon nanoparçacıklardan oluşan bir karışım kullanarak ve sonrasında kalsinasyon ek işlemi ve FAS ile yüzey modifikasyonu ek işlemi uygulayarak esnek süperhidrofobik membranlar imal etmiş olup bu membranlara ait en yüksek CA değeri 155° olmaktadır.

Wu vd. [183] polivinil butiral malzeme kullanarak elektrospinning yöntemiyle bambu yapraklarının, kaz tüylerinin, lotus yapraklarının ve suda koşanlar canlısının bacağına yapısını taklit etmişler ve hidrofobik özelliğe sahip olan yüzeyler elde etmişlerdir ve bu yüzeylerden bazıları anisotropi özelliğine sahiptir. Lin vd. [184] lotus yaprağından ve kül çiçeği yaprağından esinlenerek PS malzeme ve silika nanoparçacıklar

kullanarak elektrospinning yöntemiyle 157,2° CA değerine ve 2,2° CAH değerine sahip olan süperhidrofobik yüzey imal etmişlerdir.

Li vd. [185] kül çiçeği yapraklarından esinlendikleri çalışmalarında dört-jet elektrospinning yöntemi kullanarak poliamid fiberler ve PS fiberlerin karışımından oluşan süperhidrofobik fiber hasır imal etmişlerdir. Miyauchi, Ding ve Shiratori [186] kül çiçeği bitkisinin yaprağından esinlenmişler ve PS malzeme kullanarak 159,5° CA değerine sahip olan süperhidrofobik fiber hasır yüzey imal etmişlerdir. Gong vd. [187] florlanmış polimid kullanarak elektrospinning yöntemiyle taç yaprağı efekti özelliğine ve 157,8° CA değerine sahip olan süperhidrofobik hasır elde etmişlerdir. Yoon, Park ve Kim [188] modifiye edilmiş elektrospinning yöntemiyle poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) malzeme kullanarak salvinia natans bitkisine benzer süperhidrofobik yüzey imal etmişlerdir.

Nanokarbon malzemeler ve dolayısıyla CNTler elektrospinning işleminde mekanik, elektrik ve ısı fonksiyonlar gibi çeşitli fonksiyonlarda iyileştirme sağlanması amacıyla polimerlere eklenerek kullanılmaktadır, öte yandan CNTler nano ölçekte üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen bu özellikler, endüstriyel bakımdan önemli ölçekteki uygulamalara yeterli biçimde aktarılamamıştır [189].

PVDF ve CNT nanokompozitleri elektronik, enerji ve membran teknolojileri gibi alanlarda kullanılmaktadır [190]. PVDF ve CNTler çeşitli yöntemler uygulanarak süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde kullanılmıştır. Bu yöntemler; faz ayırma yöntemi [191], jel oluşturma ve dondurarak kurutma [192] ve sprej kaplama [193] gibi çeşitli yöntemlerdir. Buna karşın, elektrospinning yöntemi çerçevesinde PVDF ve CNT kompozitleri daha çok süperhidrofobisite/hidrofobisite dışındaki bazı fonksiyonlar bakımından incelenmiştir. Bunlar piezoelektrik özellik ve Young Modülü değeri [194], polimorfik davranış ve piezoelektrik özellik [195], polimorfik davranış ve kristal yönelimi [196], iletkenlik [197], iletkenlik ve Young Modülü değeri [198], Young Modülü değeri, sertlik, çekme dayanımı ve uzama [199] ve kristallilik ve polar faz içeriği [200] olmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Bir yüzeyin süperhidrofobisite özelliğiyle ilgili olan temel konulardan bir tanesi, süperhidrofobisite olgusunun tanımlanmasıdır. Literatürde çeşitli tanımlamalar yer almakla birlikte genel olarak kabul görmüş bir tanımlamanın olmadığı anlaşılmaktadır. Konu hakkında teorik ve ampirik çalışmalar uzunca bir süredir gerçekleştirilmektedir. İlgili çalışmalar incelendiğinde üzerinde uzlaşılan tek parametrenin CA olduğu görülmektedir. Konu hakkındaki çalışmalar ilerledikçe CA parametresine ek olarak tanımlayıcı ek parametreler de önerilmiştir. Bu parametreler CAH ve SA olmaktadır. Örnek olarak yakın geçmişte lotus efektinin bulunması, kendi kendini temizleyen yüzeylerin süperhidrofobisite yaklaşımı çerçevesinde incelenmesini sağlamış, konu hakkında çok sayıda bilimsel çalışma yapılmış ve bu çalışmalarda CAH ve SA parametrelerinin önemi vurgulanmıştır.

Tarihsel çerçevede, gerek teorik yaklaşımla gerek ampirik yaklaşımla hidrofobisite üzerine yapılmış olan çalışmalar ele alındığında, süperhidrofobisite tanımlamasını etkileyen iki temel faktörün damlanın statik/dinamik durumu ve yüzey pürüzlülüğü olduğu görülmektedir.

Hidrofobisite olgusu çerçevesinde bağıntıların oluşturulduğu ilk çalışma Young tarafından yapılan çalışma olarak gösterilmektedir. Öte yandan Young, çalışmasında yüzey pürüzlülüğü konusuna değinmemiştir. Pürüzlülük konusu daha sonra, Wenzel ve Cassie-Baxter tarafından yapılan çalışmalarda ele alınmıştır. Ancak Wenzel ve Cassie-Baxter yaklaşımlarında da daha sonradan bulunan lotus efekti için esas teşkil eden hiyerarşik pürüzlülük konusu yer almamaktadır. Buna ek olarak, söz konusu her üç yaklaşımda da statik ıslanma durumu incelenmiş olup bu yaklaşımlar dinamik ıslanma kavramını kapsamamaktadır.

Biomimetik yaklaşım süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde doğada süperhidrofobik/hidrofobik özelliğe sahip olan çok sayıda canlı olması nedeniyle önemlidir. Süperhidrofobisite için ilk tanımlama lotus efekti ile başlamış daha sonra taç yağrağı etkisi, salvinia etkisi ve gecko durumu keşfedilmiştir. Bu gelişmeler doğada daha farklı süperhidrofobisite olgularının da bulunma ihtimali olduğunu göstermektedir. Öte yandan, bu durum süperhidrofobisite özelliğinin tanımlanması üzerinde de etkili olmaktadır, örneğin lotus efektinde damla yüzeyden belirli bir eğimde ayrılırken taç yaprağı etkisinde adeziv özellik öne çıkmaktadır

ve yüzey kendini temizleme özelliğine sahip değildir, her iki durumda da $(CA) > 150^\circ$ olmasına rağmen CAH değerleri lotus efektinde düşük ancak taç yaprağı etkisi durumunda yüksek olmaktadır. Dolayısıyla doğada yeni keşfedilen örneklerin süperhidrofobisite olgusunun teorik altyapısını da etkilediği görülmektedir. Bu çerçevede, süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi alanında biomimetik yaklaşımla ilgili yapılacak bilimsel çalışmalar, bu alana katkı sağlayacaktır.

3B baskı yönteminin süperhidrofobik yüzey imalatında kullanılması henüz yeni bir yaklaşım olup farklı teknikler üzerinde çalışılmaktadır. Bu konudaki temel kısıt, bu yönteme ait birçok teknik bulunmasına rağmen mikro ve nano ölçekte yazım işlemi için sadece belirli tekniklerin efektif olarak kullanılabilmesidir. Öte yandan, nano ölçekte yazım işleminde olduğu gibi düşük ölçekteki bir yazım işleminde, deneyler için gerekli olan küçük boyutlardaki bir numunenin dahi yazım işlemi çok uzun sürelerle gereksinim duyulabilir. Sonuç olarak yazım işleminin çok küçük boyutlarda gerçekleştirilmesi bir çözüm olarak olası olsa da, bu durumda ise yüzeyin çoğaltılması için çeşitli ek yöntemlere gereksinim duyulabilir.

