

## Nanoteknoloji Uygulamaları İle Tekstil Yüzeylerinde Değiştirilebilen İslanabilirlik

Mehmet Sabri ERSOY

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, Kahramanmaraş, Türkiye

**ÖZET:** Bir tekstil yüzeyinin ıslanabilirliği esas olarak yüzeyin kimyasal yapısı ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değişmektedir. Bilim dünyası doğada kendini temizleyebilme özelliğine sahip nilüfer yaprağı gibi nanopürüzlü yüzeylerin biyobenzenim tekniği ile benzerini üretmeyi esas alan yöntemler ve malzemeler geliştirmektedir. Bu çalışmada, tekstil yüzeylerinin ıslanabilirliği, ıslanma teorisi ve ortam şartlarına bağlı olarak ıslanabilirliği değişen yüzeyler ele alınmıştır. Bu yüzeylerin; sıcaklık, pH, ışık veya elektrik alan etkisi altında yüzey kimyası ve konformasyonunun değişimi incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Temas açısı, süper hidrofobluk, biyobenzenim, uyarı-cevap esaslı ıslanabilirlik

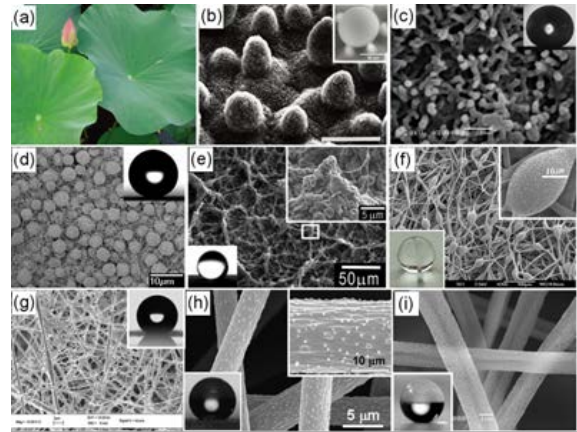
### Switchable Wettability On Textile Surfaces Using Nanotechnology Applications

**ABSTRACT:** Wettability of a textile surface basically depends on chemical structure and roughness of surface. Science world has developed new methods and materials using biomimetics to obtain nanorough surfaces like lotus leafs which have self-cleaning feature. In this study, wettability of textile surfaces, theory of wettability and production of nano surfaces having stimuli-responsive wettability were discussed. Alteration of surface chemistry and conformation under the effects of temperature, pH, light or electrical field were examined.

**Key words:** Contact angle, superhydrophobicity, biomimetic, stimuli-responsive wettability

## 1. GİRİŞ

Bir sıvı damlacık, katı bir yüzey üzerine konulduğunda; sıvının yüzey gerilimi, yoğunluğu ve akışkanlığı, yüzey özelliklerine ve sıvının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [1]. Katı bir yüzeyin ıslanabilirliğini belirleyen iki önemli yüzey özelliği; yüzeyin kimyasal yapısı ve yüzey pürüzlülüğüdür [2-4]. İslanabilirlik, su ile temas açısı (WCA) ölçümü ile belirlenmektedir [5]. Su ile temas açısı  $90^\circ$ 'nin altında olan yüzeyler hidrofıl,  $90^\circ$ 'nin üzerinde olan yüzeyler ise hidrofob olarak tanımlanır [4]. Su ile temas açısı  $10^\circ$ 'den düşük olan yüzeyler süper hidrofıl,  $150^\circ$  veya üzerinde olduğu yüzeyler ise süper hidrofob yüzeyler olarak bilinmektedir [2,4,6]. Eğimli yüzeyde damlacığın ön ile arka bölümünde oluşan temas açılarının farkı olarak ifade edilen, temas açısı histerezisi de süper hidrofob yüzeylerde  $10^\circ$ 'den düşüktür [7,8]. Süper hidrofob yüzeylerin fark edilmesi 1907 yılına dayanmaktadır. İs, arsenik trioksit ve kibrit otu tozu kaplı yüzeylerin su ile temas açısının,  $180^\circ$  civarında olduğu Ollivier tarafından fark edilmiştir [9]. Gerek tekstil endüstrisi gerek diğer endüstrilerde süper hidrofob yüzeylerin araştırılması, esas olarak nilüfer çiçeği yaprağında keşfedilen "lotus etkisi" ile son 20 yılda hız kazanmıştır [6].



