



## Akıllı Malzemeler için Biyomimetik Yüzey Tasarımları

Ferhat ÖZDEMİR<sup>1\*</sup>, Doğu RAMAZANOĞLU<sup>2</sup>, Ahmet TUTUŞ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü,46060, Kahramanmaraş

<sup>2</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü,46060, Kahramanmaraş

### Öz

İnsanoğlu yeryüzüne geldiği ilk günden beri yaşadığı ortama karşı diğer canlılar ile kıyaslandığında en savunmasız olanıdır. Sahip olduğu zekâsı sayesinde soru sormaya başlamış ve çevresindeki canlı, cansız tüm varlıkları inceleyerek yaşamı süresince edindiği bilgi ve deneyimleri yeni nesillere aktarmış ve her seferinde daha rahat bir yaşam seviyesini kendisi için oluşturmayı başarmıştır. İlk çağlarda, içgüdüsel olarak yapılan bu araştırma duygusu, bugün karşımıza, doğadaki modelleri inceleyerek var olan bu eşsiz tasarımlardan esinlenerek insanlığın problemlerine çözümler bulmaya çalışan bir bilim dalı (biyomimetik) olarak çıkmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte daha yakından incelenen bu tasarımların aslında gördüklerinden daha gizemli ve detaylı yapılara sahip oldukları görülmektedir. Yapılan araştırmalar ve incelemeler özellikle malzeme bilimi alanında yeni nesil tasarımların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Son yıllarda, dış uyarılara şekil ya da enerjinin dönüşümü şeklinde istenilen ölçülerde cevap verebilen akıllı malzeme ve yüzey tasarımları insanlık adına gelecek vaat etmektedir.

Bu çalışmada, ekosistemde yaşayan canlıların yaşadıkları ortama adapte olabilmeleri için nasıl bir yüzey donanımlarına sahip oldukları ve bu yüzeylerden esinlenerek yapılan yapay akıllı yüzey tasarımlarının akıllı malzeme olarak insanlığa sağlayabileceği yarar potansiyelinde farkındalık oluşturulması amaçlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yapay Yüzey Tasarımı, Akıllı malzeme, Biyomimetik Ekosistem.

## Biomimetic Surface Designs for Smart Materials

### Abstract

Mankind is the most vulnerable compared to other living things against the living that has been living since the first day of the earth. With his intelligence, he began to ask questions and examined all the living and non-living beings around him, conveying the knowledge and experiences he gained during his life to the new generations and succeeding in creating a more comfortable life level for himself. In the early ages, this instinctual research sentiment. Today, this instinctual research sentiment has been emerged as a scientific discipline (biomimetics) that tries to find solutions to the problems of humanity inspired by these unique designs that exist by examining the models in the nature. These designs, which are examined more closely together with the developing technology, are seen to have more mysterious and detailed structures than what they actually see. Researches and studies have led to the emergence of new generation designs especially in the field of material science. In recent years, in recent years, intelligent materials and surface designs that promise to respond in the form of external stimuli or energy conversion have promised humanity.

In this study, it is aimed that the ecosystem living creatures have what kind of surface equipment they have in order to be adaptable to the living environment, and that the artificial intelligent surface designs inspired by these surfaces are aimed to raise awareness of the potential benefits of humanity.