Düşük ölçekte 3B yazım işlemi için SLA, 2PP ve DLP teknikleri öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, polyjet yönteminin bu yöntemlere nazaran süperhidrofobik yüzey imalatında kullanımının avantajlarının ve dezavantajlarının deneysel olarak araştırılması da bu alandaki bilimsel çalışmalara katkı sağlayacaktır. Örneğin polyjet yöntemi hız bakımından avantaja sahip olmakla birlikte bazı ticari polyjet 3B yazıcılarda baskı malzemelerinin standart olması fonksiyonel ürün imalatında dezavantajlı bir durum oluşturmaktadır. Dolayısıyla, hidrofobik özelliğe sahip olan bir malzemenin kullanıcı tarafından geliştirilerek belirtilen özellikteki bir polyjet 3B yazıcıda kullanılması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, gerek mikro ölçekli morfolojinin oluşturulması gerek malzeme kaynaklı kısıtlar nedeniyle polyjet 3B tekniğiyle baskı sonrasında ek işlem uygulanmadan doğrudan süperhidrofobik bir yüzey elde edilmesi olasılığı zayıf olmaktadır.

Süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde malzeme seçimi birçok nedenle önemli bir konudur. Malzemenin düşük serbest yüzey enerjisine sahip olması temel tercih faktörü olmaktadır. Bunun yanı sıra, seçilen yöntemlerin uygulanabilmesi için malzemenin elverişli olması da gerekmektedir. Genel olarak polimerler ve bu çerçevede bir polimer malzeme olan PVDF, elektrospinning işleminde kullanılabilmesi ve nanoparçacıklarla nanokompozit oluşturmaya elverişli bir malzeme olması nedeniyle uygun bir malzeme olmaktadır.

Süperhidrofobik yüzey araştırmalarında çeşitli nanomalzemelerin kullanımı üzerinde durulmuştur. Bu nanomalzemelerin çözelti içindeki oranlarının süperhidrofobisite performansı üzerindeki etkisinin araştırılması optimum bir aralığın belirlenmesi bakımından önemlidir. Bu noktadaki esas zorluk nanokompozit imalatında kullanılacak çok sayıda ana malzeme, nanomalzeme ve çözücü malzeme olmasıdır. Söz konusu malzemelerin karışımdaki oranlarının belirlenmesi önemlidir ve belirleme işlemi deneysel çalışma gerektirmektedir. Ayrıca, kaplama için kullanılacak yöntem çerçevesinde bu malzemelerin göstereceği performans ise konunun diğer bir boyutudur.

Süperhidrofobik yüzey imalatında elektrospinning yöntemi, çeşitli avantajları bakımından tercih edilmektedir. Bu yöntemle süperhidrofobik yüzey imalatında gerekli olan mikro ve nano ölçekteki yüzey yapıları fiber formunda elde edilebilmektedir. Malzeme karışım oranları ve karışımda kullanılan ek malzemeler gibi çeşitli faktörler elektrospinning sonucunda imal edilen fiber yüzeyin hidrofobisitesi üzerinde etkili olmaktadır. Bu çerçevede, bu yöntem daha çok membran araştırmalarında kullanılmıştır. Yöntemin farklı yöntemlerle birlikte kullanılması ile ilgili çalışmalar daha nadir olup bu yöntemin 3B baskı yöntemini tamamlayıcı olarak kullanılması konusunda gerçekleştirilecek araştırmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

PVDF ve CNT nanokompozitleriyle ilgili literatürde çalışmalar bulunmakla birlikte bu çalışmalarda elektrospinning yöntemi daha nadir olarak kullanılmıştır. Buna ilaveten elektrospinning işleminde PVDF ve CNT malzemeleri kullanılan çalışmalarda, imal edilen modeller fonksiyonellik çerçevesinde mekanik ve elektriksel özellikler yönünden incelenmekle birlikte çalışmalar çoğunlukla süperhidrofobisite özelliği üzerinde durmamıştır. Bu nedenle elektrospinning yöntemi ile PVDF ve CNT kullanılarak süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi bilimsel araştırma potansiyeli olan bir konu olmaktadır.

Sonuç olarak 3B baskı yöntemlerinin kullanıldığı süperhidrofobik yüzey imalatında her ne kadar işlem adımlarının azaltılması önemli bir faktör olarak ele alınsa da, 3B baskı yöntemlerinin günümüzdeki teknolojik seviyesi bakımından bu her zaman mümkün görünmemektedir. Analitik bir yaklaşımla, biomimetik yüzey seçimi→biomimetik modelin 3B polijet teknolojisi ile imal edilmesi→nanokompozit malzeme geliştirilmesi→elektrospinning yöntemiyle geliştirilen nanokompozit malzemenin yüzeye kaplanması teknikler bütünü gerçekleştirilebilme potansiyeli olan bir yöntemdir.

Biomimetik yaklaşım temelli bir morfolojinin modele aktarılması, modelin 3B baskı teknolojisi kullanılarak imalatı, elektrospining işlemiyle süperhidrofobik yüzey imal etme amaçlı olarak nadiren araştırılmış polimer malzeme ve nano malzeme karışımıyla bir nanokompozit kaplama malzemesi geliştirilerek modelin kaplanması ve karışımdaki nanomalzeme oranının süperhidrofobisite üzerindeki etkisinin araştırılması bilimsel özgün değer oluşturmaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Yazarlar bu çalışmayı Bilimsel Araştırma Projesiyle (ID:7547) destekleyen Gazi Üniversitesi'ne teşekkür ederler.

KISALTMALAR (ABBREVIATIONS)

2PP	İki fotonla polimerizasyon
3B	Üç boyutlu
BADGE	Bisfenol A diglisidil eter
CA	Temas açısı
CAH	Temas açısı karmaşası
CNT	Karbon nanotüp
DLP	Dijital ışık işleme
DMAc	Dimetilasetamid
DMF	Dimetilformamid
FAS	Floroalkilsilan
FDM	Eriyik biriktirme yöntemi
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
OTS	Oktadesiltriklorosilan
PANI	Polianilin
PCL	Poli(ϵ -kaprolakton)
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEGDA	Poli(etilen glikol) diakrilat
PFA	Perfloro alkoksi
PFPE	Perfloroeter
PLA	Polilaktik asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
POSS	Polihedral oligomerik silseskuiokzan
POTS	1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesiltrioksilan
PS	Polistren

PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinil alkol
PVDF	Poliviniliden florür
SA	Kayma açısı
SLA	Stereolitografi
TBAC	Tetrabutil amonyum klorür
TPO	Difenil (2, 4, 6-trimetil benzoil) fosfin oksit

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Barthlott W. and Neinhuis C., “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”, *Planta*, 202(1): 1–8, (1997), doi: 10.1007/s004250050096.
- [2] Barthlott W., Schimmel T., Wiersch S., Koch K., Brede M., Barczewski M., Walheim S., Weis A., Kaltenmaier A., Leder A. and Bohn H. F., “The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water”, *Advanced Materials*, 22(21): 2325–2328, (2010), doi: 10.1002/adma.200904411.
- [3] Autumn K., Sitti M., Liang Y. A., Peattie A. M., Hansen W. R., Sponberg S., Kenny T. W., Fearing R., Israelachvili J. N. and Full R. J., “Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(19): 12252–12256, (2002), doi: 10.1073/pnas.192252799.
- [4] Muisenberg S., Appelman J. and Baumeister D., “Biomimicry: Design and innovation that help reach eco-effective solutions”, Green ICT & Energy: From Smart to Wise Strategies, *CRC Press*, London, (2013), doi: 10.1201/b16361.
- [5] Gao L., McCarthy T. J. and Zhang X., “Wetting and Superhydrophobicity”, *Langmuir*, 25(24): 14100–14104, (2009), doi: 10.1021/la903043a.
- [6] Law K. Y., “Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4): 686–688, (2014), doi: 10.1021/jz402762h.
- [7] Nosonovsky M. and Bhushan B., “Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14(4): 270–280, (2009), doi: 10.1016/j.cocis.2009.05.004.
- [8] Shirtcliffe N. J., McHale G., Atherton S. and Newton M. I., “An introduction to superhydrophobicity”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 161(1–2): 124–138, (2010), doi: 10.1016/j.cis.2009.11.001.
- [9] Young T., “An essay on the cohesion of fluids”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95: 65–87, (1805 III), doi: 10.1098/rstl.1805.0005.
- [10] Zhu J. and Dai X., “A new model for contact angle hysteresis of superhydrophobic surface”, *AIP Advances*, 9(6): 065309(1-6), (2019), doi: 10.1063/1.5100548.
- [11] Zhang X., Wang L. and Levänen E., “Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion”, *RSC Advances*, 3(30): 12003-12020, (2013), doi: 10.1039/C3RA40497H.
- [12] Marmur A., “Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?”, *Langmuir*, 19(20): 8343–8348, (2003), doi: 10.1021/la0344682.