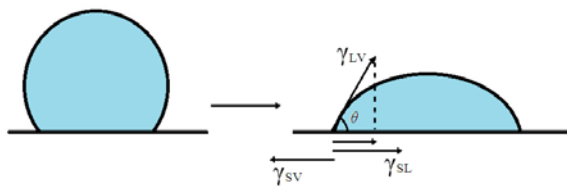
**Şekil 1.** Nilüfer çiçeği yaprağından esinlenerek oluşturulan süper hidrofob yüzeyler. (a, b ve c) nilüfer yaprağı, (d-i) elektro çekim veya elektro sprey yöntemiyle oluşturulmuş süper hidrofob yüzeyler [6].

Onda ve arkadaşları yapay olarak süper hidrofob yüzeylerin oluşturulabileceğini keşfetmişlerdir [5]. Konvansiyonel tekstil yüzeylerinin su iticiliği, düşük yüzey enerjili malzemeler (florin veya silikon esaslı) uygulayarak [3,4,10], ve/veya yüzey pürüzlülüğünü artırarak geliştirilebilir. Düşük enerjili  $-CF_3$  gibi apolar

malzemeler uygulanarak elde edilen yüzeylerde, su ile temas açısı  $120^\circ$ 'yi geçmemektedir [4]. Bu nedenle, süperhidrofob yüzey elde etmede, mikro ve nano seviyede pürüzlülük oluşturulabilen yöntemler benimsenmiştir. Bunlar; elektroçekim yöntemi (Şekil 1), zıt yüklü parçacıkların yüzeyde toplanma esasına dayalı katman-katman oluşturma yöntemi (LBL), inorganik esaslı liflerin yüzey modifikasyonu, sol-jel yöntemi, elektrokimyasal depolama ve plazma aşındırma olarak sıralanabilir [6,11-16]. Yüzey ıslanabilirliği; endüstriyel, tarımsal ve günlük yaşam uygulamalarında oldukça önemlidir [6]. Örneğin, buz oluşumu; uçakların verimliliğini, otoyol ve enerji nakil hatlarının bakımını ve inşaat yapımını olumsuz etkilemektedir [17]. Süper hidrofob yüzeyler; binalarda, taşımacılıkta, kimya, tekstil ve gıda endüstrilerinde yaygın uygulama alanı bulmaktadır [18]. Kendiliğinden temizlenebilen pencereler, binaların ve gemilerin yüzey boya, güneş panelleri, çürümeyi önleyici boyalar, sıvı akışındaki sürtünmeyi azaltmak için mikro/nano kanallar bunlara örnek olarak verilebilir [8].

## 2. ISLANMANIN TEORİSİ

Sıvı ve katıların yüzeyindeki atom veya moleküller, iç kısımlardakine kıyasla daha yoğun bağa ve buna bağlı olarak da daha yüksek enerjiye sahiptirler. Bu fazla enerji, yüzey gerilimi veya yüzey serbest enerjisi;  $\gamma$  ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) olarak ifade edilir [19,20]. Islanma mekanizması; Young eşitliğine göre (Eşitlik 1 ve 2); katı yüzey, sıvı ve hava arasındaki ara yüzeylerin serbest enerjisi ile açıklanmaktadır [20,21]. Bir sıvı damlasının katı yüzeye yayılması esnasında, sıvı-hava ara yüzeyi artmakta, katı-hava ara yüzeyi azalmaktadır. Buna bağlı olarak katı-sıvı ara yüzeyi de artmaktadır (Şekil 2).

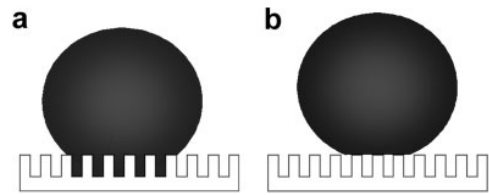


**Şekil 2.** Katı yüzey, sıvı ve hava arasındaki arayüzey serbest enerjileri dengesi.  $\gamma_{SV}$  ; katı – hava arasındaki serbest enerji,  $\gamma_{LV}$  ; sıvı – hava arasındaki serbest enerji,  $\gamma_{SL}$  ; katı – sıvı arasındaki serbest enerji,  $\theta$ , temas açısı.

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} = \gamma_{SV} \quad (1)$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

Young eşitliği; katı yüzeyin homojen, pürüzsüz ve reaktif olmayan bir yüzey olduğu varsayımıyla geliştirilmiştir. Tekstil yüzeyleri ise homojen olmayan, pürüzlü ve reaktif gruplar içerebilen yüzeylerdir. Yüzey pürüzlülüğünün ıslanmaya olan etkisinin açıklamak için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir [22-24]. Wenzel modeli ve Cassie Bextor modeli en çok benimsenen modellerdir [7,24]. Wenzel modelinin temel varsayımı; su damlasının yüzey üzerindeki pürüzler arasına nüfuz ettiğidir. Bu modele göre katı yüzey ile sıvı, homojen bir etkileşim halindedir. Cassie modeline göre ise su damlacığı, yüzey pürüzleri üzerinde askıda durmaktadır ve katı, sıvı ve havadan oluşan kompozit bir ara yüzey söz konusudur (Şekil 3) [20].



