



HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK DERGİSİ

HARRAN UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING

e-ISSN: 2528-8733 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/humder>

Perfloropolieter (PFPE) Temelli Polyesterlerin Naylon Filmlerinde Su ve Yağ İticiliğini Arttırmadaki Etkisi

The Effect of Perfluoropolyether (PFPE)-Based Polyesters on Enhancing Water and Oil Repellency of Nylon Films

Yazar(lar) (Author(s)): Tugba Demir ÇALIŞKAN¹

¹ORCID ID: 0000-0003-2935-0525

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Demir Çalışkan T., “Perfloropolieter (PFPE) Temelli Polyesterlerin Naylon Filmlerinde Su ve Yağ İticiliğini Arttırmadaki Etkisi”, **Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi**, 10(3): 213-227, (2025).

Erişim linki (To link to this article): 10.46578/humder.1717177



Perfloropolieter (PFPE) Temelli Polyesterlerin Naylon Filmlerinde Su ve Yağ İticiğini Arttırmadaki Etkisi

Tugba DEMİR CALISKAN^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Öz

Makale Bilgisi

Başvuru: 11/06/2025
Düzeltilme: 19/06/2025
Kabul: 24/08/2025
Yayınlanma: 30/09/2025

Alıntı

Demir Çalışkan T.,
“Perfluoropolieter (PFPE)
Temelli Polyesterlerin
Naylon Filmlerinde Su ve
Yağ İticiğini
Arttırmadaki Etkisi”,
Harran Üniversitesi
Mühendislik Dergisi,
10(3): 213-227, (2025).

Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan Naylon filmlerine hidrofobik ve oleofobik özellikler kazandırmak amacıyla perfloropolieter (PFPE) temelli polyesterlerin katkı malzemesi olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışma kapsamında farklı uç gruplara sahip iki tip PFPE polyester (PFPE-1: $-\text{OH}/\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}$; PFPE-2: $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}/\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}$) sentezlenmiş ve bu oligomerik yapılar Naylon matrisiyle karıştırılarak Naylon/PFPE filmleri elde edilmiştir. Ardından, bu filmler 140°C 'de tavlansak termal stabilizasyon sağlanmıştır. Tavlama öncesi ve sonrası Naylon/PFPE film yüzeylerinin morfolojisi ve yüzey ıslanabilirlik özellikleri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçümleri ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. Saf Naylon filmleri su ($\theta = 49^\circ$) ile kısmen, hekzadekan ($\theta < 5^\circ$) ile ise tamamen ıslanabilirken, PFPE katkısı ile sıvı temas açısı değerleri önemli ölçüde artmıştır. Naylon/PFPE-1 film yüzeylerinde temas açıları, su için 74° , hekzadekan için 52° olarak ölçülmüştür. En yüksek hidrofobik ve oleofobik performans ise her iki ucunda $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}$ zinciri bulunan polyesterin Naylona eklenmesiyle elde edilmiştir ($\theta_{\text{su}} = 88^\circ$, $\theta_{\text{hekzadekan}} = 61^\circ$). Bu sonuçlar, PFPE katkılarının film yüzeyine etkin bir şekilde göç ettiğini ve filmlerin yüzey enerjisini düşürerek su ve yağ itici özellikleri belirgin şekilde artırdığını ortaya koymaktadır. Elde edilen bulgular, PFPE temelli polyesterlerin çevreye zararlı uzun zincirli perfloroalkil bileşiklere karşı sürdürülebilir ve etkili bir alternatif olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrofobik, Oleofobik, Perfloropolieter, Naylon

The Effect of Perfluoropolyether (PFPE)-Based Polyesters on Enhancing Water and Oil Repellency of Nylon Films

Abstract

Article Information

Received: 11/06/2025
Revised: 19/06/2025
Accepted: 24/08/2025
Published: 30/09/2025

Citation

Demir Çalışkan T., “The Effect of Perfluoropolyether (PFPE)-Based Polyesters on Enhancing Water and Oil Repellency of Nylon Films”, *Harran University Journal of Engineering*, 10(3): 213-227, (2025).

In this study, the incorporation of perfluoropolyether (PFPE)-based polyesters as additives was investigated to impart hydrophobic and oleophobic properties to commonly used Nylon films. Two types of PFPE polyesters with different terminal groups (PFPE-1: $-\text{OH}/\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}$; PFPE-2: $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}/\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}$) were synthesized and then blended with a Nylon matrix to produce Nylon/PFPE films. These films were subsequently annealed at 140°C to ensure thermal stabilization. The surface morphology and wettability characteristics of the Nylon/PFPE films before and after annealing were thoroughly characterized using atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. While neat Nylon films were partially wettable with water ($\theta = 49^\circ$) and fully wettable with hexadecane ($\theta < 5^\circ$), the inclusion of PFPE significantly increased the liquid contact angle values. On Nylon/PFPE-1 film surfaces, contact angles were measured as 74° for water and 52° for hexadecane. The highest hydrophobic and oleophobic performance was achieved by incorporating the polyester terminated with $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE}$ chains at both ends into the Nylon matrix, yielding contact angles of 88° for water and 61° for hexadecane. These results indicate that PFPE additives effectively migrate to the film surface, reducing surface energy and markedly enhancing water and oil repellency. The findings suggest that PFPE-based polyesters can serve as sustainable and effective alternatives to environmentally hazardous long-chain perfluoroalkyl compounds.

Keywords: Hydrophobicity, Oleophobicity, Perfluoropolyether, Nylon

*İletişim yazarı, e-mail: tgbdemir@ankara.edu.tr

*Corresponding author, e-mail: tgbdemir@ankara.edu.tr

DOI: 10.46578/humder.1717177

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde düşük yüzey enerjisine sahip malzemeler, kendi kendini temizleme (self-cleaning) özelliğinden dolayı membran [1, 2], tekstil [3-5], medikal [6-8] vb. alanlarda kullanılmak üzere büyük ilgi görmektedir. Bu tür yüzeyler, genellikle hidrofobik (hydrophobic), oleofobik (oleophobic) ya da her iki özelliği birden taşıyan kaplamalarla elde edilmektedir. Doğada nilüfer yaprağı [9], kelebeğin kanatları [10-11] ve kertenkelenin ayakları [12] gibi örneklerin sergilediği süperhidrofobik özellikler, yüzey modifikasyonu çalışmalarına ilham kaynağı olmuştur. Bir yüzeyin kendi kendini temizleme özelliğine sahip olabilmesi için, kaplamanın yüzey enerjisi, temas eden sıvının yüzey geriliminden daha düşük olması gerekmektedir. Su gibi yüksek yüzey gerilimine sahip sıvıları (≈ 70 mN/m) yüzeyden uzaklaştırmak için genellikle hidrokarbon gruplar içeren ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$) hidrofobik kaplamalar tercih edilmektedir. Buna karşın, yağlar ve apolar sıvılar suya kıyasla çok daha düşük yüzey gerilimlerine sahip (20-30 mN/m) olduklarından dolayı oleofobik yüzeylerin tasarımı daha karmaşık ve zordur [13]. Bu nedenle, hidrokarbon temelli sıvıların katı yüzeyden etkin şekilde uzaklaştırılması için, yüzeyin florokarbon gruplar ($-\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$ vb.) ile kaplanarak çok daha düşük yüzey enerjisine sahip hale getirilmesi gerekmektedir ($\text{CF}_3 < \text{CF}_2\text{H} < \text{CF}_2 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2$) [14]. Bu bağlamda, şimdiye kadar bildirilen en düşük yüzey enerjili kaplama, Hare vd. [14] tarafından geliştirilmiştir. Çalışmalarında, perfloro laurik asidin ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$) metal yüzeylere adsorpsiyonu ile elde edilen tek katmanlı (monolayer) film yapılar, yalnızca 6 mN/m yüzey enerjisi gösterdiğinden test edilen tüm sıvılar bu yüzeyi ıslatmakta başarısız olmuştur.

Hare vd. [14] çalışmasından esinlenen birçok araştırmacı düşük yüzey enerjisine sahip kaplamaların geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında, perfloro alkil (PFA) kimyasalları kullanılarak tekstil [15-17], elektronik [18, 19] ve medikal [20, 21] vb. alanlarda uygulanan hidrofobik ve oleofobik özellik gösteren kaplamalar geliştirilmiştir. PFA bileşikleri genel olarak üç ana sınıfa ayrılmaktadır: (i) *perfloro alkil polimerler* (örneğin: poliakrilat/polimetakrilat [22, 23], poliüretan [24, 25], polyester [26, 27]), (ii) *perfloro silanlar* [28-30] ve (iii) *perfloro asitler* [14, 31]. Bu yapılar, yüksek kimyasal direnç, termal ve fotokimyasal kararlılık ile birlikte düşük yüzey enerjisi gibi üstün özellikleri sergilemektedir. Ancak, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), yedi karbondan daha uzun zincirli ($\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$, $n>7$) perfloro alkil makromoleküllerinin toksik olduğunu ve yaşamı tehdit edebileceğini kanıtlamış ve bu tür yapıların biyobirikim potansiyeli nedeniyle kullanımını yasaklamıştır [32, 33]. Böylelikle kısa zincirli PFA bileşiklerinin daha güvenli alternatifler olarak değerlendirilmesine yol açılmıştır [34, 35]. Örneğin, Divandari vd [36], poli(perflorometakrilat), polietilen glikol metakrilat ve tiyoter bağlı polimetakrilat yapılarından oluşan PFMA-co-UVPEGMA-co-PMTMA kopolimerini sentezleyerek altın yüzeyleri kaplamış; elde edilen yüzeylerin su ve hegzadekan temas açılarını sırasıyla 90° ve 72° olarak raporlamışlardır. Bu değerler, kaplamaların hem hidrofobik hem de oleofobik özellik taşıdığını göstermektedir. [36]. Benzer şekilde, Huang vd. [37] ise süperhidrofobik ve süperoleofobik özelliklere sahip çelik yüzeyler geliştirmiştir. Bu süreçte, çelik yüzeylere mikro/nano ölçekte origami-top benzeri yapılar kazandırdıktan sonra yüzeyleri pentadekafloro oktanik asit ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{COOH}$) (PFOA) çözeltisi ile kaplayarak süperhidrofobik ve süperoleofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada, PFOA ile kaplanmış yüzeylerde gliserol, fıstık yağı ve hegzadekan ile yapılan temas açısı ölçümleri 150° 'nin üzerinde bulunmuştur [37].