- [13] Wenzel R. N., “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8): 988–994, (1936), doi: 10.1021/ie50320a024.
- [14] Wenzel R. N., “Surface Roughness and Contact Angle”, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9): 1466–1467, (1949), doi: 10.1021/j150474a015.
- [15] Bico J., Marzolin C. and Quéré D., “Pearl drops”, *Europhysics Letters (EPL)*, 47(2): 220–226, (1999), doi: 10.1209/epl/i1999-00548-y.
- [16] Cassie A. B. D. and Baxter S., “Wettability of porous surfaces”, *Transactions of the Faraday Society*, 40: 546-551, (1944), doi: 10.1039/TF9444000546.
- [17] Cassie A. B. D., “Contact angles”, *Discussions of the Faraday Society*, 3: 11-16, (1948), doi: 10.1039/DF9480300011.
- [18] Marmur A., “Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention”, *Biofouling*, 22(2): 107–115, (2006), doi: 10.1080/08927010600562328.
- [19] Patankar N. A., “On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces”, *Langmuir*, 19(4):1249-1253, (2003), doi: 10.1021/la026612+.
- [20] Darmanin T. and Guittard F., “Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature”, *Materials Today*, 18(5): 273–285, (2015), doi: 10.1016/j.mattod.2015.01.001.
- [21] Ueda E. and Levkin P. A., “Emerging Applications of Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns”, *Advanced Materials*, 25(9): 1234–1247, (2013), doi: 10.1002/adma.201204120.
- [22] Johnson R. E. and Dettre R. H., “Contact Angle Hysteresis I. Study of an idealized rough surface”, Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Advances in Chemistry Series 43, ACS, Washington, DC, (1964), doi: 10.1021/ba-1964-0043.
- [23] Khandelwal M. and Sharma C. S., “Nature Inspires”, *Resonance*, 26(9): 1279–1285, (2021), doi: 10.1007/s12045-021-1229-6.
- [24] Miwa M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K. and Watanabe T., “Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, 16(13): 5754–5760, (2000), doi: 10.1021/la991660o.
- [25] Marmur A., “The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability”, *Langmuir*, 20(9): 3517–3519, (2004), doi: 10.1021/la036369u.
- [26] Minghao R., Chengxia Y., Yuan F., Kaikai Z., Yaqin R., Jie W., Hong Y. and Yinfeng L., “Model for Rolling Angle”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(15): 8449–8455, (2012), doi: 10.1021/jp210261b.
- [27] Li W. and Amirfazli A., “Superhydrophobic Surfaces: Adhesive Strongly to Water?”, *Advanced Materials*, 19(21): 3421–3422, (2007), doi: 10.1002/adma.200601764.
- [28] Bhushan B. and Nosonovsky M., “The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1929): 4713–4728, (2010), doi: 10.1098/rsta.2010.0203.
- [29] Guo Z. and Liu W., “Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure”, *Plant Science*, 172(6): 1103–1112, (2007), doi:10.1016/j.plantsci.2007.03.005.
- [30] Patankar N. A., “Hysteresis with Regard to Cassie and Wenzel States on Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, 26(10): 7498–7503, (2010), doi: 10.1021/la904286k.

- [31] Roach P., Shirtcliffe N. J. and Newton M. I., “Progress in superhydrophobic surface development”, *Soft Matter*, 4(2): 224–240, (2008), doi: 10.1039/B712575P.
- [32] Balu B., Breedveld V. and Hess D. W., “Fabrication of “Roll-off” and “Sticky” Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing”, *Langmuir*, 24(9): 4785–4790, (2008), doi: 10.1021/la703766c.
- [33] Wang S. and Jiang L., “Definition of Superhydrophobic States”, *Advanced Materials*, 19(21): 3423–3424, (2007), doi: 10.1002/adma.200700934.
- [34] Bhagat S. D. and Gupta M. C., “Superhydrophobic microtextured polycarbonate surfaces”, *Surface and Coatings Technology*, 270: 117–122, (2015), doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.013.
- [35] Extrand C. W., “Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces”, *Langmuir*, 18(21): 7991–7999, (2002), doi: 10.1021/la025769z.
- [36] Gao L. and McCarthy T. J., “Wetting 101”, *Langmuir*, 25(24): 14105–14115, (2009), doi: 10.1021/la902206c.
- [37] Gao L. and McCarthy T. J., “How Wenzel and Cassie Were Wrong”, *Langmuir*, 23(7): 3762–3765, (2007), doi: 10.1021/la062634a.
- [38] McHale G., “Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong?”, *Langmuir*, 23(15): 8200–8205, (2007), doi: 10.1021/la7011167.
- [39] Marmur A. and Bittoun E., “When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations”, *Langmuir*, 25(3): 1277–1281, (2009), doi: 10.1021/la802667b.
- [40] Panchagnula M. V. and Vedantam S., “Comment on How Wenzel and Cassie Were Wrong by Gao and McCarthy”, *Langmuir*, 23(26): 13242–13242, (2007), doi: 10.1021/la7022117.
- [41] Nosonovsky M., “On the Range of Applicability of the Wenzel and Cassie Equations”, *Langmuir*, 23(19): 9919–9920, (2007), doi: 10.1021/la701324m.
- [42] Godeau G., Laugier J. P., Orange F., Godeau R. P., Guittard F. and Darmanin T., “A travel in the Echeveria genus wettability’s World”, *Applied Surface Science*, 411: 291–302, (2017), doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.192.
- [43] Gao N., Yan Y. Y., Chen X. Y. and Mee D. J., “Superhydrophobic surfaces with hierarchical structure”, *Materials Letters*, 65(19–20): 2902–2905, (2011), doi: 10.1016/j.matlet.2011.06.088.
- [44] Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M. and Ueda Y., “The Lowest Surface Free Energy Based on –CF₃ Alignment”, *Langmuir*, 15(13): 4321–4323, (1999), doi: 10.1021/la981727s.
- [45] Nosonovsky M., “Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces”, *Langmuir*, 23(6): 3157–3161, (2007), doi: 10.1021/la062301d.
- [46] Bhushan B., Jung Y. C. and Koch K., “Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1894): 1631–1672, (2009), doi: 10.1098/rsta.2009.0014.
- [47] Neinhuis C. and Barthlott W., “Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces”, *Annals of Botany*, 79(6): 667–677, (1997), doi: 10.1006/anbo.1997.0400.
- [48] Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L. and Zhu D., “Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial”, *Advanced Materials*, 14(24): 1857–1860, (2002), doi: 10.1002/adma.200290020.