**Şekil 3.** Süper hidrofob yüzeylerde, pürüzlülüğünün ıslanmaya etkisi; (a) Wenzel modeli, (b) Cassie modeli [2].

Pürüzlülüğün ıslanmaya olan etkisini değerlendirebilmek için pürüzlülük faktörü ( $R_f$ ) tanımlanmıştır [22]. Pürüzlülük faktörü; belirlenen bir alandaki yüzey alanının ( $A_{SL}$ ), izdüşümü alanına ( $A_F$ ) oranı olarak ifade edilir (Eşitlik 3). Wenzel modeline göre temas açısı Eşitlik 4 ile hesaplanmaktadır.

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_F} \quad (3)$$

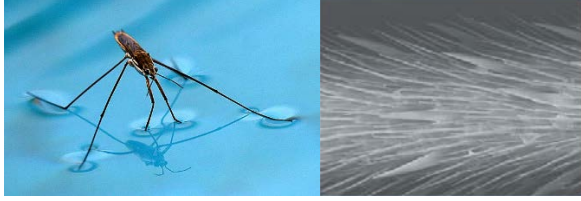
$$\cos\theta = R_f \cos\theta_0 \quad (4)$$

Eşitlik 4'te  $\theta$ ; pürüzlü yüzeyin temas açısı ve  $\theta_0$ ; pürüzsüz yüzeyin temas açısıdır. Eşitlik 4; pürüzlülüğün, hidrofob yüzeylerde temas açısını arttırdığını, hidrofil yüzeylerde ise temas açısını düşürdüğünü göstermektedir [20]. Cassie modeline göre mikro pürüzlülüğe sahip yüzeyler, yüzeyi oluşturan katı madde ve havadan oluşan heterojen bir yapı olarak düşünülür [25]. Pürüzlü yüzeyin su ile temas açısı ( $\theta$ ), Eşitlik 5 ile ifade edilmektedir [20,21].

$$\cos\theta = R_f f_{SL} \cos\theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (5)$$

Bu eşitlikte;  $f_{SL}$ ; yüzeydeki katı-sıvı temas alanının tüm yüzey alanına oranı ve  $\theta_0$ ; yüzeyin mikro veya nano yapı olmaksızın su ile temas açısıdır. Eşitlik 4 ve 5'ten de anlaşılacağı üzere mikro veya nano ölçekte pürüzlülüğe sahip hidrofob yüzeyler, su ile temas açısını

yüksek tutabilmektedir [25]. Nilüfer çiçeğinin yaprağının kendini temizleme özelliği veya bir su böceğinin suya batmadan durabilmesi nano ölçekteki bu yüzey pürüzlülüğü ile açıklanır (Şekil 4).



**Şekil 4.** (a) Su böceğinin bacaklarının su itici özellikteki yüzeyi sayesinde su üzerinde duruşu [26], (b) böceğin oryante haldeki birçok mikro boyuttaki ayakçiktan oluşan bacağına ait SEM görüntüsü [25]

### 3. TEKSTİL YÜZEYLERİNDE DEĞİŞTİRİLEBİLEN ISLANABİLİRLİK

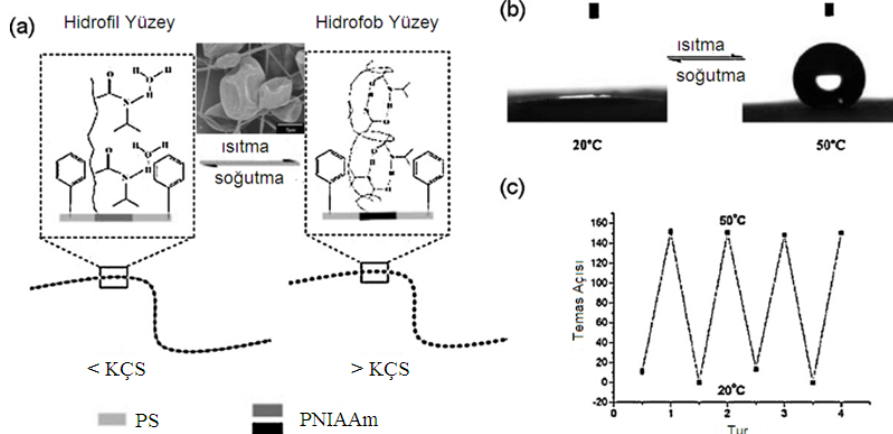
Tekstil yüzeylerinde kalıcı hidrofolluk veya hidrofobluk elde edebilmenin yanı sıra değişen hidrofollüğe sahip fonksiyonel akıllı tekstil yüzeyleri de elde edilebilmektedir [27]. Uyarı-cevap esaslı bu akıllı tekstillerin özellikle biyolojik ve endüstriyel uygulama potansiyelleri son zamanlarda oldukça yaygın olarak araştırılmaktadır [16, 28]. Bu yüzeyler için 2 önemli unsur; kimyasal bileşim ve yüzey konformasyonudur [4]. Yüzeyin kimyasal bileşimi ve/veya konformasyonunun değişimini esas alarak yüzeyin süper hidrofob ile süper hidrofoll arasında değişen ıslanabilirliğini sağlayan uyarı-cevap esaslı çalışan bu yüzeylerin; mekanik gerilme, ışık, elektrik alan, ısıl etki ve solvent esaslı uyarılarla yüzey özellikleri değişebilmektedir [6,16,27,29-31]. Bu teknoloji ile elde edilen akıllı tekstiller, kontrol edilebilir ilaç salımı, biyolojik esaslı sensörler, ısıya duyarlı filtreler, kendi kendini temizleyebilen yüzeyler,