Perfloro alkil zincir uzunluğu arttıkça yüzey enerjileri azalma gözlemlendiği ve buna bağlı olarak yüzeylerin su ve yağ iticiliklerinin arttığı bilinmektedir. Fakat uzun zincirli yapıların toksik özellikleri, bu malzemelerin kullanımlarını yasaklamıştır [38]. Bu doğrultuda, çevresel açıdan daha güvenli alternatifler üzerine yoğunlaşılmıştır. Perfloropolieter (PFPE) temelli malzemeler, uzun zincirli yapıda olmalarına rağmen zincirlerinde yer alan oksijen atomları sayesinde toksik özellik göstermemektedir [39]. Bu durum, PFPE bileşiklerini çevre dostu kaplama malzemeleri arasında öne çıkarmaktadır. Ayrıca, PFPE kimyasalları biyoyumlu olduğundan, ABD Gıda ve İlaç İdaresi (Food and Drug Administration, FDA) tarafından hazırlanan gıdayla temas edebilir ürünler listesinde de yer almaktadır [40]. PFPE bileşikleri, PFA makromolekülleri gibi yüksek kimyasal direnç, termal ve fotokimyasal kararlılık ve düşük yüzey enerjisi özellikleri sergileyerek hem hidrofobik hem de oleofobik kaplama uygulamaları için uygun hale gelmiştir [41-44].

Termoplastik polimerler, düşük maliyetleri, hafiflikleri, işlenebilirlikleri ve mekanik dayanımları nedeniyle günlük yaşamda ve endüstride yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ancak bu polimerler, su ve yağ gibi düşük yüzey gerilimli sıvılarla kolayca ıslanabilmektedir. Bu durum, yüzeyde kir, mikrobiyal kontaminasyon ve kimyasal bozunma gibi istenmeyen birikimlere yol açmakta; ayrıca estetik ve işlevsel bozulmalarla birlikte polimerlerin kullanım ömrünü sınırlandırmaktadır. Bu tür olumsuzlukların önlenmesi için, yüzeylere hidrofobik ve oleofobik özelliklerin kazandırılması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip yüzeyler, sıvıların tutunmasını engelleyerek kirlenmeye karşı direnç sağlar ve malzemenin temizliğini ve işlevselliğini uzun süre korur. Ancak klasik yöntemlerle elde edilen hidrofobik yüzeyler genellikle yalnızca su itici özellik göstermekle sınırlıdır. Yağ gibi düşük yüzey gerilimli sıvılar karşısında yeterli performansı sağlayamayan bu yüzeyler, uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle hem hidrofobik hem de oleofobik özellikleri birlikte sunabilen yeni nesil düşük yüzey enerjili katkı malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda, PFPE temelli malzemelerin katkı olarak kullanımında son yıllarda artış görülmektedir. Literatürde PFPE polimerler ile kendi kendini temizleyebilen termoplastik yüzeylerin elde edildiğine dair çok sayıda çalışma yer almaktadır [40-47]. Önceki çalışmalarımızda, günlük yaşamda yaygın olarak kullanılan polietilen tereftalat (PET) yüzeyine PFPE temelli polyester (PFPE-PES) katkıları eklenerek hidrofobik ve oleofobik özellik kazandırılmıştır [45, 47]. PET yapısına kimyasal uyumluluğu sağlamak amacıyla PFPE-PES yapılarının sentezinde izoftaloil diklorür ve perfloropolieter alkoller kullanılmıştır. Bu malzemelerle hazırlanan karışımlar, PET yüzeylerin farklı derecelerde oleofobik hale getirilmesini mümkün kılmıştır [45-48].

Naylon 6, kaprolaktamın halka açılımı ile elde edilen, yarı kristal yapılı ve poliamid ailesine ait termoplastik polimerdir. Yüksek mekanik dayanımı, ısı ve kimyasal direnci, düşük su emme kapasitesi gibi üstün özellikleri sayesinde tekstil ve plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerden üretilen kaplamalar ise aşınma direnci, elektriksel yalıtıcılık, kimyasal kararlılık ve yüzey modifikasyonuna uygunluk gibi avantajlarıyla; otomotivden ambalaj sektörüne, tekstilden tıbbi cihazlara kadar geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Moleküler düzeyde incelendiğinde Naylon'un hem hidrofilik amid grupları ($-NH-C=O-$) hem de hidrofobik alifatik zincirleri ($-CH_2-$) içerdiği görülmektedir. Bu yapısal özellik nedeniyle Naylon film yüzeyleri, su ile kısmen ıslanabilir niteliktedir. Naylon'un ıslanabilirlik özellikleri ilk kez Ellison ve Zisman tarafından sistematik olarak incelenmiş ve farklı sıvıların Naylon yüzeyinde temas açıları ölçülmüştür [49]. Su için temas açısı yaklaşık 70° iken, yüzey gerilimi $44,6 \text{ mN/m}$ olan α -bromonaftalin sıvısının temas açısı yalnızca 16° olarak raporlanmıştır. Daha düşük yüzey gerilimine sahip hidrokarbon sıvılar ise Naylon yüzeyini tamamen ıslatarak, bu yüzeyin oleofilik karakter taşıdığını göstermiştir [50]. Naylon, fiber/kumaş [51], membran [52] ve kaplama/film/kompozit [53, 54] yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzeylerinin su ve yağ itici hale getirilmesi üzerine birçok çalışma yürütülmektedir [50, 55, 56]. Örneğin, Hayn vd. [57] Naylon/Pamuk karışımli kumaşlara perfloro alkoksilan kaplayarak hidrofobik ($\theta_{su, \text{Naylon66}} \approx 148^\circ$) ve oleofobik ($\theta_{\text{hegzadekan, Naylon}} \approx 135^\circ$) yüzeyler elde etmiştir. Benzer şekilde Mohseni vd. [58] Naylon/spandex kumaşları önce silika nanopartiküllerle kaplayıp ardından PFPE temelli silanlarla modifiye ederek süperhidrofobik ($\theta_{su} \approx 165^\circ$) ve süperoleofobik ($\theta_{\text{hegzadekan}} \approx 150^\circ$) yüzeyler oluşturmuştur.

Bu çalışmada, PFPE temelli polyesterlerin yapısal olarak farklı bir polimer matrisi olan Naylon 6 içerisinde katkı malzemesi olarak kullanılmasıyla ortaya çıkan polimer-polimer etkileşimleri ve bu etkileşimlerin yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Naylon 6'nın özellikle tercih edilme nedeni ise, PFPE katkılarının bu polimerle birlikte kullanımına yönelik araştırmalarda literatürdeki eksikliği gidermek ve bu yeni kombinasyonun performansını ortaya koymaktır [41, 57, 58]. Bu kapsamda, ana yapısı (repeat unit) aynı olmakla birlikte uç grupları farklı tasarlanmış iki PFPE temelli polyester sentezlenmiştir (PFPE-1: $-OH / C_4F_9-PFPE$; PFPE-2: $C_4F_9-PFPE / C_4F_9-PFPE$). Sentezlenen bu katkılar, Naylon 6 matrisiyle birleştirilerek Naylon/PFPE filmler hazırlanmış; böylece, farklı uç gruplara sahip polyesterlerin matristeki etkileşim, yönelim ve yüzeye göç (surface migration) davranışlarına etkisi incelenmiştir. Hazırlanan Naylon/PFPE filmlerin yüzey özelliklerinin değerlendirilmesi için, yüzey morfolojisini atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile; yüzey ıslanabilirliği ise su ve hegzadekan temas açıları üzerinden belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, PFPE katkılarının Naylonla etkileşime girerek yüzey özelliklerini anlamlı ölçüde

değiştirebildiğini göstermiştir. Bu bağlamda çalışma, çevreye zararlı uzun zincirli perfloroalkil bileşikler yerine, sürdürülebilir ve toksik olmayan PFPE temelli malzemelerin yüzey modifikasyonu amacıyla etkili bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, PFPE katkılarının farklı termoplastik sistemlerde yüzey fonksiyonelliğini artırma potansiyelini ilk kez bu kapsamda değerlendirmesi açısından literatüre özgün bir katkı sunmaktadır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