- [49] Su Y., Ji B., Zhang K., Gao H., Huang Y. and Hwang K., “Nano to Micro Structural Hierarchy Is Crucial for Stable Superhydrophobic and Water-Repellent Surfaces”, *Langmuir*, 26(7): 4984–4989, (2010), doi: 10.1021/la9036452.
- [50] Jeong H. E., Kwak M. K., Park C. I. and Suh K. Y., “Wettability of nanoengineered dual-roughness surfaces fabricated by UV-assisted capillary force lithography”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1): 202–207, (2009), doi: 10.1016/j.jcis.2009.07.020.
- [51] Otten A. and Herminghaus S., “How Plants Keep Dry: A Physicist’s Point of View”, *Langmuir*, 20(6): 2405–2408, (2004), doi: 10.1021/la034961d.
- [52] Lee H. J. and Michielsen S., “Lotus effect: Superhydrophobicity”, *Journal of the Textile Institute*, 97(5): 455–462, (2006), doi: 10.1533/joti.2006.0271.
- [53] Zheng Y., Gao X. and Jiang L., “Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings”, *Soft Matter*, 3(2): 178–182, (2007), doi: 10.1039/B612667G.
- [54] Gao X. and Jiang L., “Water-repellent legs of water striders”, *Nature*, 432(7013): 36, (2004), doi: 10.1038/432036a.
- [55] Koch K., Bohn H. F. and Barthlott W., “Hierarchically Sculptured Plant Surfaces and Superhydrophobicity”, *Langmuir*, 25(24): 14116–14120, (2009), doi: 10.1021/la9017322.
- [56] Autumn K., Liang Y. A., Hsieh S. T., Zesch W., Chan W. P., Kenny T. W., Fearing R. and Full R. J., “Adhesive force of a single gecko foot-hair”, *Nature*, 405(6787): 681–685, (2000), doi: 10.1038/35015073.
- [57] Liu K., Du J., Wu J. and Jiang L., “Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials”, *Nanoscale*, 4(3): 768–772, (2012), doi: 10.1039/C1NR11369K.
- [58] Feng L., Zhang Y., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F. and Jiang L., “Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force”, *Langmuir*, 24(8): 4114–4119, (2008), doi: 10.1021/la703821h.
- [59] Liu M., Zheng Y., Zhai J. and Jiang L., “Bioinspired Super-antiwetting Interfaces with Special Liquid–Solid Adhesion”, *Accounts of Chemical Research*, 43(3): 368–377, (2010), doi: 10.1021/ar900205g.
- [60] Bhushan B. and Her E. K., “Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal”, *Langmuir*, 26(11): 8207–8217, (2010), doi: 10.1021/la904585j.
- [61] Si Y., Dong Z. and Jiang L., “Bioinspired Designs of Superhydrophobic and Superhydrophilic Materials”, *ACS Central Science*, 4(9): 1102–1112, (2018), doi: 10.1021/acscentsci.8b00504.
- [62] Yu C., Sasic S., Liu K., Salameh S., Ras R. H. and van Ommen J. R., “Nature–Inspired self–cleaning surfaces: Mechanisms, modelling, and manufacturing”, *Chemical Engineering Research and Design*, 155: 48–65, (2020), doi: 10.1016/j.cherd.2019.11.038.
- [63] Webb H. K., Crawford R. J. and Ivanova E. P., “Wettability of natural superhydrophobic surfaces”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 210: 58–64, (2014), doi: 10.1016/j.cis.2014.01.020.
- [64] Liu K. and Jiang L., “Bio-inspired design of multiscale structures for function integration”, *Nano Today*, 6(2): 155–175, (2011), doi: 10.1016/j.nantod.2011.02.002.
- [65] Liu K., Yao X. and Jiang L., “Recent developments in bio-inspired special wettability”, *Chemical Society Reviews*, 39(8): 3240–3255, (2010), doi: 10.1039/B917112F.

- [66] Barthlott W., Mail M. and Neinhuis C., “Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2073): 20160191(1-41), (2016), doi: 10.1098/rsta.2016.0191.
- [67] Sethi S. K. and Manik G., “Recent Progress in Super Hydrophobic/Hydrophilic Self-Cleaning Surfaces for Various Industrial Applications: A Review”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(18): 1932–1952, (2018), doi: 10.1080/03602559.2018.1447128.
- [68] Ko D. H., Tumbleston J. R., Henderson K. J., Euliss L. E., DeSimone J. M., Lopez R. and Samulski E. T., “Biomimetic microlens array with antireflective “moth-eye” surface”, *Soft Matter*, 7(14): 6404–6407, (2011), doi: 10.1039/C1SM05302G.
- [69] Kuo W. K., Hsu J. J., Nien C. K. and Yu H. H., “Moth-Eye-Inspired Biophotonic Surfaces with Antireflective and Hydrophobic Characteristics”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(46): 32021–32030, (2016), doi: 10.1021/acsami.6b10960.
- [70] Min W. L., Jiang B. and Jiang P., “Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings”, *Advanced Materials*, 20(20): 3914–3918, (2008), doi: 10.1002/adma.200800791.
- [71] Gao X., Yan X., Yao X., Xu L., Zhang K., Zhang J., Yang B. and Jiang L., “The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Compound Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft Lithography”, *Advanced Materials*, 19(17): 2213–2217, (2007), doi: 10.1002/adma.200601946.
- [72] Bormashenko E., Bormashenko Y., Stein T., Whyman G. and Bormashenko E., “Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of penna, Cassie–Baxter wetting hypothesis and Cassie–Wenzel capillarity-induced wetting transition”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(1): 212–216, (2007), doi: 10.1016/j.jcis.2007.02.049.
- [73] Parker A. R. and Lawrence C. R., “Water capture by a desert beetle”, *Nature*, 414(6859): 33–34, (2001), doi: 10.1038/35102108.
- [74] Zhai L., Berg M. C., Cebeci F. Ç, Kim Y., Milwid J. M., Rubner M. F. and Cohen R. E., “Patterned Superhydrophobic Surfaces: Toward a Synthetic Mimic of the Namib Desert Beetle”, *Nano Letters*, 6(6): 1213–1217, (2006), doi: 10.1021/nl060644q.
- [75] Gu Z. Z., Wei H. M., Zhang R. Q., Han G. Z., Pan C., Zhang H., Tian X. J. and Chen Z. M., “Artificial silver ragwort surface”, *Applied Physics Letters*, 86(20): 201915(1-3), (2005), doi: 10.1063/1.1931054.
- [76] Rakitov R. and Gorb S. N., “Brochosomal coats turn leafhopper (Insecta, Hemiptera, Cicadellidae) integument to superhydrophobic state”, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 280(1752): 20122391(1-9), (2013), doi: 10.1098/rspb.2012.2391.
- [77] Gundersen H., Leinaas H. P. and Thaulow C., “Surface Structure and Wetting Characteristics of Collembola Cuticles”, *PLoS ONE*, 9(2): e86783(1-11), (2014), doi: 10.1371/journal.pone.0086783.
- [78] Celia E., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Amigoni S. and Guittard F., “Recent advances in designing superhydrophobic surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 402: 1–18, (2013), doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.041.
- [79] Kaur G., Marmur A. and Magdassi S., “Fabrication of superhydrophobic 3D objects by Digital Light Processing”, *Additive Manufacturing*, 36: 101669(1-10), (2020), doi: 10.1016/j.addma.2020.101669.
- [80] Asmatulu R., Ceylan M. and Nuraje N., “Study of Superhydrophobic Electrospun Nanocomposite Fibers for Energy Systems”, *Langmuir*, 27(2): 504–507, (2010), doi: 10.1021/la103661c.