ayarlanabilir optik lensler ve mikro akışkanlı cihazlar gibi kullanım alanları bulmuştur [4,16,27,32].

#### 3.1. Sıcaklığa Bağlı Olarak Değişen İslanabilirlik

Sıcaklığa bağlı olarak değiştirilebilen ıslanabilirlik, esas olarak şekil hafızalı polimerlerden yola çıkılarak geliştirilmiştir [33]. Sıcaklığa bağlı olarak ıslanabilirliğin değiştiği yüzeyler, ısıya duyarlı bileşenler uygulanarak elde edilmektedir. Bu bileşenler, N-izopropil akrilamid, N,N-dietil akrilamid, metil vinileter ve N-vinil kaprolaktam esaslı monomerlerden oluşmaktadır [34]. Bu yüzeylere ısı uygulandığında, yüzeyin kimyasal yapısı ve pürüzlülüğü değişmekte ve ıslanabilirlik de buna bağlı olarak değişmektedir. Poli N-izopropilakrilamid (PNIPAAm) polimeri, en çok bilinen uyarı-cevap esaslı malzemelerden biridir.

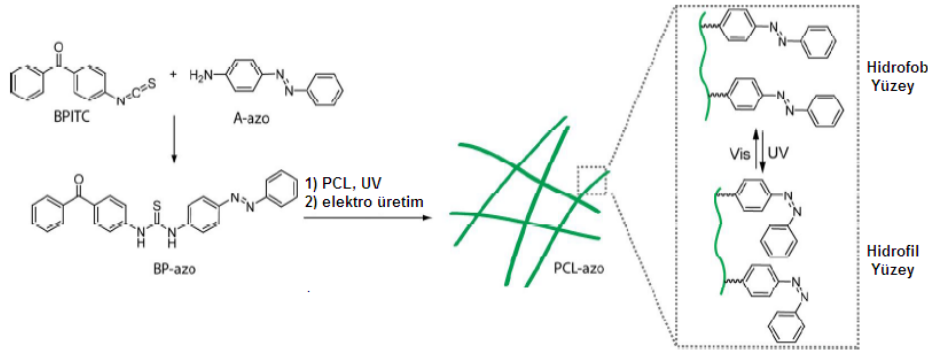
32-33 °C kritik çözelti sıcaklığının (KÇS) altındaki sıcaklıklarda PNIPAAm molekül zinciri yapısındaki hidrofoll C=O ve N=H grupları su molekülleriyle hidrojenn bağı yaparlar. Sıcaklık KÇS'nin üzerine çıktığında ise PNIPAAm moleküller arasında hidrojenn bağı kurarak çözelti içerisinde katılaşıp ve hidrofob hale gelir (Şekil 5) [6]. Bu geçiş zaman alıcı olduğundan yüzey ıslanabilirliğinin değişimini hızlandırmak için Byun ve arkadaşları, altın film tabakası üzerinde PNIPAAm sentezlemişler ve ışık etkisiyle sıcaklık değişimini hızlandırarak foto-termal esaslı değişebilen yüzey geliştirmişlerdir [32]. Fu ve arkadaşları, nano boşluklu alüminyum oksit üzerinde PNIPAAm sentezlemişler ve süperhidrofob yüzey elde ettiklerini açıklamışlardır [35]. Gu ve arkadaşları elektro üretim ile elde ettikleri Polistiren (PS) ve Poli N-izopropilakrilamid (PNIPAAm) esaslı yüzeylerin ilaç salımında da kullanılabileceğini belirtmişlerdir [16].