2.1 Materyal (Material)

Perfloropolieter polyester sentezinde kullanılması için izoftaloil klorür (IsoCl) Sigma Adrich firmasından; 1H,1H,11H,11H-florlu-3,6,9-triokzaundekan-1,11-diol (PFPE-diol) ve 1H,1H-florlu-3,6,9-triokzatriodekan-1-ol (C_4F_9 -PFPE-OH) alkollerini Synquest Lab.'tan temin edildi. Sigma-Aldrich'ten satın alınan trietilamin (Et_3N) polimerizasyon sırasında HCl'nin uzaklaştırılması için ve metil etil keton (MEK) ise polimerizasyonda çözücü olarak kullanıldı. Oakwood Products, Inc.'den temin edilen 1,1,1,3,3,3-Hekzafloro-2-propanol (HFIP), Nylon/PFPE filmlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı. Konsantre sülfürik asit ve %30 hidrojen peroksit, VWR International'dan satın alındı ve Si tabakaların temizlenmesinde kullanıldı. Unifi firmasına ait Nylon peletleri alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Perfloropolieter Temelli Polyesterlerin Sentezi (Synthesis of Perfluoropolyether Based Polyesters)

Perfloropolieter polyesterlerin sentezinde, önceki çalışmalardan yararlanılmıştır [46, 47]. Polyesterleri sentezlemek için iki çözelti hazırlanır. İlkinde, tüm perfloropolieter alkoller ve Et_3N kuru MEK içinde çözünür ve 70 °C'de 30 dk ısıtılır. İkinci çözelti de ise IsoCl kuru MEK içinde çözünür ve ısıtılan çözeltiye damla damla ilave edilir. Elde edilen çözelti karıştırılarak 70 °C'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulur ve reaksiyon sonucunda oluşan $Et_3N:HCl$ tuzu santrifüj edilerek ortamdan uzaklaştırılır. Kalan çözelti, 100 mL'lik üç boyunlu balon jojeye yerleştirilir. MEK çözücüsünü uzaklaştırmak için 4 saat boyunca 50 °C'de ve daha sonra nitrojen (N_2) ortamında bir saat boyunca 70 °C'ye ısıtılır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, reaktif oligomerler, daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde etmek için N_2 ortamında 7 saat boyunca 150 °C'de ısıtılır. PFPE-1 polyesteri bu aşamada elde edilirken, PFPE-2 polyesterini elde etmek için polimer 200 °C'de 3 saat daha ısıtılmıştır [45]. PFPE polyesterlerin sentezine yönelik deneysel ayrıntılar, Destekleyici Bilgiler'de (DB) verilmiştir (DB1 ve DB2). Bu çalışmada iki farklı polyester sentezlenmiştir. PFPE-1'in uç kısımları, -OH ve C_4F_9 -PFPE fonksiyonel gruplara; PFPE-2'nin uç kısımları ise C_4F_9 -PFPE ve C_4F_9 -PFPE fonksiyonel gruplara sahiptir.

2.3. Nylon/PFPE Filmlerinin Hazırlanması (Preparation of Nylon/PFPE Films)

Öncelikle silisyum (Si) tabakaları (1.5 x 3.5 cm) 1 saat boyunca sıcak bir "piranha" çözeltisi (3:1 konsantre sülfürik asit/%30 hidrojen peroksit) içinde ultrasonik banyoda temizlendi. Ardından, birkaç kez yüksek saflıkta su ile durulandı. Durulandıktan sonra, tabakalar nitrojen ile kurutuldu. PFPE polyesterleri ile Nylon 6 peletleri, 1:5 oranında HFIP çözücüsü içinde çözündü. Böylelikle ağırlıkça 17% PFPE içeren Nylon/PFPE çözeltisi hazırlandı. Daha sonra, Si tabakaları, ağırlıkça 3 % Nylon 6 içeren HFIP çözeltisine 300 mm/dakika hızında daldırılıp aynı hızda çekilerek Nylon/PFPE filmi ile kaplandı. Kaplama işlemi Mayer Fientech D-3400 daldırma kaplayıcısı ile gerçekleştirildi. Tavlama işleminin yüzey ıslanabilirliğini nasıl etkilediğini araştırmak için Nylon/PFPE filmleri vakumlu fırında 140 °C'de 3 saat ısıtıldı.

2.4. Karakterizasyon Teknikleri (Characterization Techniques)

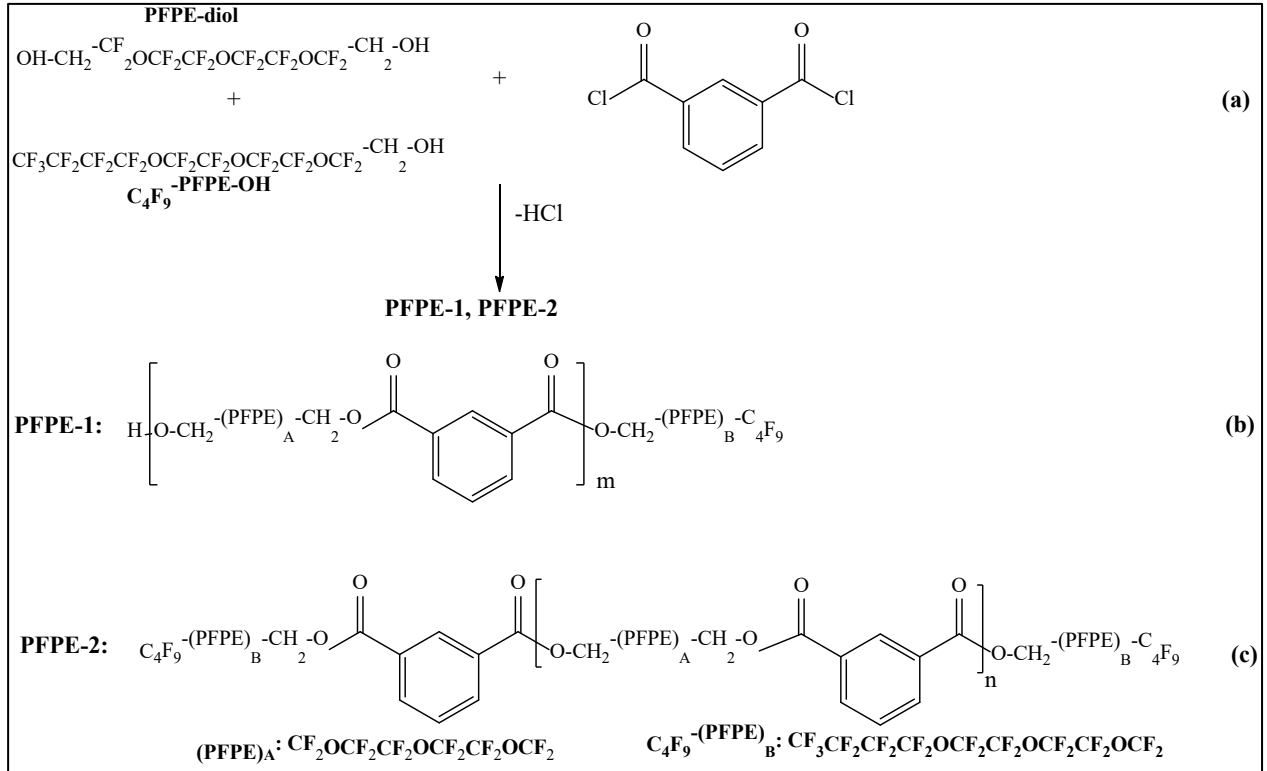
Perfloropolieter temelli polyesterlerin kimyasal yapıları flor nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{19}F NMR) ile analiz edilmiştir. PFPE'lerin kurutulmuş florlu polimerlerinin spektrumları, 24 saat boyunca döteryumlu aseton (referans olarak trikloroflorometan ile) içinde çözüldü. Numunelerin ^{19}F NMR'si (300 MHz) bir Bruker Avance II Spektrometresi üzerinde kaydedildi. Polyesterin termal özelliklerinin belirlenmesinde termal gravimetrik analizleri (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizlerinden yararlanıldı. TGA için PerkinElmer TGA kullanıldı ve bir numune (5 mg) bir nitrojen

atmosferi altında (gaz akışı = 20 mL/dak) 20 °C/dk ısıtma hızında 25 °C ila 600 °C arasında ısıtıldı. Ayrıca, DSC için DSC 2920 (TA Instruments) kullanıldı ve numune (3 ± 1 mg) nitrojen atmosferi altında (gaz akışı = 20 mL/dak) -100 °C ila 150 °C arasında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtıldı. Naylon/PFPE filmlerinin yüzey morfolojileri ve polimerler arası dağılımı atomik kuvvet mikroskopisi (AFM, DI 3100 Dimensions) Dimension 3100 mikroskobu (Digital Instruments, Inc.) ile belirlendi. Filmlerin $10 \times 10 \mu^2$ lik alanı, 1 Hz tarama hızında NSC16 kantilever uçları kullanılarak dokunma modunda (tapping mode) tarandı. Naylon/PFPE filmlerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek için su ve hekzadekan temas açısı ölçümleri, sabit damla yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Sonuçlar, DSA yazılımı ile damla şekli analiz (drop shape analysis) cihazına (DSA10, Kruss, Almanya) kaydedildi.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

Endüstriyel polyesterler yüksek sıcaklıkta (>200 °C) polikondenzasyon polimerizasyonları kullanılarak sentezlenir. Örneğin, en yaygın polyester olan PET, tereftalik asidin 220–270 °C'de etilen glikol (EG) ile doğrudan polikondenzasyonu ile üretilir [60]. İkinci en yaygın yöntem ise, EG ile dimetil tereftalatın 200–300 °C'de transesterifikasyonudur [61]. Fakat bu çalışmada kullanılan perfloro eter alkollerin düşük kaynama noktasına sahip olmalarından dolayı, florlu polyesterleri yüksek sıcaklıklarda sentezlemek imkânsızdır. Bu nedenle, esterifikasyon daha düşük sıcaklıklarda (70 °C), MEK çözücüsü ortamında asit klorürler ve dioller arasında Schotten-Baumann reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda daha yüksek kaynama noktalarına sahip oligomerler elde edildiğinden polimerizasyon, eriyik içinde daha yüksek sıcaklıklarda (150-200 °C) nitrojen (N_2) gazı altında sürdürülmüştür. Çalışmamızda, Naylon film yüzeyine doğru kolayca hareket edebilen daha düşük moleküler ağırlıklı perfloropolieter temelli polyesterler (PFPE) sentezlendi. Uç grupların PFPE polyesterlerin davranışı üzerindeki etkisini takip etmek için, -OH/ C_4F_9 -PFPE- ve C_4F_9 -PFPE-/ C_4F_9 -PFPE- uç gruplarına sahip sırasıyla PFPE-1 ve PFPE-2 isimli lineer polyesterler sentezlenmiştir.