- [81] Zhang Z., Ge B., Men X. and Li Y., “Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490: 182–188, (2016), doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.049.
- [82] Xiu Y., Liu Y., Hess D. W. and Wong C. P., “Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces”, *Nanotechnology*, 21(15): 155705(1-5), (2010), doi: 10.1088/0957-4484/21/15/155705.
- [83] Buck M. E., Schwartz S. C. and Lynn D. M., “Superhydrophobic Thin Films Fabricated by Reactive Layer-by-Layer Assembly of Azlactone-Functionalized Polymers”, *Chemistry of Materials*, 22(23): 6319–6327, (2010), doi: 10.1021/cm102115e.
- [84] Hsiang H. I., Liang M. T., Huang H. C. and Yen F. S., “Preparation of superhydrophobic boehmite and anatase nanocomposite coating films”, *Materials Research Bulletin*, 42(3): 420–427, (2007), doi: 10.1016/j.materresbull.2006.07.006.
- [85] Wang X., Li X., Lei Q., Wu Y. and Li W., “Fabrication of superhydrophobic composite coating based on fluorosilicone resin and silica nanoparticles”, *Royal Society Open Science*, 5(7): 180598(1-15), (2018), doi: 10.1098/rsos.180598.
- [86] Jiang S., Guo Z., Gyimah G. K., Zhang C. and Liu G., “Preparation of Biomimetic Superhydrophobic Surface by a Facile One-step Pulse Electrodeposition”, *Procedia CIRP*, 68: 237–241, (2018), doi: 10.1016/j.procir.2017.12.055.
- [87] Karmouch R. and Ross G. G., “Superhydrophobic wind turbine blade surfaces obtained by a simple deposition of silica nanoparticles embedded in epoxy”, *Applied Surface Science*, 257(3): 665–669, (2010), doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.041.
- [88] Lee E. and Lee K. H., “Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical structures”, *Scientific Reports*, 8: 4101(1-7), (2018), doi: 10.1038/s41598-018-22501-8.
- [89] Ngo C. V. and Chun D. M., “Laser Printing of Superhydrophobic Patterns from Mixtures of Hydrophobic Silica Nanoparticles and Toner Powder”, *Scientific Reports*, 6: 36735(1-9), (2016), doi: 10.1038/srep36735.
- [90] Serles P., Nikumb S. and Bordatchev E., “Superhydrophobic and superhydrophilic functionalized surfaces by picosecond laser texturing”, *Journal of Laser Applications*, 30(3): 032505(1-6), (2018), doi: 10.2351/1.5040641.
- [91] Ta V. D., Dunn A., Wasley T. J., Li J., Kay R. W., Stringer J., Smith P. J., Esenturk E., Connaughton C. and Shephard J. D., “Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition”, *Applied Surface Science*, 365: 153–159, (2016), doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.019.
- [92] Lee Y., Yoo Y., Kim J., Widhiarini S., Park B., Park H. C., Yoon K. J. and Byun D., “Mimicking a Superhydrophobic Insect Wing by Argon and Oxygen Ion Beam Treatment on Polytetrafluoroethylene Film”, *Journal of Bionic Engineering*, 6(4): 365–370, (2009), doi: 10.1016/S1672-6529(08)60130-4.
- [93] Li Y., Huang X. J., Heo S. H., Li C. C., Choi Y. K., Cai W. P. and Cho S. O., “Superhydrophobic Bionic Surfaces with Hierarchical Microsphere/SWCNT Composite Arrays”, *Langmuir*, 23(4): 2169–2174, (2007), doi: 10.1021/la0620758.
- [94] Deng W., Long M., Zhou Q., Wen N. and Deng W., “One-step preparation of superhydrophobic acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer coating for ultrafast separation of water-in-oil emulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 511: 21–26, (2018), doi: 10.1016/j.jcis.2017.09.070.

- [95] Cho Y. S., Ahn S. H. and Lee S. H., “Fabrication and analysis of PMMA, ABS, PS, and PC superhydrophobic surfaces using the spray method”, *Journal of the Korean Physical Society*, 63(2): 218–224, (2013), doi: 10.3938/jkps.63.218.
- [96] Li Y., Zhang J., Zhu S., Dong H., Jia F., Wang Z., Tang Y., Zhang L., Zhang S. and Yang B., “Bioinspired Silica Surfaces with Near-Infrared Improved Transmittance and Superhydrophobicity by Colloidal Lithography”, *Langmuir*, 26(12): 9842–9847, (2010), doi: 10.1021/la100183y.
- [97] Xiu Y., Zhu L., Hess D. W. and Wong C. P., “Relationship between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30): 11403–11407, (2008), doi: 10.1021/jp711571k.
- [98] Fan Z. P., Liu W. L., Wei Z. J., Yao J. S., Sun X. L., Li M. and Wang X. Q., “Fabrication of two biomimetic superhydrophobic polymeric surfaces”, *Applied Surface Science*, 257(9): 4296–4301, (2011), doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.039.
- [99] Aruna S. T., Binsy P., Richard E. and Basu B. J., “Properties of phase separation method synthesized superhydrophobic polystyrene films”, *Applied Surface Science*, 258(7): 3202–3207, (2012), doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.064.
- [100] Liu H., Feng L., Zhai J., Jiang L. and Zhu D., “Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity”, *Langmuir*, 20(14): 5659–5661, (2004), doi: 10.1021/la036280o.
- [101] Lim H. S., Han J. T., Kwak D., Jin M. and Cho K., “Photoreversibly Switchable Superhydrophobic Surface with Erasable and Rewritable Pattern”, *Journal of the American Chemical Society*, 128(45): 14458–14459, (2006), doi: 10.1021/ja0655901.
- [102] Lai Y., Lin C., Wang H., Huang J., Zhuang H. and Sun L., “Superhydrophilic–superhydrophobic micropattern on TiO₂ nanotube films by photocatalytic lithography”, *Electrochemistry Communications*, 10(3): 387–391, (2008), doi: 10.1016/j.elecom.2007.12.020.
- [103] Qi D., Lu N., Xu H., Yang B., Huang C., Xu M., Gao L., Wang Z. and Chi L., “Simple Approach to Wafer-Scale Self-Cleaning Antireflective Silicon Surfaces”, *Langmuir*, 25(14): 7769–7772, (2009), doi: 10.1021/la9013009.
- [104] Pan L., Dong H. and Bi P., “Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO₃ etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication”, *Applied Surface Science*, 257(5): 1707–1711, (2010), doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.001.
- [105] Feng J., Huang M. and Qian X., “Fabrication of Polyethylene Superhydrophobic Surfaces by Stretching-Controlled Micromolding”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(5): 295–300, (2009), doi: 10.1002/mame.200800331.
- [106] Jeong H. E., Lee S. H., Kim J. K. and Suh K. Y., “Nanoengineered Multiscale Hierarchical Structures with Tailored Wetting Properties”, *Langmuir*, 22(4): 1640–1645, (2006), doi: 10.1021/la0526434.
- [107] Basu B. J., Hariprakash V., Aruna S. T., Lakshmi R. V., Manasa J. and Shruthi B. S., “Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol–gel nanocomposite coatings”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 56(3): 278–286, (2010), doi: 10.1007/s10971-010-2304-8.
- [108] Huang W. H. and Lin C. S., “Robust superhydrophobic transparent coatings fabricated by a low-temperature sol–gel process”, *Applied Surface Science*, 305: 702–709, (2014), doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.179.