**Şekil 5.** Polistiren (PS) ve Poli N-izopropilakrilamid (PNIPAAm) esaslı, ısı ile uyarıldığında ıslanabilirliği değişen nanokompozit yüzey [16].

### 3.2. Işığa Bağlı Olarak Değişen İslanabilirlik

Işık, değişebilen ıslanabilirlik elde edilmek istenilen yüzeylerde en önemli uyarıcılardan biridir. TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi inorganik yarı-iletken oksitler ve azobenzen, spiropiran gibi organik gruplar ışığa tepki verebilen malzemelerdir [4,30,36]. Bu malzemeler foto izomerizasyona bağlı olarak uygulandıkları yüzeylerin ıslanabilirliğini değiştirebilmektedirler [30]. Bu malzemelerden, nanoteknoloji üretim metotları kullanılarak nano veya mikro pürüzlü yüzey elde edildiğinde, ışığa duyarlı olarak süper hidrofİL ile süper hidrofobluk arasında değişebilen ıslanabilirliğe sahip yüzeyler oluşturulabilmektedir. Li ve arkadaşları, paslanmaz çelik meş üzerine kimyasal buhar depolama ile ZnO nanorod oluşturmuş ve UV ışığa duyarlı yapılar elde etmişlerdir.



Şekil 6. Azobenzen modifiye polikaprolakton (PCL) nanolifleri kullanılarak ışığa duyarlı olarak ıslanabilirliği değişen nanokompozit yüzey [30].

Sıcaklığa veya ışığa duyarlılığın yanı sıra, sıcaklık-pH ve sıcaklık-ışık çift yönlü duyarlılığa sahip yüzeyler elde edilebilmektedir. Bunun için yüzeylerde çok yönlü fonksiyonel gruplar oluşturulmalıdır [29,38]. Örneğin pH duyarlılığı olan akrilik asitin (AAc), N-izopropilakrilamid'e (NIPAAm) ilavesi ile sıcaklık-pH çift yönlü duyarlılığa sahip ince filmler oluşturulabilmektedir. Bu filmler; ortam pH'ı sabit iken düşük sıcaklıklarda hidrofİL, yüksek sıcaklıklarda hidrofob, ortam sıcaklığı sabit olduğunda ise düşük pH değerinde hidrofob, yüksek pH değerinde hidrofİL yapı sergilerler [4].

### 3.3. Elektrik Alan Değişimine Bağlı Olarak Değişen İslanabilirlik

Elektrik alanın yüzey kimyasını veya morfolojisini değiştirebilen bir etki olarak kullanılmasının avantajı, uygulanan alanın birkaç saniye ya da daha kısa bir sürede etkisini gösterebilmesidir [4]. Lahann ve arkadaşları, altın tabaka üzerinde sıralı bir tabakalı yüzey oluşturabilen ve hidrofob zincirin sonunda hidrofİL

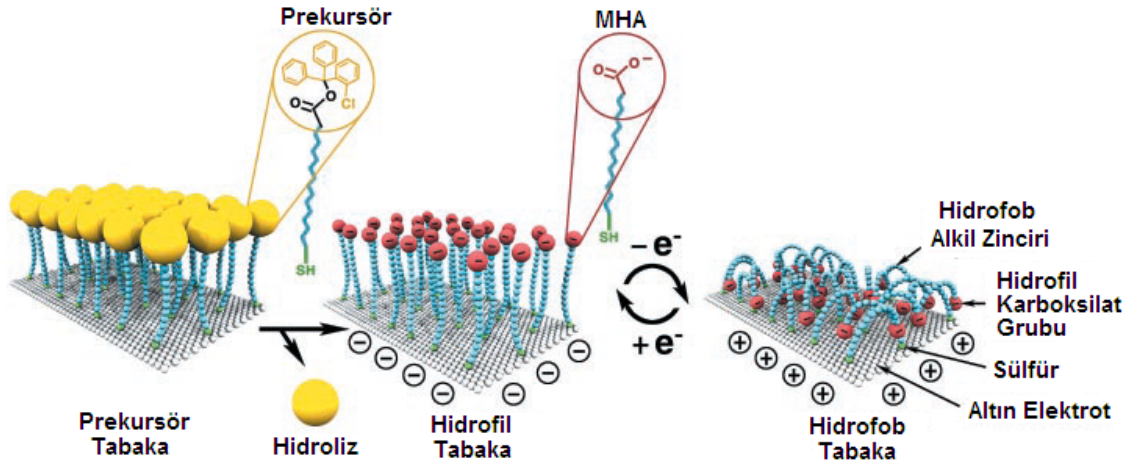
UV ışığa maruz bırakılan yüzeyin temas açısının 160°'den 0°'ye düştüğü gözlenmiştir. Tekrarlı UV ışığa maruz bırakıldığında, yapının değişebilir yüzey ıslanma özelliğini koruduğu belirtilmiştir [37].