Perfloropolieter polyesterlerin sentezi için genel şema, Şekil 1a'da gösterilmiştir. Polyester zincir uçlarının kimyasal yapısını değiştirmek için klasik Carothers yaklaşımı uygulanmıştır [62]. PFPE-1 polyester sentezinde, zincirin bir ucunun C_4F_9 -PFPE- segmenti ile sonlandırabilmesi için %10 mol PFPE-diol yerine %20 mol C_4F_9 -PFPE-OH kullanılmıştır. Böylece -Cl ve -OH fonksiyonel grupları eşmol oranında (1:1) tutularak kontrollü sonlandırma sağlanmıştır (Şekil 1b). Bu sentez stratejisi sayesinde polyesterin bir ucu -OH gruplarıyla, diğer ucu ise - CF_3 içeren C_4F_9 -PFPE segmentiyle sonlandırılmıştır. Benzer şekilde PFPE-2 polyesterin her iki ucunda C_4F_9 -PFPE- segmenti bulunması için %10 mol PFPE-diol yerine %30 mol C_4F_9 -PFPE-OH kullanılmıştır (Şekil 1c).

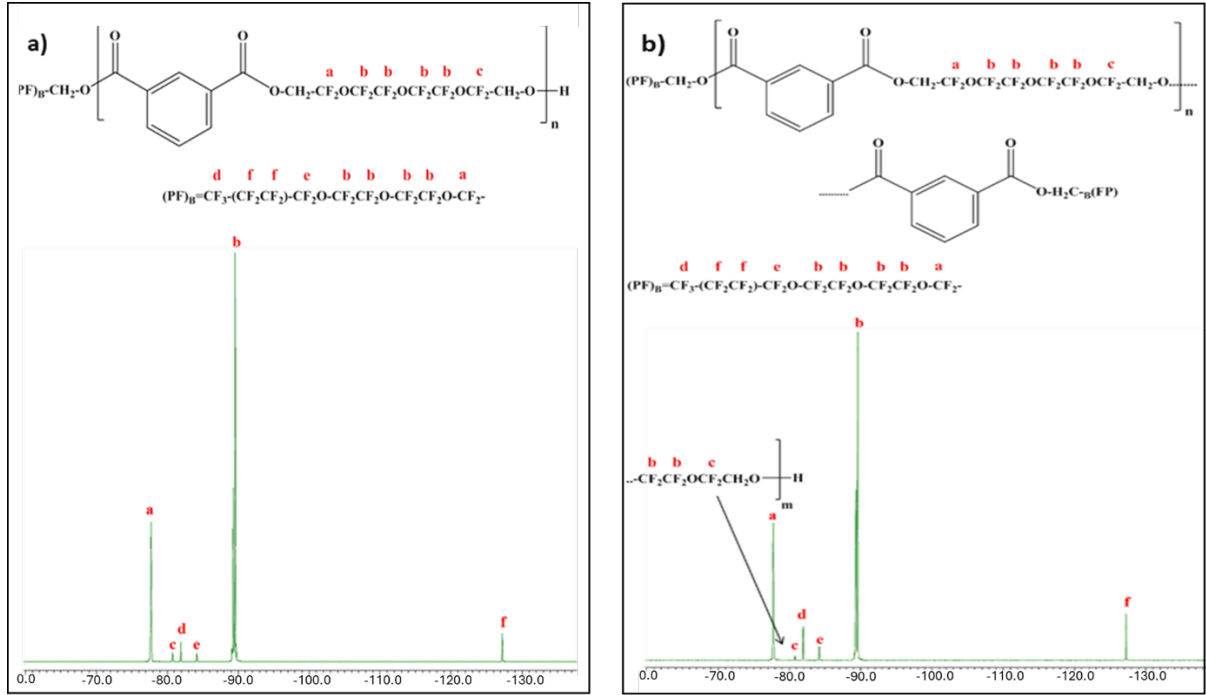


Şekil 1. (a) Perfloropolieter temelli polyesterlerin sentezi. (b) PFPE-1 polyester, (c) PFPE-2 polyesterin kimyasal yapısı.

3.1. PFPE Temelli Polyesterlerin Kimyasal Yapı Analizleri (Structural Analysis of PFPE Based Polyesters)

Perfloropolieter temelli polyesterlerinin kimyasal yapıları ^{19}F NMR ile analiz edilmiştir (Şekil 2). Genel olarak, polyesterlerin, tekrarlanan birimlerindeki (repeat units) metil estere ($-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$) bağlı $-\text{CF}_2-$ gruplarındaki flor atomuna ait olan piki $-77,37$ ila $-77,72$ ppm (a) arasında yer almaktadır (Şekil 2-a). $-88,88$ ila $-91,10$ ppm (b)'deki belirgin çoklu tepe noktaları, tekrar birimlerindeki eterler ($-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}$) arasında yer alan $-\text{CF}_2-$ gruplarının flor atomlarına atfedilir. $-80,72$ ila $-80,80$ ppm (c)'deki üçlü pik, CF_2 grubundaki flor atomuna aittir ve $-\text{OH}$ uç gruplarına yakındır ($-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) [63,64]. Bu nedenle, ^{19}F NMR analiz sonucu, PFPE-1 polyester zincirine ait bir ucun $-\text{OH}$ grubu ile sonlandırıldığını gösterir. Ayrıca PFPE-1 polimerinde florlu eter uç segmentinden ($\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE-}$) kaynaklanan flor atomlarına karşılık gelen üç pik (d, e ve f) daha tespit edilmiştir. $-81,92$ ppm'de (d) ve $-84,16$ ppm'de (e) yer alan iki pik, sırasıyla $-\text{CF}_3$ grubundaki flor atomlarına ve PFPE-1'nin kuyruğundaki etere ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}$) bağlı $-\text{CF}_2$ grubuna karşılık gelir [65]. $-127,22$ ppm'de bir başka ayırt edici pik "f" ise, florlu kuyruktaki $-\text{CF}_2$ gruplarının ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}$) flor atomlarına atfedilir [66]. Dolayısıyla, PFPE-1 polyesteri $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE-O-}$ ve $-\text{OH}$ fonksiyonel uçlarına sahiptir.

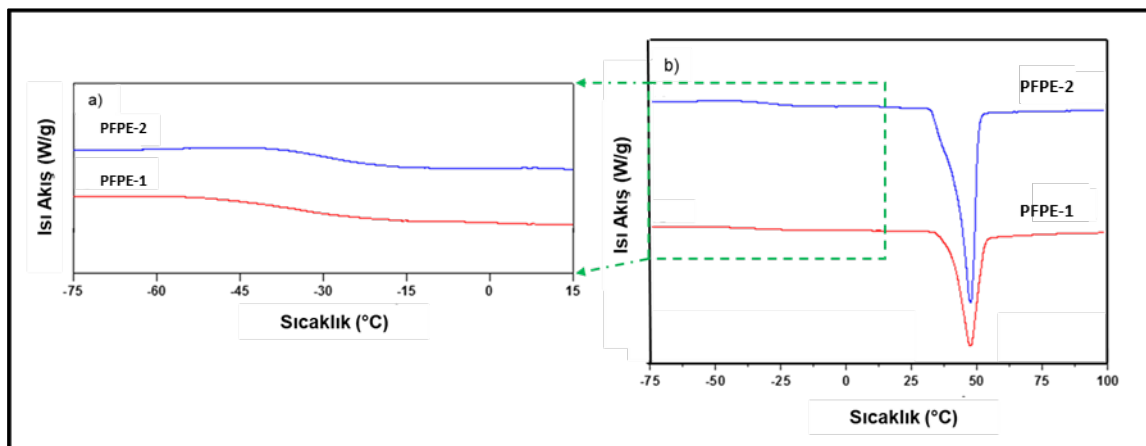
PFPE-2 polyesterinin ^{19}F NMR spektrumuna bakıldığında da polimerin tekrarlanan birimlerindeki yer alan flor atomlarına karşılık gelen pikler (a ve b) ve $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE-}$ uçlarındaki flor atomlarına ait pikler (d, e ve f) tespit edilmiştir (Şekil 2-b). Ayrıca bu sonuçlarda $-\text{OH}$ uç grubuna yakın flor atomlarına karşılık gelen nispeten daha küçük "c" piki de yer almaktadır (Şekil 2-b). Böylelikle, PFPE-2 polimerlerinin çoğu, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE-}/\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE-}$ uç gruplarına, küçük bir kısmının $-\text{OH}/\text{C}_4\text{F}_9\text{-PFPE-}$ uç gruplarına sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 2. a) PFPE-1 polimeri ve b) PFPE-2 polimerine ait ^{19}F NMR spektrumları

3.1. PFPE Temelli Polyesterlerin Termal Özellikleri (Thermal Properties of PFPE Based Polyesters)

Perfloropolieter temelli polyesterlerin termal özelliklerini (örn: camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime (füzyon) sıcaklıklarını (T_f)) belirlemek için DSC analizinden yararlanılmıştır. Literatürden de bilindiği üzere saf PFPE makromolekülleri kristal yapıda değildirler ve T_g değerleri $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındadır [66]. Ayrıca, yapısında florin bulunmayan poli(etilen izoftalat) da yarı kristal bir polimerdir ($T_g = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_f = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$) [67]. Şekil 3'te sunulan DSC verileri, PFPE temelli polyesterlerin hem T_g hem de T_f 'ye sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, bu polyesterler yarı kristal (semi-crystalline) polimerlerdendir. Polyesterlerin orta nokta T_g değerleri, $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişirken, T_f (maksimumda) değerleri $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir (Tablo 1).