- [109] Chen M. H., Hsu T. H., Chuang Y. J. and Tseng F., “Dual hierarchical biomimic superhydrophobic surface with three energy states”, *Applied Physics Letters*, 95(2): 023702(1-3), (2009), doi: 10.1063/1.3180114.
- [110] Luo C., Zuo X., Wang L., Wang E., Song S., Wang J., Wang J., Fan C. and Cao Y., “Flexible Carbon Nanotube–Polymer Composite Films with High Conductivity and Superhydrophobicity Made by Solution Process”, *Nano Letters*, 8(12): 4454–4458, (2008), doi: 10.1021/nl802411d.
- [111] Xi J. and Jiang L., “Biomimic Superhydrophobic Surface with High Adhesive Forces”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(17): 6354–6357, (2008), doi: 10.1021/ie071603n.
- [112] Tseng P., Murray C., Kim D. and Di Carlo D., “Research highlights: printing the future of microfabrication”, *Lab on a Chip*, 14(9): 1491-1495, (2014), doi: 10.1039/C4LC90023E.
- [113] Wang X., Cai X., Guo Q., Zhang T., Kobe B. and Yang J., “i3DP, a robust 3D printing approach enabling genetic post-printing surface modification”, *Chemical Communications*, 49(86): 10064–10066, (2013), doi: 10.1039/C3CC45817B.
- [114] Bhushan B. and Caspers M., “An overview of additive manufacturing (3D printing) for microfabrication”, *Microsystem Technologies*, 23(4): 1117–1124, (2017), doi: 10.1007/s00542-017-3342-8.
- [115] Balakrishnan H. K., Badar F., Doeven E. H., Novak J. I., Merenda A., Dumée L. F., Loy J. and Guijt R. M., “3D Printing: An Alternative Microfabrication Approach with Unprecedented Opportunities in Design”, *Analytical Chemistry*, 93(1): 350–366, (2020), doi: 10.1021/acs.analchem.0c04672.
- [116] Jiang P., Ji Z., Wang X. and Zhou F., “Surface functionalization – a new functional dimension added to 3D printing”, *Journal of Materials Chemistry C*, 8(36): 12380–12411, (2020), doi: 10.1039/D0TC02850A.
- [117] Kotz F., Risch P., Helmer D. and Rapp B. E., “High-Performance Materials for 3D Printing in Chemical Synthesis Applications”, *Advanced Materials*, 31(26): 1805982(1-7), (2019), doi: 10.1002/adma.201805982.
- [118] Kang B., Hyeon J. and So H., “Facile microfabrication of 3-dimensional (3D) hydrophobic polymer surfaces using 3D printing technology”, *Applied Surface Science*, 499: 143733(1-8), (2020), doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143733.
- [119] Xing R., Huang R., Qi W., Su R. and He Z., “Three-dimensionally printed bioinspired superhydrophobic PLA membrane for oil-water separation”, *AIChE Journal*, 64(10): 3700–3708, (2018), doi: 10.1002/aic.16347.
- [120] Kang B., Sung J. and So H., “Realization of Superhydrophobic Surfaces Based on Three-Dimensional Printing Technology”, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 8(1): 47–55, (2021), doi: 10.1007/s40684-019-00163-9.
- [121] Sung J., Lee H. M., Yoon G. H., Bae S. and So H., “One-Step Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Wettability Gradient Using Three-Dimensional Printing”, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, (2022), doi: 10.1007/s40684-022-00418-y.
- [122] Credi C., Levi M., Turri S. and Simeone G., “Stereolithography of perfluoropolyethers for the microfabrication of robust omniphobic surfaces”, *Applied Surface Science*, 404: 268–275, (2017), doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.208.
- [123] Zhang Y., Yin M. J., Ouyang X., Zhang A. P. and Tam H. Y., “3D μ -printing of polytetrafluoroethylene microstructures: A route to superhydrophobic surfaces and devices”, *Applied Materials Today*, 19: 100580(1-9), (2020), doi: 10.1016/j.apmt.2020.100580.

- [124] Aldhalei A. and Tsai P. A., “Fabrication of Transparent and Microstructured Superhydrophobic Substrates Using Additive Manufacturing”, *Langmuir*, 37(1): 348–356, (2021), doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02945.
- [125] Bonilla-Cruz J., Sy J. A. C., Lara-Ceniceros T. E., Gaxiola-López J. C., García V., Basilia B. A. and Advincula R. C., “Superhydrophobic μ -pillars via simple and scalable SLA 3D-printing: the staircase effect and their wetting models”, *Soft Matter*, 17(32): 7524–7531, (2021), doi: 10.1039/D1SM00655J.
- [126] Mayoussi F., Doeven E. H., Kick A., Goralczyk A., Thomann Y., Risch P., Guijt R. M., Kotz F., Helmer D. and Rapp B. E., “Facile fabrication of micro-/nanostructured, superhydrophobic membranes with adjustable porosity by 3D printing”, *Journal of Materials Chemistry A*, 9(37): 21379–21386, (2021), doi: 10.1039/D1TA03352B.
- [127] Yin Q., Guo Q., Wang Z., Chen Y., Duan H. and Cheng P., “3D-Printed Bioinspired Cassie–Baxter Wettability for Controllable Microdroplet Manipulation”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(1): 1979–1987, (2021), doi: 10.1021/acsami.0c18952.
- [128] Yan C., Ji Z., Ma S., Wang X. and Zhou F., “3D Printing as Feasible Platform for On-Site Building Oil-Skimmer for Oil Collection from Spills”, *Advanced Materials Interfaces*, 3(13): 1600015(1-7), (2016), doi: 10.1002/admi.201600015.
- [129] Graeber G., Martin Kieliger O. B., Schutzius T. M. and Poulidakos D., “3D-Printed Surface Architecture Enhancing Superhydrophobicity and Viscous Droplet Repellency”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(49): 43275–43281, (2018), doi: 10.1021/acsami.8b16893.
- [130] Tricinci O., Terencio T., Mazzolai B., Pugno N. M., Greco F. and Mattoli V., “3D Micropatterned Surface Inspired by *Salvinia molesta* via Direct Laser Lithography”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(46): 25560–25567, (2015), doi: 10.1021/acsami.5b07722.
- [131] Jin Z., Mei H., Yan Y., Pan L., Liu H., Xiao S. and Cheng L., “3D-printed controllable gradient pore superwetting structures for high temperature efficient oil-water separation”, *Journal of Materiomics*, 7(1): 8–18, (2021), doi: 10.1016/j.jmat.2020.07.002.
- [132] Dong Z., Vuckovac M., Cui W., Zhou Q., Ras R. H. A. and Levkin P. A., “3D Printing of Superhydrophobic Objects with Bulk Nanostructure”, *Advanced Materials*, 33(45): 2106068(1-10), (2021), doi: 10.1002/adma.202106068.
- [133] Farrell E. S., Ganonyan N., Cooperstein I., Moshkovitz M. Y., Amouyal Y., Avnir D. and Magdassi S., “3D-printing of ceramic aerogels by spatial photopolymerization”, *Applied Materials Today*, 24: 101083(1-8), (2021), doi: 10.1016/j.apmt.2021.101083.
- [134] Yan D., Wang Y., Liu J., Zhao D., Ming P. and Song J., “Electrochemical 3D printing of superhydrophobic pillars with conical, cylindrical, and inverted conical shapes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625: 126869(1-9), (2021), doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126869.
- [135] Chen Q., Zhao J., Ren J., Rong L., Cao P. F. and Advincula R. C., “3D Printed Multifunctional, Hyperelastic Silicone Rubber Foam”, *Advanced Functional Materials*, 29(23): 1900469(1-9), (2019), doi: 10.1002/adfm.201900469.
- [136] Yang Y., Li X., Zheng X., Chen Z., Zhou Q. and Chen Y., “3D-Printed Biomimetic Super-Hydrophobic Structure for Microdroplet Manipulation and Oil/Water Separation”, *Advanced Materials*, 30(9): 1704912(1-11), (2017), doi: 10.1002/adma.201704912.
- [137] Lv J., Gong Z., He Z., Yang J., Chen Y., Tang C., Liu Y., Fan M. and Lau W. M., “3D printing of a mechanically durable superhydrophobic porous membrane for oil–water separation”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(24): 12435–12444, (2017), doi: 10.1039/C7TA02202F.