Azobenzen kromofor grupları; aktüatör, sensör, mikromakina ve yapay kaslar gibi akıllı malzemelerin üretiminde, foto mekanik yumuşak malzeme eldesi için 3D polimerik fırçaların oluşturulmasında ve veri depolama amaçlı nano malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Azobenzen grupları UV ışımına maruz kaldığında; cis-trans izomerizasyonuna bağlı olarak, dipol momenti ve serbest yüzey enerjisi değişmektedir [30,33]. Gün ışığında trans izomerinde olan yüzey; düşük dipol momentine ve düşük serbest yüzey enerjisine sahiptir. Buna bağlı olarak da yüksek temas açısı elde edilir. Cis izomerinde ise hidrofİL bir yüzey oluşturmaktadır (Şekil 6) [4].

karboksilat grubu içeren hegzadekanoik asit (MHA) kullanarak elektrik alana duyarlı ıslanabilirliği değişen yüzey geliştirmişlerdir [39]. Elde edilen yüzeyde MAH moleküllerinin tamamı trans konformasyona sahipken, elektrik alan uygulandığında negatif yüklü karboksilat grubu bir elektrik alan kuvveti altında altın yüzeye doğru hareket etmekte ve yüzey konformasyonu değişmektedir (Şekil 7)

Elektrik alana etkisiyle değişebilen ıslanabilirlik için Verplanck ve ekibi silikon nanotellerden oluşan heterojen bir yüzey üzerine plazma tekniği ile floropolimer (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) kaplayarak bir yüzey geliştirmişlerdir [19]. Elde edilen yüzeyin yağ damlası ile temas açısı 160° olarak belirlenmiştir. 150 Volt gerilim uygulandığında temas açısının düştüğü, temas açısı 137°'ye ulaşmaya kadar gerilim kaldırıldığında yağ damlasının eski halini aldığı belirlenmiştir.



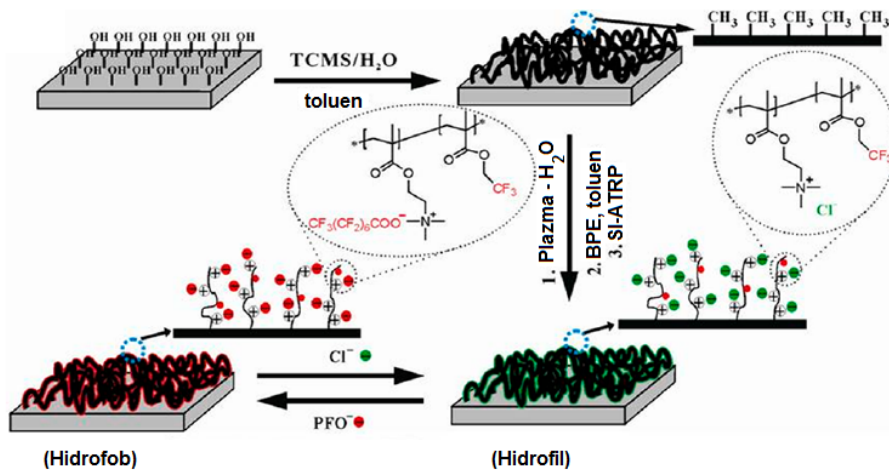


Şekil 7. Elektrik alan ile değişebilen moleküler konformasyona bağlı olarak yüzey ıslanabilirliğinin değişimi. [39]

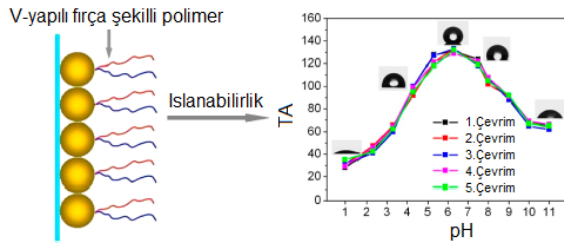
### 3.4. pH veya İyon Dengesine Bağlı Olarak Değişen İslanabilirlik

Amin ve karboksil grupları gibi asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren polimerler, pH'a duyarlı olarak ıslanabilirliğin değiştirilebildiği uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Çünkü, bu polimerlerin morfolojisi ve/veya yükleri ortam pH'ından oldukça etkilenmektedirler. Örneğin karboksil grubu ( $-COOH$ ) düşük pH'ta hidrofob özellik gösterirken, yüksek pH'ta karboksilat anyonuna ( $-COO^-$ ) dönüşerek nispeten daha hidrofil bir yapı oluşturmaktadır [4].