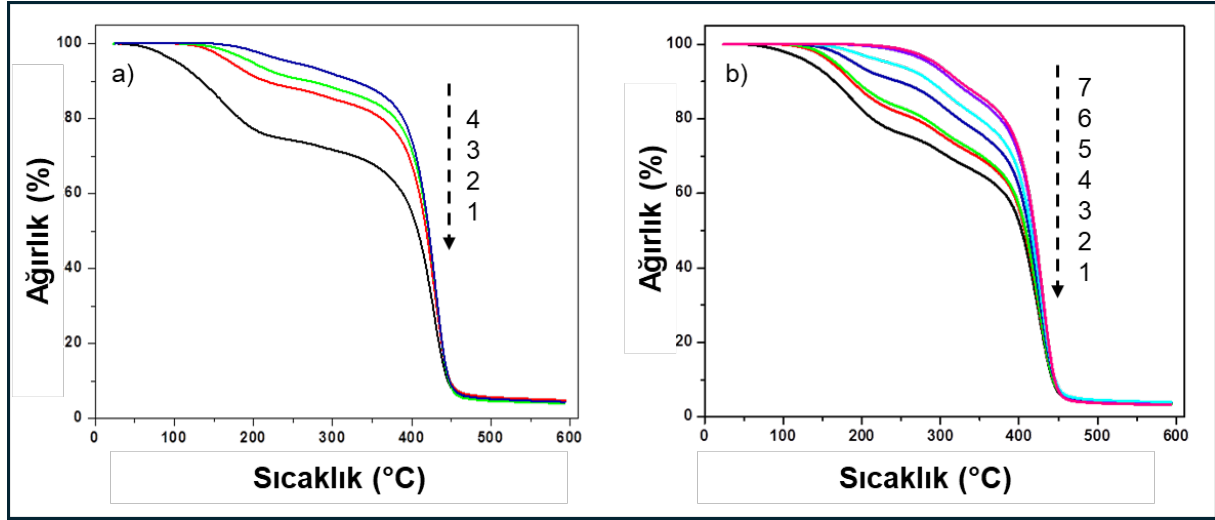
Şekil 3. PFPE polyesterlerin DSC diagramı. Polyesterlerin a) T_g sıcaklığını b) T_f sıcaklığı gösterir.

Polyesterlerin sentezlenme süreleri TGA analizi ile belirlenmiştir. TGA sonuçlarına göre PFPE-1 ve PFPE-2 polyesterini sentezlemek için eriyik halde polimerizasyon önce $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 300 dk gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Ardından, PFPE-2 polyesteri için polimerizasyon $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 300 dk daha devam ettirilmiştir. Polimerizasyon sonucunda elde edilen her iki polimerinde yapılarında benzen halkaları bulunduğundan bozunma sıcaklıkları (T_d) $404\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4).

Tablo 1. Perfloropolieter polyesterlerin termal özellikleri

	M_w (g/mol)	PDI	T_g (°C)	T_f (°C)	T_f^0 (°C)	ΔH_f (J/g)	T_d (°C)
PFPE-1	6221	6.8	-29	48	50	28.4	404
PFPE-2	4238	4.3	-21	48	53	26.4	404

Ayrıca her iki polimerin uç grupları farklı olsa bile, bu uçların bozunma sıcaklıklarına etkisi görülmemiştir. Bozunma sıcaklıkları yüksek olan bu polyesterler, yüksek sıcaklığa (>250 °C) ihtiyaç duyulan kullanım alanlarında da kolaylıkla kullanılabilirler.

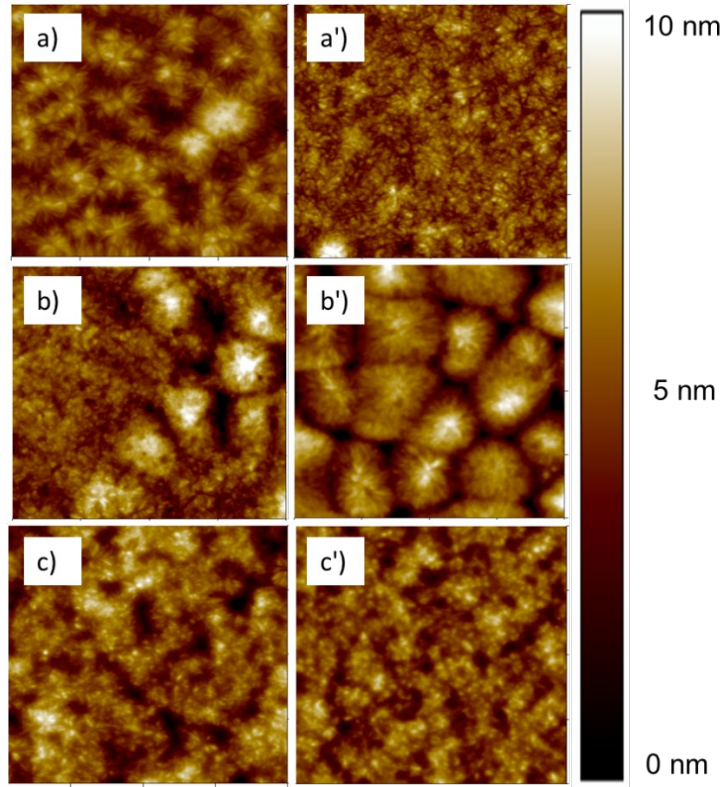


Şekil 4. a) PFPE-1 ve b) PFPE-2 polyesterlerinin sentezlenme aşamalarındaki TGA kromotagramları.

- 1) 70 °C’de 60dk; 2) 150 °C’de 60dk; 3) 150 °C’de 120dk; 4) 150 °C’de 420dk; 5) 200 °C’de 30 dk; 6) 200 °C’de 150 dk ve 7) 200 °C’de 300 dk.

3.2. Naylon/PFPE Filmlerinin Morfoloji Değişimi (Morphology Change of Nylon/PFPE Films)

Naylon/PFPE filmlerinin yüzey morfolojileri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. Şekil 5’te görüldüğü üzere, yarı kristal yapıya sahip Naylon’un yüzey topografisinde karakteristik kristal bölgeler açıkça seçilebilmektedir. Naylon matrisine ağırlıkça %17 oranında PFPE temelli polyester ilave edilmesiyle elde edilen Naylon/PFPE yüzeylerde ise gözle görülür morfolojik farklılıklar meydana gelmiştir. Özellikle Naylon/PFPE-1 örneklerinde, tavlama sonrası oluşan belirgin küresel kristal yapıların (spherulite) yüzeye hâkim olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık, Naylon/PFPE-2 yüzeylerinde Naylon/PFPE-1’e benzeyen kristal oluşumlarına rastlanmamıştır. Bu farklılığın temel nedeni, PFPE-1 polyesterinin daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olması ve sadece bir ucunda –OH fonksiyonel grubunun bulunmasıdır. Literatürde de belirtildiği üzere, yarı kristal polimerlerde moleküler ağırlığın artması ve uç grupların sayısının azalması, tavlama işlemi sonrasında kristallenme hızını artırmakta ve daha belirgin küresel kristal oluşumuna neden olmaktadır [68].