**Keywords:** Artificial Surface Design, Intelligent Materials, Biomimetic.

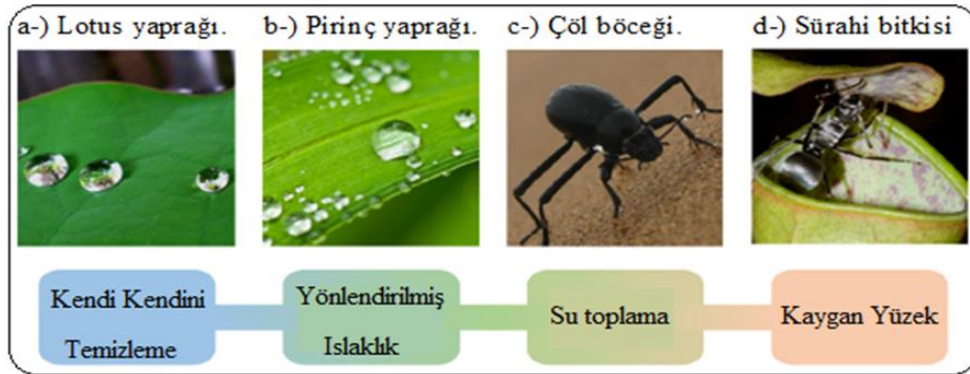
### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Ferhat ÖZDEMİR (Dr.); Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi,  
Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 46060, Kahramanmaraş-Türkiye. Tel: +90  
(344) 300-1752, E-mail: [ferhatozd@ksu.edu.tr](mailto:ferhatozd@ksu.edu.tr) ORCID No:

Geliş (Received) : 28.05.2018  
Kabul (Accepted) : 19.07.2018  
Basım (Published) : 15.12.2018

## 1. Giriş

Biyomimetik 1950'lerde Otto Schmitt'in biyolojiden teknolojiye fikir ve benzetimlerin aktarımı için ortaya attığı bir terimdir (Vincent, JFV ve ark., 2006). Akıllı malzemeler ise önceden belirlenmiş bir dış uyarıya kontrollü bir şekilde yanıt veren malzeme olarak tanımlanmaktadır (Murphy ve Wudl, 2010). Bu malzemeler değişen dış uyarılara karşı şekli, mekanik sertlik /esneklik, opaklık ve gözeneklilik vb. özelliklerini değiştirerek karşılık verebilen malzemelerdir. Ekosistemde yaşayan birçok canlı yaşadıkları ortama adapte olabilmek için vücutlarının dış yüzey özelliklerini değiştirebilmektedirler. Bu yüzeyler, çeşitli alanlarda uygulanabilme potansiyellerinden dolayı çoklu disiplinlerde büyük ilgi görmektedir (Liu ve Jiang, 2011; Zhang ve ark. 2012; Liu ve ark. 2012; Bixler ve ark. 2014; Zorba ve ark. 2010; Wang ve ark. 2012; Bai ve ark. 2014).



Şekil 1. Doğada bulunan bazı canlıların sahip olduğu süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeyler.

Şekil 1a.'da Lotus yapraklarının kendi kendini temizleme özelliği, Şekil 1b.'de pirinç yapraklarının anizotropik ıslanması (Barthlott ve ark. 1997), Şekil 1c.'de çöl böceklerinin su toplama davranışı ve Şekil 1d.'de ise sürahi bitkilerinin su iten yüzeyi (Parker ve Lawrence, 2016) görülmektedir. Bu durumlar mühendislik yüzey topolojisi ve kimya tarafından taklit edilmiş ve nanoteknolojinin gelişmesine katkı sağlamıştır (Bohn ve ark., 2004). Bu çalışmada bazı yüzey tasarımları araştırılmıştır.

### Islanmayan Süper Hidrofobik Yüzeyler

Son on yılda, 150° yi aşan su temas açısına (CA) sahip olan süperhidrofobik yüzeyler, kendi kendini temizleyen kumaşlar olarak potansiyel uygulamalarda büyük ilgi görmektedir (Zimmermann ve ark. 2008; Wang ve ark. 2011). Kayıpsız damlacık manipülasyonu (Wu ve ark. 2011) ve korozyon önleyici kaplamalar ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Wang ve ark. 2012; Yin ve ark. 2008; Grignard ve ark. 2011; Cui ve ark. 2010; Liu ve ark. 2009). Araştırmacılar, su damlacıklarının süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki ıslanma davranışlarının, yüzey kimyası ve topolojinin birleşimiyle yönetildiğini belirlemişlerdir. Özellikle, düşük bir yüzey enerjisi sergileyen nano yapıları yüzeyler üzerinde süperhidrofobiklik sağlanabilmektedir. Genel olarak, bu yüzey modelleri Wenzel (1936) ve Cassie (1994) tarafından tanımlanmıştır.