- [138] Barahman M. and Lyons A. M., “Ratchetlike Slip Angle Anisotropy on Printed Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, 27(16): 9902–9909, (2011), doi: 10.1021/la201222a.
- [139] Zhang Y., Yin M., Xia O., Zhang A. P. and Tam H. Y., “Optical 3D μ -printing of polytetrafluoroethylene (PTFE) microstructures”, *2018 IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, Belfast, UK, 37-40, (2018), doi: 10.1109/MEMSYS.2018.8346475.
- [140] Gao N. and Yan Y., “Characterisation of surface wettability based on nanoparticles”, *Nanoscale*, 4(7): 2202-2218, (2012), doi: 10.1039/C2NR11736C.
- [141] Asthana A., Maitra T., Büchel R., Tiwari M. K. and Poulidakos D., “Multifunctional Superhydrophobic Polymer/Carbon Nanocomposites: Graphene, Carbon Nanotubes, or Carbon Black?”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(11): 8859–8867, (2014), doi: 10.1021/am501649w.
- [142] Liu H., Zhai J. and Jiang L., “Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotube films”, *Soft Matter*, 2(10): 811-821, (2006), doi: 10.1039/B606654B.
- [143] Yang J., Zhang Z., Men X., Xu X. and Zhu X., “Reversible Superhydrophobicity to Superhydrophilicity Switching of a Carbon Nanotube Film via Alternation of UV Irradiation and Dark Storage”, *Langmuir*, 26(12): 10198–10202, (2010), doi: 10.1021/la100355n.
- [144] Jung Y. C. and Bhushan B., “Mechanically Durable Carbon Nanotube–Composite Hierarchical Structures with Superhydrophobicity, Self-Cleaning, and Low-Drag”, *ACS Nano*, 3(12): 4155–4163, (2009), doi: 10.1021/nn901509r.
- [145] Song H. J., Shen X. Q. and Meng X. F., “Superhydrophobic Surfaces Produced by Carbon Nanotube Modified Polystyrene Composite Coating”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31(11): 1465–1468, (2010), doi: 10.1080/01932690903269628.
- [146] Han J. T., Kim S. Y., Woo J. S. and Lee G. W., “Transparent, Conductive, and Superhydrophobic Films from Stabilized Carbon Nanotube/Silane Sol Mixture Solution”, *Advanced Materials*, 20(19): 3724–3727, (2008), doi: 10.1002/adma.200800239.
- [147] Kim H. K. and Cho Y. S., “Fabrication of a superhydrophobic surface via spraying with polystyrene and multi-walled carbon nanotubes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465: 77–86, (2015), doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.029.
- [148] Wang K., Hu N. X., Xu G. and Qi Y., “Stable superhydrophobic composite coatings made from an aqueous dispersion of carbon nanotubes and a fluoropolymer”, *Carbon*, 49(5): 1769–1774, (2011), doi: 10.1016/j.carbon.2010.12.063.
- [149] Yang J., Zhang Z., Men X. and Xu X., “Fabrication of stable, transparent and superhydrophobic nanocomposite films with polystyrene functionalized carbon nanotubes”, *Applied Surface Science*, 255(22): 9244–9247, (2009), doi: 10.1016/j.apsusc.2009.07.010.
- [150] Zhang F., Qian H., Wang L., Wang Z., Du C., Li X. and Zhang D., “Superhydrophobic carbon nanotubes/epoxy nanocomposite coating by facile one-step spraying”, *Surface and Coatings Technology*, 341: 15–23, (2018), doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.045.
- [151] Zhang H. F., Teo M. K. and Yang C., “Superhydrophobic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite coatings”, *Materials Science and Technology*, 31(14): 1745–1748, (2015), doi: 10.1179/1743284714Y.0000000752.
- [152] Zhu X., Zhang Z., Ge B., Men X. and Zhou X., “Fabrication of a superhydrophobic carbon nanotube coating with good reusability and easy repairability”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444: 252–256, (2014), doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.066.

- [153] Wang Z., Lopez C., Hirsra A. and Koratkar N., “Impact dynamics and rebound of water droplets on superhydrophobic carbon nanotube arrays”, *Applied Physics Letters*, 91(2): 023105(1-3), (2007), doi: 10.1063/1.2756296.
- [154] Chen C. H., Cai Q., Tsai C., Chen C. L., Xiong G., Yu Y. and Ren Z., “Dropwise condensation on superhydrophobic surfaces with two-tier roughness”, *Applied Physics Letters*, 90(17): 173108(1-3), (2007), doi: 10.1063/1.2731434.
- [155] Wang Z., Koratkar N., Ci L. and Ajayan P. M., “Combined micro-/nanoscale surface roughness for enhanced hydrophobic stability in carbon nanotube arrays”, *Applied Physics Letters*, 90(14): 143117(1-3), (2007), doi: 10.1063/1.2720761.
- [156] Huang L., Lau S. P., Yang H. Y., Leong E. S. P., Yu S. F. and Prawer S., “Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16): 7746–7748, (2005), doi: 10.1021/jp046549s.
- [157] Lau K. K. S., Bico J., Teo K. B. K., Chhowalla M., Amaratunga G. A. J., Milne W. I., McKinley G. H. and Gleason K. K., “Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests”, *Nano Letters*, 3(12): 1701–1705, (2003), doi: 10.1021/nl034704t.
- [158] Joseph P., Cottin-Bizonne C., Benoît J. M., Ybert C., Journet C., Tabeling P. and Bocquet L., “Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels”, *Physical Review Letters*, 97(15):156104(1-4) (2006), doi: 10.1103/PhysRevLett.97.156104.
- [159] Hong Y. C. and Uhm H. S., “Superhydrophobicity of a material made from multiwalled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 88(24): 244101(1-3), (2006), doi: 10.1063/1.2210449.
- [160] Li S., Li H., Wang X., Song Y., Liu Y., Jiang L. and Zhu D., “Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like Aligned Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(36): 9274–9276, (2002), doi: 10.1021/jp0209401.
- [161] Meng L. Y. and Park S. J., “Effect of fluorination of carbon nanotubes on superhydrophobic properties of fluoro-based films”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2): 559–563, (2010), doi: 10.1016/j.jcis.2009.10.022.
- [162] Zhao L., Xu W. H., Liu J. Q., Liu W. L., Yao J. S., Li M., Wang X. Q. and Wu Y. Z., “Superhydrophobic surface fabricated by modifying silica coated multiwalled carbon nanotubes composites”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69(1): 107–113, (2013), doi: 10.1007/s10971-013-3192-5.
- [163] Zhu L., Xiu Y., Xu J., Tamirisa P. A., Hess D. W. and Wong C. P., “Superhydrophobicity on Two-Tier Rough Surfaces Fabricated by Controlled Growth of Aligned Carbon Nanotube Arrays Coated with Fluorocarbon”, *Langmuir*, 21(24):11208-11212, (2005), doi: 10.1021/la051410+.
- [164] Han Z. J., Tay B. K., Shakerzadeh M. and Ostrikov K., “Superhydrophobic amorphous carbon/carbon nanotube nanocomposites”, *Applied Physics Letters*, 94(22): 223106(1-3), (2009), doi: 10.1063/1.3148667.
- [165] Sunden E., Moon J. K., Wong C. P., King W. P. and Graham S., “Microwave assisted patterning of vertically aligned carbon nanotubes onto polymer substrates”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(4): 1947-1950, (2006), doi: 10.1116/1.2221320.
- [166] Lin J., Wang X., Ding B., Yu J., Sun G. and Wang M., “Biomimicry via Electrospinning”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 37(2): 94–114, (2012), doi: 10.1080/10408436.2011.627096.