Şekil 5. AFM topografik görüntüleri ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$). a, a') Nylon 6; b, b') Nylon/PFPE-1; c, c') Nylon/PFPE-2. a, b, c) tavlama öncesi; a', b', c') 140 °C'de 3 saat tavlama sonrası

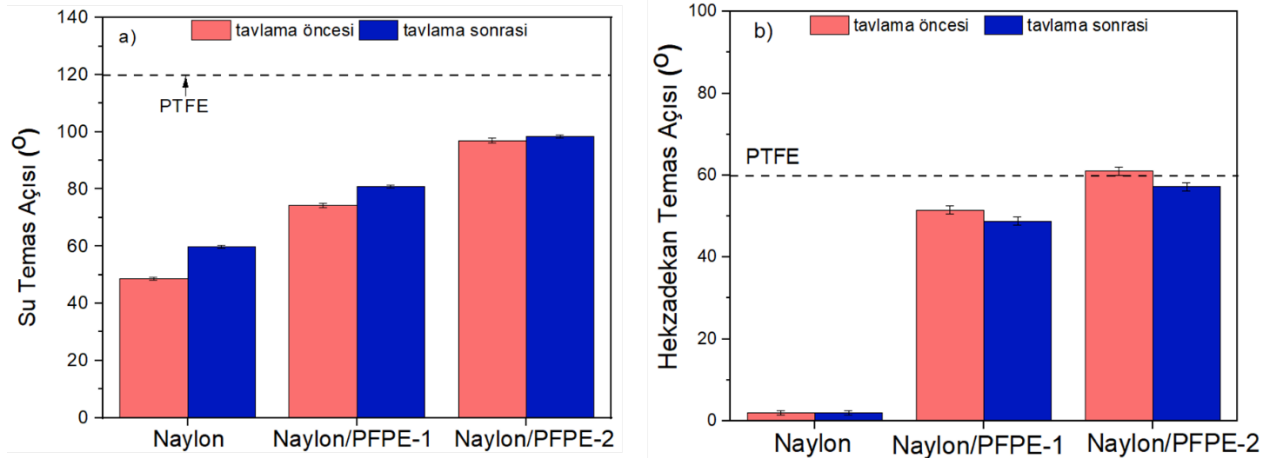
3.3. Nylon /PFPE Filmlerinin İslanabilirlik Özellikleri (Wettability Properties of Nylon /PFPE Films)

Bu çalışmada Nylon/PFPE film yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri incelenmiştir. Spesifik olarak; oda şartlarında, filmlere farklı yüzey gerilimlerine sahip polar (su (water)) ve apolar (heksadekan (hexadecane)) sıvılar damlatılıp, sıvıların film yüzeyindeki temas açıları ölçülmüştür. Nylon ve Nylon/PFPE film örnekleri üzerinden su ve heksadekan ile ölçümler üç kez tekrarlanıp ortalaması alınmıştır ve temas açıları Şekil 6'da verilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak için PTFE film yüzeyinde aynı sıvıların temas açıları da ölçülmüştür.

Su temas açısı ölçümlerine göre, Nylon filmi su ile kısmen ıslandığı (partially wetting) belirlenmiştir. Nylon matrisine PFPE temelli polyesterler eklenmesiyle elde edilen Nylon/PFPE filmlerinin su ile ıslanabilirlik özellikleri Nylon filme kıyasla büyük farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Nylon film yüzeyinde su temas açısı 49° iken, Nylon/PFPE-1 yüzeyindeki su temas açısı 74° değerine yükselmiştir. Bu değişim polyester katkılarının Nylon matrisi içinde yüksek bir hareketliliğe sahip olmasından ve film yüzeyine kendiliğinden göç ederek yüzeyde hidrofobik ve oleofobik bir katman oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, PFPE polyesterdeki uç grupların farklılığı filmlerinin ıslanabilirlik özelliklerini de etkilemektedir. Her iki ucu C_4F_9 -PFPE- grubu ile sonlandırılmış olan PFPE-2 polyesteri Nylon filme eklendiğinde, elde edilen filmin üstün su ve yağ iticilik performansı sergilediği görülmüştür ($\theta_{\text{su, Nylon/PFPE-2}} = 88,2^\circ$). Heksadekan temas açısı ölçümlerine bakıldığında ise (Şekil 6-b), heksadekan ile tamamiyle ıslanan Nylon filmlere PFPE polyesterin eklenmesiyle oleofobik özellik kazanmıştır. Nylon/PFPE-1 ve Nylon/PFPE-2 film yüzeylerinde heksadekan temas açısı 52° ve 61° olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, PFPE polyesterin iki ucunun florinli olması filmlerin su ve yağ iticiliğini daha da arttırmaktadır.

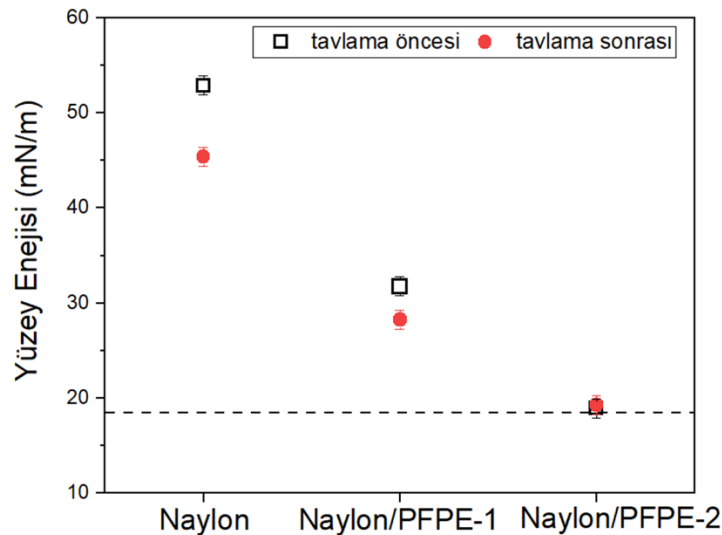
Tavlama işleminin yüzey ıslanabilirliğine etkisini belirlemek için Nylon ve Nylon/PFPE filmleri 140 °C'de 3 saat tavlannmıştır. Ardından tavlanan film yüzeylerinde su ve heksadekan temas açıları ölçülmüştür. Tavlama işlemi sonucunda Nylon/PFPE yüzeylerin hidrofobik özelliklerinde artış görülmüştür. Özellikle

tavlama işlemi sonrasında Nylon/PFPE-1 filmlerinde su temas açısı 74° 'den 83° 'e yükselmiştir (Şekil 6-a). Fakat tavlama sonucunda hekzadekan ölçümlerinde kısmen düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 6-b).



Şekil 6. Nylon/PFPE filmlerindeki a) su temas açısı ve b) hekzadekan temas açısı ölçümleri

Filmlerin serbest yüzey enerjisi (SYE, γ), ıslanabilirlik özelliklerini belirleyen temel parametrelerden biridir. Düşük yüzey enerjisine ($\gamma < 20$ mN/m) sahip malzemeler, su ve birçok hidrokarbon bazlı sıvılar tarafından ıslatılamaz. Örneğin, düşük SYE değerine sahip politetrafloroetilen (PTFE, $\gamma_{PTFE} = 18,5$ mN/m) yalnızca suyu değil, yağları da itme özelliği nedeniyle yapışmaz tava kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Nylon/PFPE filmlerinin SYE değeri Owens-Wendt yöntemiyle hesaplanmıştır (Destekleyici Belgeler, DB3) [69]. Şekil 7’de gösterildiği gibi, Nylon filmi yüksek SYE değerine sahiptir ($\gamma_{Nylon} = 53$ mN/m). Ancak, PFPE-1 ve PFPE-2 polyesterlerinin eklenmesiyle elde edilen Nylon/PFPE filmlerinin yüzey enerjileri sırasıyla 31,8 mN/m ve 18,9 mN/m değerlerine azalmıştır. Bu bulgular, PFPE polyesterlerin ana yapısındaki florlu yapıların Nylon/PFPE filmlerin SYE değerlerine etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bu iki SYE değeri karşılaştırıldığında, her iki ucunda C_4F_9 -PFPE- grupları bulunan polyesterin daha düşük SYE değerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Nylon/PFPE filmlerinin serbest yüzey enerji değerleri.

Tavlama işleminin Nylon/PFPE filmlerin SYE değerlerine etkisi de araştırılmıştır. 140°C 'de 3 saat boyunca tavlanan Nylon/PFPE-1 filminin yüzey enerjisi 31,8 mN/m değerinden 28,2 mN/m'ye düşerken, Nylon/PFPE-2 filminin yüzey enerjisinde hafif bir artış (18,9 mN/m'den 19,3 mN/m'ye) gözlemlenmiştir. Özellikle dikkat çekilmesi gereken bir diğer önemli bulgu ise Nylon/PFPE-2 filminin yüzey enerjisinin PTFE'nin yüzey enerjisinden yalnızca %2 daha yüksek olmasıdır (PTFE: 18,5 mN/m). Bu durum, PFPE-2'nin düşük yüzey enerjisi sağlayarak üstün su ve yağ iticilik özellikleri sergilediğini göstermektedir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, perfloropolieter (PFPE) temelli polyesterler, farklı uç grupları ($-\text{OH}/\text{C}_4\text{F}_9\text{--PFPE}$ ve $\text{C}_4\text{F}_9\text{--PFPE}/\text{C}_4\text{F}_9\text{--PFPE}$) içerecek şekilde polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve Naylon 6 filmlerinde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen bulgular, PFPE katkılarının yalnızca PET gibi benzer yapılı polimerlerle değil, Naylon 6 gibi kimyasal yapısı farklı sistemlerle de anlamlı etkileşimler kurabildiğini göstermiştir. Ayrıca, Naylon yüzeyinde düşük yüzey enerjili PFPE segmentlerinin zenginleşmesiyle, filmlerin ıslanabilirlik özellikleri belirgin biçimde değiştiği gözlemlenmiştir. Naylon/PFPE filmlerinin ıslanabilirlik özelliklerinin (i) PFPE polyesterlerin uç grup kimyasına ve (ii) ısıtılma işlemiyle yüzeydeki moleküler düzenlemeye bağlı olduğu belirlenmiştir. Özellikle, her iki uç $\text{C}_4\text{F}_9\text{--PFPE}$ grubu ile sonlandırılmış olan PFPE-2 polyesteri, en üstün su ve yağ iticilik performansını sergilemiştir. Dikkat çekici bir şekilde, PFPE-2'nin Naylon matrisine ağırlıkça sadece %17 gibi görece düşük bir oranda eklenmesiyle, referans malzeme olan politetrafloroetilen ile rekabet edebilecek düzeyde yağ itici özelliği ve düşük yüzey enerjisi elde edilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma çevreye zararlı uzun zincirli perfloroalkil bileşikler yerine sürdürülebilir ve toksik olmayan PFPE temelli malzemelerin, farklı termoplastik sistemlerde yüzey fonksiyonelliğini artırmak amacıyla etkili bir şekilde konumlandırılabilirliğini ortaya koymaktadır. Bu yaklaşım, PFPE katkılarının farklı polimer sistemleriyle uyumuna dair geniş bir uygulama alanı işaret ederken, gelecekte çok işlevli (ör. kir tutmaz, düşük sürtünmeli, kimyasal dayanımlı) yüzeylerin rasyonel tasarımına yönelik yeni tasarım ilkeleri geliştirilmesine de zemin hazırlamaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

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

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

ARAŞTIRMA ve YAYIN ETİĞİ BEYANI (STATEMENT OF PUBLICATION ETHICS)

Çalışmanın tüm süreçlerinin araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu, etik kurallara ve bilimsel atıf gösterme ilkelerine uyduğunu beyan ederim.