Şekil 2a'da görüldüğü gibi ideal düz bir katı yüzeyde bir damlacık, yüzey ile statik bir CA ( $\theta$ ) oluşturmaktadır. Bu CA, Young denkleminde katı/gaz ( $\gamma_{sg}$ ), katı/sıvı ( $\gamma_{sl}$ ) ve sıvı/gaz ara yüzleri ( $\gamma_{lg}$ ) yüzey enerjileri ile ilgilidir.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \times \cos\theta \quad (1)$$

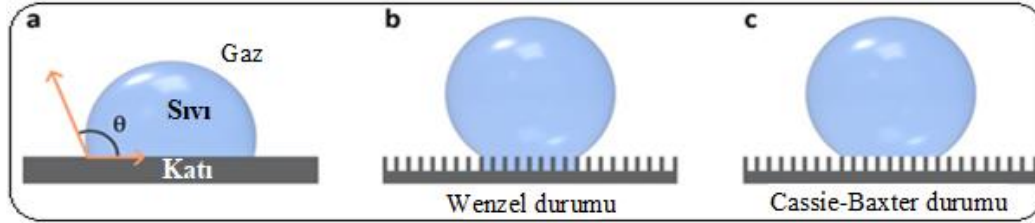
Pürüzlü bir katı yüzey durumunda  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$ , ve  $\gamma_{lg}$  değerlerinin etkileri damlacık ve pürüzlü yüzey arasındaki gerçek temas alanı düz yüzey alanından farklı olduğu için dikkate alınmalıdır. Şekil 2b'de Wenzel modelin de tüm pürüzlü yüzeyin su damlasına temas ettiği varsayılmaktadır. Burada, su temas açısı CA ( $\theta_w^*$ ) kullanılarak belirlenebilir.

$$\cos\theta_w^* = R \times \cos\theta \quad (2)$$

Burası yüzey pürüzlülük faktörünün (R), gerçek ve yansıtılan yüzey alanları arasındaki orana karşılık geldiği yerdir. Bu modelde, su damlası yüzey ile geniş temas alanı nedeniyle süperhidrofobik yüzeylere tutturulur. Şekil 2c'de Cassie-Baxter modelinde, pürüzlü yüzeyin en üst tabakasına temas ederek, sıvı-katı ara yüzeyinde hava ceplerinin oluşmasına neden olur. Sonuç olarak Young denklemi şöyle ifade edilir:

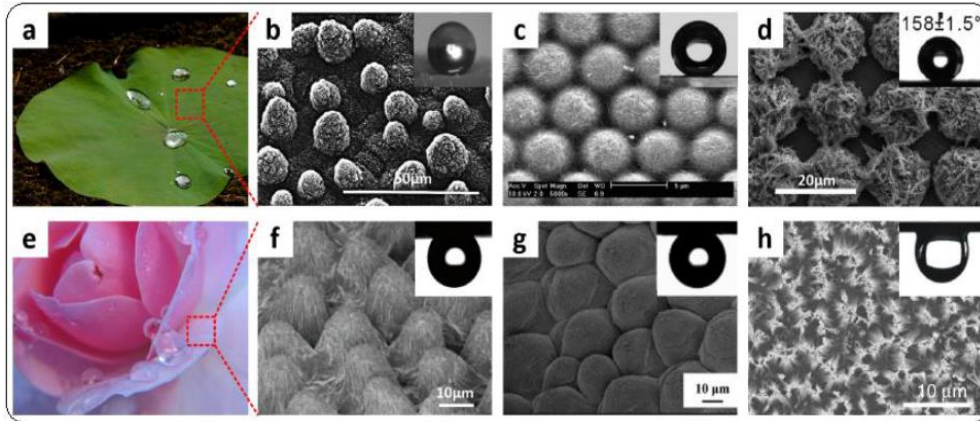
$$\cos\theta_c^* = -1 + f(\cos\theta + 1) \quad (3)$$

Burada,  $\theta_c^*$  Cassie-Baxter su temas açısı (CA)  $f$ , gerçek damlacık temas alanı ile toplam yüzey alanı arasındaki orandır. Bu minimize edilmiş sıvı-yüzey temas alanı sonucunda kendini temizleyen ve su itici özelliklere sahip olan süperhidrofobik yüzeyler elde edilir.