- [167] Zhou Z. and Wu X. F., “Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water–oil separation”, *Materials Letters*, 160: 423–427, (2015), doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.003.
- [168] Lee M. S., Lee T. S. and Park W. H., “Highly hydrophobic nanofibrous surfaces generated by poly(vinylidene fluoride)”, *Fibers and Polymers*, 14(8): 1271–1275, (2013), doi: 10.1007/s12221-013-1271-4.
- [169] Cui M., Xu C., Shen Y., Tian H., Feng H. and Li J., “Electrospinning superhydrophobic nanofibrous poly(vinylidene fluoride)/stearic acid coatings with excellent corrosion resistance”, *Thin Solid Films*, 657: 88–94, (2018), doi: 10.1016/j.tsf.2018.05.008.
- [170] Liao Y., Wang R. and Fane A. G., “Engineering superhydrophobic surface on poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes for direct contact membrane distillation”, *Journal of Membrane Science*, 440: 77–87, (2013), doi: 10.1016/j.memsci.2013.04.006.
- [171] Wang S., Li Y., Fei X., Sun M., Zhang C., Li Y., Yang Q. and Hong X., “Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy–siloxane modified SiO₂ nanoparticles: A possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(2): 380–388, (2011), doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.004.
- [172] Liu Z., Wang H., Wang E., Zhang X., Yuan R. and Zhu Y., “Superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membranes with controllable structure and tunable wettability prepared by one-step electrospinning”, *Polymer*, 82: 105–113, (2016), doi: 10.1016/j.polymer.2015.11.045.
- [173] Chen Y. and Kim H., “Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized poly(vinylidene fluoride)”, *Applied Surface Science*, 255(15): 7073–7077, (2009), doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.043.
- [174] Su C., Li Y., Dai Y., Gao F., Tang K. and Cao H., “Fabrication of three-dimensional superhydrophobic membranes with high porosity via simultaneous electrospinning and electrospinning”, *Materials Letters*, 170: 67–71, (2016), doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.133.
- [175] Zhan N., Li Y., Zhang C., Song Y., Wang H., Sun L., Yang Q. and Hong X., “A novel multinozzle electrospinning process for preparing superhydrophobic PS films with controllable bead-on-string/microfiber morphology”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2): 491–495, (2010), doi: 10.1016/j.jcis.2010.01.051.
- [176] Xue Y., Wang H., Yu D., Feng L., Dai L., Wang X. and Lin T., “Superhydrophobic electrospun POSS-PMMA copolymer fibres with highly ordered nanofibrillar and surface structures”, *Chemical Communications*, 42: 6418–6420, (2009), doi: 10.1039/B911509A.
- [177] Zhu Y., Zhang J., Zheng Y., Huang Z., Feng L. and Jiang L., “Stable, Superhydrophobic, and Conductive Polyaniline/Polystyrene Films for Corrosive Environments”, *Advanced Functional Materials*, 16(4): 568–574, (2006), doi: 10.1002/adfm.200500624.
- [178] Jiang L., Zhao Y. and Zhai J., “A Lotus-Leaf-like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics”, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(33): 4338–4341, (2004), doi: 10.1002/anie.200460333.
- [179] Kang M., Jung R., Kim H. S. and Jin H. J., “Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314: 411–414, (2008), doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.122.
- [180] Acatay K., Simsek E., Ow-Yang C. and Menciloglu Y. Z., “Tunable, Superhydrophobically Stable Polymeric Surfaces by Electrospinning”, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(39): 5210–5213, (2004), doi: 10.1002/anie.200461092.

- [181] Heng L., Wang X., Dong Y., Zhai J., Tang B. Z., Wei T. and Jiang L., “Bio-Inspired Fabrication of Lotus Leaf Like Membranes as Fluorescent Sensing Materials”, *Chemistry – an Asian Journal*, 3(6): 1041–1045, (2008), doi: 10.1002/asia.200700394.
- [182] Zhao F., Wang X., Ding B., Lin J., Hu J., Si Y., Yu J. and Sun G., “Nanoparticle decorated fibrous silica membranes exhibiting biomimetic superhydrophobicity and highly flexible properties”, *RSC Advances*, 1(8): 1482-1488, (2011), doi: 10.1039/C1RA00605C.
- [183] Wu H., Zhang R., Sun Y., Lin D., Sun Z., Pan W. and Downs P., “Biomimetic nanofiber patterns with controlled wettability”, *Soft Matter*, 4(12): 2429-2433, (2008), doi: 10.1039/B805570J.
- [184] Lin J., Cai Y., Wang X., Ding B., Yu J. and Wang M., “Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf”, *Nanoscale*, 3(3): 1258-1262, (2011), doi: 10.1039/C0NR00812E.
- [185] Li X., Ding B., Lin J., Yu J. and Sun G., “Enhanced Mechanical Properties of Superhydrophobic Microfibrous Polystyrene Mats via Polyamide 6 Nanofibers”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(47): 20452–20457, (2009), doi: 10.1021/jp9076933.
- [186] Miyauchi Y., Ding B. and Shiratori S., “Fabrication of a silver-ragwort-leaf-like super-hydrophobic micro/nanoporous fibrous mat surface by electrospinning”, *Nanotechnology*, 17(20): 5151–5156, (2006), doi: 10.1088/0957-4484/17/20/019.
- [187] Gong G., Wu J., Liu J., Sun N., Zhao Y. and Jiang L., “Bio-inspired adhesive superhydrophobic polyimide mat with high thermal stability”, *Journal of Materials Chemistry*, 22(17): 8257-8262, (2012), doi: 10.1039/C2JM16503A.
- [188] Yoon H., Park J. H. and Kim G. H., “A Superhydrophobic Surface Fabricated by an Electrostatic Process”, *Macromolecular Rapid Communications*, 31(16): 1435–1439, (2010), doi: 10.1002/marc.201000131.
- [189] Lee J. K. Y., Chen N., Peng S., Li L., Tian L., Thakor N. and Ramakrishna S., “Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons”, *Progress in Polymer Science*, 86: 40–84, (2018), doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.002.
- [190] Begum S., Kausar A., Ullah H. and Siddiq M., “Potential of Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanotube Composite in Energy, Electronics, and Membrane Technology: An Overview”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(18): 1949–1970, (2016), doi: 10.1080/03602559.2016.1185630.
- [191] Wu T., Pan Y. and Li L., “Fabrication of superhydrophobic hybrids from multiwalled carbon nanotubes and poly(vinylidene fluoride)”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1–3): 47–52, (2011), doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.03.015.
- [192] Yu Y., Chen H., Liu Y., Craig V. S. J., Li L. H., Chen Y. and Tricoli A., “Porous carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composite material: Superhydrophobicity/superoleophilicity and tunability of electrical conductivity”, *Polymer*, 55(22): 5616–5622, (2014), doi: 10.1016/j.polymer.2014.08.062.
- [193] Chakradhar R. P. S., Prasad G., Bera P. and Anandan C., “Stable superhydrophobic coatings using PVDF–MWCNT nanocomposite”, *Applied Surface Science*, 301: 208–215, (2014), doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.044.
- [194] Liu Z. H., Pan C. T., Lin L. W. and Lai H. W., “Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 193: 13–24, (2013), doi: 10.1016/j.sna.2013.01.007.

- [195] Ahn Y., Lim J. Y., Hong S. M., Lee J., Ha J., Choi H. J. and Seo Y., “Enhanced Piezoelectric Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride)/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Due to High β -Phase Formation in Poly(vinylidene fluoride)”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(22): 11791–11799, (2013), doi: 10.1021/jp4011026.
- [196] Huang S., Yee W. A., Tjiu W. C., Liu Y., Kotaki M., Boey Y. C. F., Ma J., Liu T. and Lu X., “Electrospinning of Polyvinylidene Difluoride with Carbon Nanotubes: Synergistic Effects of Extensional Force and Interfacial Interaction on Crystalline Structures”, *Langmuir*, 24(23): 13621–13626, (2008), doi: 10.1021/la8024183.
- [197] Seoul C., Kim Y. T. and Baek C. K., “Electrospinning of poly(vinylidene fluoride)/dimethylformamide solutions with carbon nanotubes”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(13): 1572–1577, (2003), doi: 10.1002/polb.10511.
- [198] Wang S. H., Wan Y., Sun B., Liu L. Z. and Xu W., “Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector”, *Nanoscale Research Letters*, 9(1): 522(1-7), (2014), doi: 10.1186/1556-276X-9-522.
- [199] Liu Z. H., Pan C. T., Lin L. W., Li H. W., Ke C. A., Huang J. C. and Wang P. S., “Mechanical properties of piezoelectric PVDF/MWCNT fibers prepared by flat/hollow cylindrical near-field electrospinning process”, *The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, Suzhou, China, 707-710, (2013), doi: 10.1109/NEMS.2013.6559827.
- [200] Liu X., Xu S., Kuang X. and Wang X., “Ultra-long MWCNTs highly oriented in electrospun PVDF/MWCNT composite nanofibers with enhanced β phase”, *RSC Advances*, 6(108): 106690–106696, (2016), doi: 10.1039/C6RA24195F.