YAZAR KATKISI (AUTHOR STATEMENT)

Makaleye ait bütün çalışmalar Tuğba DEMİR ÇALIŞKAN tarafından yapılmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Bongiovanni, R., Nettis, E., Vitale, A. (2020). Chapter 8 - Fluoropolymers for oil/water membrane separation. In Opportunities for Fluoropolymers, Ameduri, B., Fomin, S., Eds. Elsevier (pp 209-246).
- [2] Wang, Y., You, C., Kowall, C., Li, L.. (2018). A Nanometer-Thick, Mechanically Robust, and Easy-to-Fabricate Simultaneously Oleophobic/Hydrophilic Polymer Coating for Oil–Water Separation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57 (45), 15395-15399.
- [3] Vilčnik, A., Jerman, I., Šurca Vuk, A., Koželj, M., Orel, B., Tomšič, B., Simončič, B., Kovač, J. (2009). Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol–Gel Coatings for Cotton Fabrics. Langmuir, 25 (10), 5869-5880.
- [4] Xiong, D., Liu, G., Duncan, E. J. S. (2012). Diblock-Copolymer-Coated Water- and Oil-Repellent Cotton Fabrics. Langmuir, 28 (17), 6911-6918.
- [5] Li, X., Li, Y., Guan, T., Xu, F., Sun, J.(2018). Durable, Highly Electrically Conductive Cotton Fabrics with Healable Superamphiphobicity. ACS Applied Materials & Interfaces, 10 (14), 12042-12050.

- [6] Erbil, H. Y. (2020). Industrial applications of superhydrophobic coatings: Challenges and prospects. *Haceteppe Journal of Biology and Chemistry*, 48 (5), 447-457.
- [7] Falde, E. J., Yohe, S. T., Colson, Y. L., Grinstaff, M. W. (2016) Superhydrophobic materials for biomedical applications. *Biomaterials*, 104, 87-103.
- [8] Lv, J., Cheng, Y. (2021). Fluoropolymers in biomedical applications: state-of-the-art and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 50 (9), 5435-5467.
- [9] Collins, C. M., Safiuddin, M. (2022) Lotus-Leaf-Inspired Biomimetic Coatings: Different Types, Key Properties, and Applications in Infrastructures. *Infrastructures*, 7 (4), 46.
- [10] Han, Z., Fu, J., Wang, Z., Wang, Y., Li, B., Mu, Z., Zhang, J., Niu, S. (2017) Long-term durability of superhydrophobic properties of butterfly wing scales after continuous contact with water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 518, 139-144.
- [11] An, B., Xu, M., Sun, W., Ma, C., Luo, S., Li, J., Liu, S., Li, W. (2024). Butterfly wing-inspired superhydrophobic photonic cellulose nanocrystal films for vapor sensors and asymmetric actuators. *Carbohydrate Polymers*, 345, 122595.
- [12] Liu, K., Du, J., Wu, J., Jiang, L. (2012). Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials. *Nanoscale*, 4 (3), 768-772.
- [13] Toselli, M., Messori, M., Bongiovanni, R., Malucelli, G., Priola, A., Pilati, F., Tonelli, C. (2001). Poly(ϵ -caprolactone)-poly(fluoroalkylene oxide)-poly(ϵ -caprolactone) blockcopolymers. 2. Thermal and surface properties. *Polymer*, 42 (5), 1771-1779.
- [14] Hare, E. F., Shafrin, E. G., Zisman, W. A. (1954) Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids. *The Journal of Physical Chemistry*, 58 (3), 236-239.
- [15] Kazaryan, P. S., Tyutyunov, A. A., Kondratenko, M. S., Elmanovich, I. V., Stakhanov, A. I., Zefirov, V. V., Gallyamov, M. O., Blagodatskikh, I. V., Khokhlov, A. R. (2019) Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 149, 34-41
- [16] Lv, J., Kong, X., Zhu, C., Zhang, J., Feng, J. (2020). Robust, infrared-reflective, superhydrophobic and breathable coatings on polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105786.
- [17] Taibi, J., Rouif, S., Ameduri, B., Sonnier, R., Otazaghine, B., (2023). Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties. *Polymer*, 281, 126132.
- [18] Xia, W., Zhang, Z. (2018). PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials. *IET Nanodielectrics*, 1 (1), 17-31.
- [19] Adarraga, O., Vaquero, C., Bilbao, L., Maudes, J., Pérez-Márquez, A., Villaverde, H., Bustero, I., Santamaría, I., Pervier, M.-L. (2023). Anti-icing solutions combining printed electronics and nanotexturing of Al alloys. *Materials Today: Proceedings*, 93, 24-30.
- [20] Park, S., Jung, S., Heo, J., Hong, J. (2019). Facile synthesis of polysilsesquioxane toward durable superhydrophilic/superhydrophobic coatings for medical devices. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 97-104.
- [21] Usman, A., Zhang, C., Zhao, J., Peng, H., Kurniawan, N. D., Fu, C., Hill, D. J. T., Whittaker, A. K. (2021). Tuning the thermoresponsive properties of PEG-based fluorinated polymers and stimuli responsive drug release for switchable ^{19}F magnetic resonance imaging. *Polymer Chemistry*, 12 (38), 5438-5448.
- [22] Ning, W., Yang, Y., Zhang, D., Pan, R. (2021). Surface modification of sodium bicarbonate ultrafine powder extinguishing agent by environmental friendly fluorinated acrylate copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 187, 109558.
- [23] Liang, H., Zhang, Z., Liu, Y., Ye, M., Hu, C., Huang, Y. (2023). Self-healable and transparent PDMS-g-poly(fluorinated acrylate) coating with ultra-low ice adhesion strength for anti-icing applications. *Chemical Communications*, 59 (22), 3293-3296.

- [24] Liu, Y., Gao, S., Liu, J., Zhang, Q. (2023). Biomimetic slippery liquid-infused porous surfaces fabricated by porous fluorinated polyurethane films for anti-icing property. *Progress in Organic Coatings*, 179, 107524.
- [25] Kim, B., Lee, J., Lee, E., Jeong, K., Seo, J.-H. (2024). One-pot coatable fluorinated polyurethane resin solution for robust superhydrophobic anti-fouling surface. *Progress in Organic Coatings*, 187, 108097.
- [26] Nan, A., Radu, T., Filip, X., Kacsó, I., Hădăde, N. D., Nekvapil, F., Miclăuș, M. (2023). Efficient chemical synthesis of new thermoplastic fluorinated aromatic polyester. *Polymer*, 283, 126261.
- [27] Mei, G., Lei, S., Li, Q., Xu, J., Huo, M. (2024). Preparation of fluorinated polyesters by reversible addition–fragmentation chain transfer step-growth polymerization. *Polymer Chemistry*, 15 (12), 1234-1243.
- [28] Lee, Y., Cha, S. H., Kim, Y.-W., Choi, D., Sun, J.-Y. (2018). Transparent and attachable ionic communicators based on self-cleanable triboelectric nanogenerators. *Nature Communications*, 9 (1), 1804.
- [29] Askin, S., Kizil, S., Bulbul Sonmez, H. (2021). Creating of highly hydrophobic sorbent with fluoroalkyl silane cross-linker for efficient oil-water separation. *Reactive and Functional Polymers*, 167, 105002.
- [30] Basak, S., Barma, S., Majumdar, S., Ghosh, S. (2022). Role of silane grafting in the development of a superhydrophobic clay-alumina composite membrane for separation of water in oil emulsion. *Ceramics International*, 48 (18), 26638-26650.
- [31] Ajeya, K. V., Dhanabalan, K., Thong, P. T., Kim, S.-C., Park, S.-C., Son, W.-K., Jung, H.-Y. (2024). Short-side-chain perfluorosulfonic acid incorporated with functionalized silane-based hybrid membrane for the application of energy devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 432-440.
- [32] Ellis, D. A., Mabury, S. A., Martin, J. W., Muir, D. C. (2001). Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 412 (6844), 321.
- [33] Spyrikis, F.ve Dragani, T. A. (2023) The EU's Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Ban: A Case of Policy over Science. *Toxics*, 11 (9).
- [34] Dichiarante, V., Martinez Espinoza, M. I., Gazzera, L., Vuckovac, M., Latikka, M., Cavallo, G., Raffaini, G., Oropesa-Nuñez, R., Canale, C., Dante, S., Marras, S., Carzino, R., Prato, M., Ras, R. H. A., Metrangolo, P. (2018). A Short-Chain Multibranched Perfluoroalkyl Thiol for More Sustainable Hydrophobic Coatings. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (8), 9734-9743.
- [35] Qiu, X., Li, J., Wang, J., Yang, X., Li, Y., Qi, D. (2022). A robust superhydrophobic and oleophobic coating with short chain perfluoroalkyl group and flower-shaped SiO₂ nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 447, 128810.
- [36] Divandari, M., Arcifa, A., Ayer, M. A., Letondor, C., Spencer, N. D. (2021). Applying an Oleophobic/Hydrophobic Fluorinated Polymer Monolayer Coating from Aqueous Solutions. *Langmuir*, 37 (14), 4387-4394.
- [37] Huang, L., Song, J., Lu, Y., Chen, F., Liu, X., Jin, Z., Zhao, D., Carmalt, C. J., Parkin, I. P. (2017). Superoleophobic surfaces on stainless steel substrates obtained by chemical bath deposition. *Micro & Nano Letters*, 12 (2), 76-81.
- [38] Land, M., de Wit, C. A., Bignert, A., Cousins, I. T., Herzke, D., Johansson, J. H., Martin, J. W. (2018). What is the effect of phasing out long-chain per- and polyfluoroalkyl substances on the concentrations of perfluoroalkyl acids and their precursors in the environment? A systematic review. *Environmental Evidence*, 7 (1), 4.
- [39] Dong, Q., Fu, Y., Wang, H., Bai, R., Bai, W. (2020). Synthesis and Characterization of High-Performance Polymers Based on Perfluoropolyalkyl Ethers Using an Environmentally Friendly Solvent. *Langmuir*, 36 (42), 12513-12520.
- [40] Bonneaud, C., Howell, J., Bongiovanni, R., Joly-Duhamel, C., Friesen, C. M. (2021). Diversity of Synthetic Approaches to Functionalized Perfluoropolyalkylether Polymers. *Macromolecules*, 54 (2), 521-550.