Hua ve arkadaşları cam yüzeylerin saydamlığını önemli ölçüde koruyabilen, aynı zamanda  $Cl^-$  ve  $PFO^-$  iyonları varlığına duyarlı olarak değişken ıslanabilirlik gösterebilen bir yöntem geliştirmişlerdir. Şekil 8'de görüldüğü üzere yüzey; toluen varlığında triklorometil silan (TCMS) ile muamele edilerek yüzey üzerinde 30-50 nm çapında ve birkaç mikrometre uzunluğunda silikon nanolifler oluşturulmuş, ardından plazma uygulaması ile hidroksil grupları oluşturularak yüzey aktive edilmiştir. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile poli(METAC-co-TMA) ile modifiye edilerek iyon varlığına duyarlı nanolif yapıda bir yüzey elde edilmiştir [31].



Şekil 8. Cam yüzey üzerinde belirli iyonların varlığına duyarlı olarak ıslanabilirliğinin değişimi [31].



**Şekil 9.** pH duyarlılığı olan V-yapıda fırça şekilli polimer kaplı yüzeyin pH – temas açısı ilişkisi [40].

Sun ve arkadaşları SiO<sub>2</sub> film üzerinde, tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi yöntemi (RAFT) ile V-yapıda fırça şekilli polimerler sentezlemişler, elde edilen akıllı tekstil yüzeyinin yüksek hassasiyette artan ve azalan pH duyarlılığına sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 9) [40].

#### 4. SONUÇ

Günümüzün ileri teknolojisi ve değişen ihtiyaçlarına cevap verebilecek fonksiyonel tekstil malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Doğada örnekleri olan bu yüzeylerin biyo-benzetim ile yapay olarak tasarlanması ve nanoteknolojinin sunduğu imkânlar içerisinde üretimi mümkün olmaktadır. Yüzey ıslanabilirliğin ortam şartlarına bağlı olarak değiştirilebildiği fonksiyonel yüzeylerin; kontrollü ilaç salınımı, sensörler, ısıya duyarlı filtreler gibi ileri teknoloji tekstil ve diğer alanlardaki uygulamalarda kullanımları yaygınlaşmaktadır.

#### 5. KAYNAKLAR

- [1]. Adomaviciene M.P, Schwarz A., Stanys S., (2006), Analysis of the Wetting Behaviour of an Inclined Fibre, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 14, 3(57), 91-96.
- [2]. Wang S., Jiang L., (2007), Definition of superhydrophobic states, *Adv. Mater*, 19, 21, 3423–3424.
- [3]. Miao H., Bao F., Cheng L., Shi W., (2010), Cotton fabric modification for imparting high water and oil repellency using perfluoroalkyl phosphate acrylate via  $\gamma$ -ray-induced grafting, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 7, 786–790.
- [4]. Xin B., Hao J., (2010), Reversibly switchable wettability, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2, 769-782.
- [5]. Onda T., Shibuichi S., Satoh N., Tsujii K., (1996), Super water repellent fractal surfaces, *Langmuir*, 12, 9, 2125-2127.
- [6]. Wang X., Ding B., Yu J., Wang M., (2011), Engineering biomimetic superhydrophobic

surfaces of electrospun nanomaterials, *Nano Today*, 6, 5, 510-530.

- [7]. Michielsen S., Lee H.J., (2007), Design of a superhydrophobic surface using woven structures, *Langmuir*, 23, 11, 6004-6010.
- [8]. Bhushan B., Jung Y.C., Koch K., (2009), Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367, 1894, 1631–1672.
- [9]. Ollivier H., (1907), *Ann. Chim. Phys.*, 10, 229.
- [10]. Li S., Zhang S., Wang X., (2008). Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution-immersion process, *Langmuir*, 24, 10, 5585–5590.
- [11]. Li D., Xia Y.N., (2003), Fabrication of titania nanofibers by electrospinning, *Nano Letters*, 3, 4, 555-560.
- [12]. Shi F., Wang Z., Zhang X., (2005), Combining a layer-by-layer assembling technique with electrochemical deposition of gold aggregates to mimic the legs of water striders, *Adv. Mater.*, 17, 8, 1005–1009.
- [13]. Teshima K., Sugimura H., Inoue Y., Takai O., Takano A., (2005). Transparent ultra water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating, *Appl. Surf. Sci.*, 244, 1-4, 619–622.
- [14]. Ogawa T., Ding B., Sone Y., Shiratori S., (2007), Super-hydrophobic surfaces of layer-by-layer structured film-coated electrospun nanofibrous membranes, *Nanotechnology*, 18, 16.
- [15]. Yu M., Gu G., Meng W., Qing F., (2007), Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent, *Applied Surface Science*, 253, 7, 3669–3673.
- [16]. Gu S.Y., Wang Z.M., Li J.B., Ren J., (2010), Switchable Wettability of Thermo-Responsive Biocompatible Nanofibrous Films Created by Electrospinning, *Macromol. Mater. Eng.*, 295, 1, 32-36.
- [17]. Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., Taylor J. A., Krupenkin T., Aizenberg J., (2010), Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets, *ACS Nano*, 4, 12, 7699-7707.
- [18]. Phani A.R., (2006), Structural, morphological, wettability and thermal resistance properties of hydro-oleophobic thin films prepared by a wet