Şekil 2. . Düz ve pürüzlü katı yüzeyler üzerinde bir su damlasının şematik gösterimi verilmiştir (a) İdeal bir düz yüzey üzerinde bir damlacık; (b) Pürüzlü yüzeyin tamamen ıslandığı Wenzel durumundaki bir damlacık; (c) Cassie-Baxter durumundaki, pürüzlü yüzey ve damlacık arasındaki arayüzde oluşan hava boşluklarını göstermektedir.

1997'de Barthlott ve Neinhuis, ilk kez lotus yaprağının, hidrofobik epikularik balmumuyla kaplı (Şekil 3b) rast gele yönlendirilmiş papilloz epidermal hücrelerden oluşan mikro/nano hiyerarşik yapılar sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır (Barthlott ve Neinhuis, 1997; Neinhuis ve Barthlott, 1997; Piret ve ark. 2016; Coffinier ve ark. 2013; Nguyen ve ark. 2014). Daha sonra çalışmalarında havadaki su damlasının altında, Cassie-Baxter denklemleri tutarlı olarak havanın tutulabileceğini de gözlemlemişlerdir. Bu bulgular, lotus yaprağı benzeri yüksek su itici süperhidrofobik yüzeylerin, düşük yüzey enerjili malzemelerle kaplı mikro/nano hiyerarşik yapılar kullanılarak üretilebildiğini ortaya koymuştur. Lotus yapraklarından esinlenerek, ıslak kimyasal aşındırma (Kim ve ark. 2009), elektrokimyasal reaksiyon (He ve Wang 2011; Thomas ve ark. 2015), litografi (Tadanaga ve ark. 2000; Kim ve ark. 2004; Kavalenka ve ark. 2014), elektrodinamik (Sarkar ve ark. 2011), sol-jel yöntemleri (Tadanaga ve ark. 1997; Shirlcliffe ve ark. 2003; Tsai ve ark. 2011; Mahadik ve ark. 2012; Latthe ve ark. 2014) gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yüzeylerin üretilmesi için tabaka-katman biriktirme (Buck ve ark. 2010) ve plazmaya maruz bırakma yöntemleri geliştirilmiştir (Lee ve ark. 2011; Salapare ve ark. 2013; Kessler ve ark. 2013).



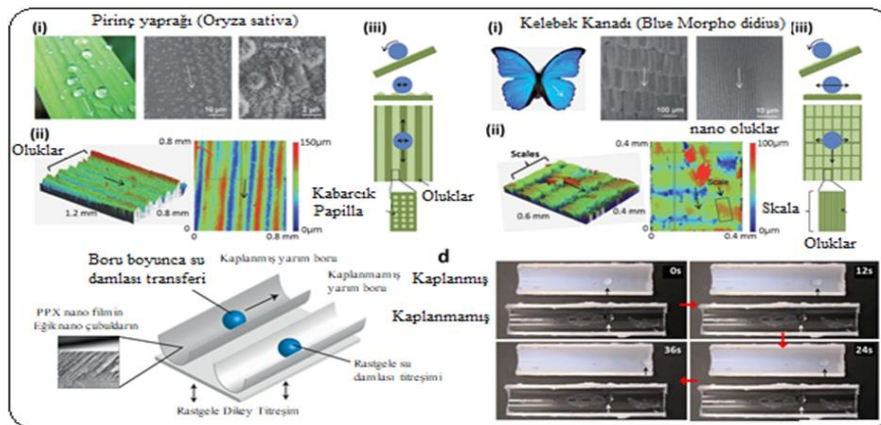
Şekil 3. (a) Bir lotus yaprağının görüntüsü, (b) papilloz hücrelerini içeren hiyerarşik mikro/nano-yapıları gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü, (c) bir mikrosfer / tek duvarlı karbon nanotüp (CNT) kompozit dizi SEM görüntüsü, (d) nanoyapılı Ag dendritleri tarafından kapsanan Cu mikroprotüksiyonlarını içeren bir tetragonal dizinin SEM görüntüsü (e) suya yapışkan özellikler sergileyen gül yaprakları fotoğrafı, (f) gül yaprağı yüzeyinin SEM görüntüsü, (g) üzerine baş aşağı döndüğünde bile bir su damlasının tutturulduğu bir gül yaprağı benzeri polistiren (PS)-filmin SEM görüntüsü, Si nanowire dizilerinin SEM görüntüsü, (h) İç kısım 180° eğim açısında hızlı termal tavlama (RTA) sonrasında dizide biriken su damlası görüntüleri (Neinhuis ve ark. 1997; Seo ve ark. 2013; Li ve ark. 2007; Zhang ve ark. 2013; Feng ve ark. 2008).