- [41] Messori, M., Fabbri, P., Pilati, F., Tonelli, C., Toselli, M. (2011). Perfluoropolyether-based organic–inorganic coatings. *Progress in Organic Coating*, 72 (3), 461-468.
- [42] Wei, L., Demir, T., Grant, A., Tsukruk, V., Brown, P. J., Luzinov, I. (2018). Attainment of Water and Oil Repellency for Engineering Thermoplastics without Long-Chain Perfluoroalkyls: Perfluoropolyether-Based Triblock Polyester Additives. *Langmuir*, 34 (43), 12934-12946.
- [43] Trusiano, G., Rizzello, M., Vitale, A., Burgess, J., Friesen, C. M., Joly-Duhamel, C., Bongiovanni, R. (2019). Modification of photocurable epoxides by new perfluoropolyalkylether alcohols for obtaining self-cleaning coatings. *Progress in Organic Coatings*, 132, 257-263.
- [44] Demir Caliskan, T., Wei, L., Luzinov, I. (2021). Perfluoropolyether-based oleophobic additives: Influence of molecular weight distribution on wettability of polyethylene terephthalate films. *Journal of Fluorine Chemistry*, 244, 109747.
- [45] Wei, L., Wanless, T., Foulger, S. H., Gnilitzkyi, I., and Luzinov, I. (2025). Modulation of Polyether Ether Ketone (PEEK) Surfaces via High-Speed Femtosecond Laser Treatment and Perfluoropolyether-Based Polyurethane Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*
- [46] Demir, T., Wei, L., Nitta, N., Yushin, G., Brown, P. J. and Luzinov, I. (2017). Toward a Long-Chain Perfluoroalkyl Replacement: Water and Oil Repellency of Polyethylene Terephthalate (PET) Films Modified with Perfluoropolyether-Based Polyesters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (28), 24318–24330.
- [47] Caliskan, T.D., Luzinov, I. (2020). Effect of number of –CF₃ groups in tails of polyester on surface wettability of coatings: synthesis and characterization of PFPE based polyesters with three - CF₃ groups in tails. *J Polym Res*, 27 (128).
- [48] Caliskan, T.D. (2025). Impact of Fluorinated Segment Chemistry on Film Wettability: Comparative Study of Short-Chain Perfluoroalkyl and Perfluoropolyether Structures. *Polym Eng Sci*.
- [49] Ellison, A. H. ve Zisman, W. A. (1954). Wettability Studies on Nylon, Polyethylene Terephthalate and Polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry*, 58 (6), 503-506.
- [50] Dong, L., Shi, M., Xu, S., Sun, Q., Pan, G., Yao, L., Zhu, C. (2020). Surface construction of fluorinated TiO₂ nanotube networks to develop UV-resistant superhydrophobic aramid fabric. *RSC Advances*, 10 (38), 22578-22585.
- [51] Yan, Z., Liu, Y., Wang, W., Wang, D. (2022). Functionalized Nylon 6 Fabric as an Efficient and Recyclable Catalyst for Knoevenagel Condensation. *ACS Omega*, 7 (37), 33186-33191.
- [52] Manouras, E., Ioannou, D., Zeniou, A., Sapalidis, A., Gogolides, E. (2024). Superhydrophobic and oleophobic Nylon, PES and PVDF membranes using plasma nanotexturing: Empowering membrane distillation and contributing to PFAS free hydrophobic membranes. *Micro and Nano Engineering*, 24, 100269.
- [53] Arooj, N., Mumtaz, M., Rehman, A., Ahmad, I., Khan, S., Shah, A., ul Hassan, M., Raffi, M. (2023). Optimizing electromagnetic interference shielding of carbon nanofibers reinforced Nylon 6, 6 nanocomposite films in terahertz range. *Journal of Applied Polymer Science*, 140 (18), 53790.
- [54] Papadopoulou, E. L., Pignatelli, F., Marras, S., Marini, L., Davis, A., Athanassiou, A., Bayer, I. S. (2016). Nylon 6,6/graphene nanoplatelet composite films obtained from a new solvent. *RSC Advances*, 6 (8), 6823-6831.
- [55] Lee, H. J., Owens, J. R. (2010). Design of superhydrophobic ultraoleophobic NyCo. *Journal of Materials Science*, 45 (12), 3247-3253.
- [56] McLaren, R. L., da Costa, R. C., Booth, A. C., Morgan, D. J., Laycock, C. J., Warwick, M. E. A., Owen, G. R. (2023). Oleophobic coated composite materials based on multi-layer graphitic scaffolding: applications within aircraft propellant tanks and oil-spill clean-up. *Molecular Systems Design & Engineering*, 8 (4), 473-487.
- [57] Hayn, R. A., Owens, J. R., Boyer, S. A., McDonald, R. S., Lee, H. J. (2011). Preparation of highly hydrophobic and oleophobic textile surfaces using microwave-promoted silane coupling. *Journal of Materials Science*, 46 (8), 2503-2509.

- [58] Mohseni, M., Lahiri, S. K., Nadaraja, A. V., Sundararaj, U., Golovin, K. (2023). Durable and comfortable superoleophobic fabrics utilizing ultra-short-chain fluorinated surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144726.
- [59] Fabbri, P., Messori, M., Pilati, F., Taurino, R., Tonelli, C., Toselli, M. (2007). Hydrophobic and oleophobic coatings based on perfluoropolyether/silica hybrids by the sol-gel method. *Advances in Polymer Technology*, 26 (3), 182-190.
- [60] Odian, G., Step Polymerization. In *Principles of Polymerization*, 2004; pp 39-197.
- [61] Tomita, K., ve Ida, H. (1975). Studies on the formation of poly(ethylene terephthalate): 3. Catalytic activity of metal compounds in transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol. *Polymer*, 16 (3), 185-190.
- [62] Painter, P. C. ve Coleman, M. M. (2009). *Essentials of Polymer Science and Engineering*. DEStech Publications, Incorporated.
- [63] Wu, J., Zhou, X., Harris, F. W. (2014). Bis(perfluoro-2-n-propoxyethyl)diacyl peroxide initiated homopolymerization of vinylidene fluoride (VDF) and copolymerization with perfluoro-n-propylvinylether (PPVE). *Polymer*, 55 (16), 3557-3563.
- [64] Turri, S., Barchiesi, E., Levi, M. (1995). NMR of perfluoropolyether diols and their acetal copolymers. *Macromolecules*, 28 (21), 7271-7275.
- [65] Karis, T. E., Marchon, B., Hopper, D. A., Siemens, R. L. (2002). Perfluoropolyether characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. *Journal of Fluorine Chemistry*, 118 (1), 81-94.
- [66] Pilati, F., Bonora, V., Manaresi, P., Munari, A., Toselli, M., Re, A., De Giorgi, M. (1989). Preparation of poly(ethylene terephthalate) in the presence of a telechelic perfluoropolyether. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27 (3), 951-962.
- [67] Karayannidis, G. P., Sideridou, I. D., Zamboulis, D. N., Bikiaris, D. N., Sakalis, A. J. (2000). Thermal behavior and tensile properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (1), 200-207.
- [68] Zhu, L., Li, J., Li, H., Liu, B., Chen, J., Jiang, S. (2023). Effects of end groups and entanglements on crystallization and melting behaviors of poly(ϵ -caprolactone)
- [69] Owens, D. K. ve Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (8), 1741-1747



© Author(s) 2025. This work is distributed under <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>