- chemical process, *Applied Surface Science*, 253, 4, 1873–1881.
- [19]. Verplanck N., Coffinier Y., Thomy V., Boukherroub R., (2007), Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces, *Nanoscale Res. Lett.*, 2, 12, 577–596.
- [20]. Bhushan B., Jung Y.C., (2011), Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Progress in Materials Science*, 56, 1, 1–108.
- [21]. Adamson A.W., (1990), *Physical Chemistry of Surfaces* 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- [22]. Wenzel R.N., (1936), Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 10, 988–994.
- [23]. Cassie A.B.D., Baxter S., (1944), Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546–551.
- [24]. Xu B., Cai Z., (2008), Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification, *Applied Surface Science*, 254, 18, 5899–5904.
- [25]. Jiang L., Gao X., (2004), Biophysics: Water-repellent legs of water striders, *Nature*, 432, 7013, p.36.
- [26]. Url-1. <https://strider-ss.com/strider.html>, 03.04.2014.
- [27]. Elbert J., Gallei M., Rüttiger C., Brunsen A., Didzoleit H., Stühn B., Rehahn M., (2013), Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability, *Organometallics*, 32, 20, 5873–5878.
- [28]. Zhu X., Zhang Z., Men X., Yang J., Xu X., (2010), Fabrication of an intelligent superhydrophobic surface based on ZnO nanorod arrays with switchable adhesion property, *Applied Surface Science*, 256, 24, 7619–7622.
- [29]. Yuan W., Jiang G., Wang J., Wang G., Song Y., Jiang L., (2006), Temperature / Light Dual-Responsive Surface with Tunable Wettability Created by Modification with an Azobenzene-Containing Copolymer, *Macromolecules*, 39, 3, 1300–1303.
- [30]. Chen M., Besenbacher F., (2011), Light-driven wettability changes on a photoresponsive electrospun mat, *ACS Nano*, 5, 2, 1549–1555.
- [31]. Hua Z., Yang J., Wang T., Liu G., Zhang G., (2013), Transparent Surface with Reversibly Switchable Wettability between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity, *Langmuir*, 29, 33, 10307–10312.
- [32]. Byun J., Shin J., Kwon S., Jang S., Kim J.K., (2012), Fast and reversibly switchable wettability induced by a photothermal effect, *Chem. Commun.*, 48, 74, 9278–9280.
- [33]. Meng H., Hu J., (2010), A Brief Review of Stimulus-active Polymers Responsive to Thermal, Light, Magnetic, Electric, and Water/Solvent Stimuli, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 21, 9, 859–885.
- [34]. Schmaljohann D., (2006), Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58, 15, 1655–1670.
- [35]. Fu Q., Rama Rao G.V., Basame S.B., Keller D.J., Artyushkova K., Fulghum J.E., Lopez G.P. (2004), Reversible Control of Free Energy and Topography of Nanostructured Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 29, 8904–8905.
- [36]. Xia F., Jiang L., (2008), Bio-Inspired, smart, multiscale interfacial materials, *Advanced Materials*, 20, 15, 2842–2858.
- [37]. Li H., Zheng M., Liu S., Ma L., Zhu C., Xiong Z., (2013), Reversible surface wettability transition between superhydrophobicity and superhydrophilicity on hierarchical micro/nanostructure ZnO mesh films, *Surface and Coatings Technology*, 224, 15, 88–92.
- [38]. Xia F., Feng L., Wang S., Sun T., Song W., Jiang W., Jiang L., (2006), Dual-Responsive Surfaces That Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity, *Advanced Materials*, 18, 4, 432–436.
- [39]. Lahann J., Mitragotri S., Tran T., Kaido H., Sundaram J., Choi I.S., Hoffer S., Somorjai G.A., Langer R., (2003), A Reversibly Switching Surface, *Science*, 299, 5605, 371–374.
- [40]. Sun W., Zho S., You B., Wu L., (2013), Polymer Brush-Functionalized Surfaces with Reversible, Precisely Controllable Two-Way Responsive Wettability, *Macromolecules*, 46, 17, 7018–7026.