Doğada, süperhidrofobiklik ile su tutma özelliklerine sahip türler de gözlenmiştir. Örneğin, bir gül yaprağı su-yapışkan özelliği olan yüksek su temas açısına (CA) sahiptir. Şekil 3e'de gülün taç yaprağının üzerinde bulunan bir su damlasının gül yan yatırıldığında yada baş aşağı eğildiğinde bile yuvarlanarak uzaklaşmadığı görülmektedir. Şekil 3f bir gül yaprağı incelendiğinde, her bir mikropapilin üzerinde nano ölçülerde

dilimlenmiş periyodik diziler gözlemlenmiştir. (Seo ve ark. 2013). Bu durum su damlacıklarının mikropilla oluklara yönlendiğini sağlayan büyük periyodik dizeler halinde sıralanmış kılcal kuvvet etkisiyle açıklanabilmektedir. Feng ve arkadaşları, gül yaprağının sıvı yapışma özelliğini taklit etmek için Solvent- evaporasyonla çalışan nano baskılanmış kalıp transfer prosesini kullanarak gül yaprağının mikro/nanoyapılarını çoğaltmışlardır (Feng ve ark., 2008). Çoğaltma işleminde, bir ikinci şablon sağlamak için polivinil alkol (PVA) filmi negatif olarak kopyalamışlardır. Bu negatif kopyadan elde edilen PS filmi Şekil 3g, büyük bir su temas açısı (CA) ile su-yapıştırıcı süperhidrofobiklik sergilemiştir. Lai ve arkadaşları, basit bir elektrokimyasal yöntemle nanotüplerin çapını ve uzunluğunu değiştirerek ayarlanabilir yüzey aktif yapışma özelliklerine sahip nanoyapılı süperhidrofobik TiO<sub>2</sub> filmlerini rapor etmiştir. Şekil 3h ta görüldüğü üzere süperhidrofobik gözenekli nanoyapıların su-yapıştırıcı kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve kılcal kuvvet kullanılarak Seo ve arkadaşları tarafından tasarlanmış ve neticede dikine dizilmiş silikon nano tellerle (SiNW) den oluşturulan ve ıslanabilirlikleri süperhidrofilikten süperhidrofobikliğe kadar hızlı termal tavlama (RTA) ile oksijenli ortamda 1000°C değiştirilmiştir (Seo ve ark. 2013). Hızlı termal tavlama (RTA) döngüsünden sonra yüzeyin su temas açısı 0°'den 154°'ye değişmiş ve yüksek su yapışma özelliği göstermiştir. Bu büyük dönüşümün nedeni yüzey kimyasındaki hidrofilik silanol gruplarının (-Si-O-H) hidrofobik siloksan gruplarına (-Si-O-Si-) dönüşmesi ile ifade edilmiştir.

Lotus yapraklarının ve gül yapraklarının süperhidrofobikliğinin yanı sıra ayrıca pirinç yapraklarının ve kelebek kanatlarının örneklediği doğal türlerin anizotropik ıslanabilirliği de incelenmiştir. Şekil 4a' de Nilüfer yaprağına benzer şekilde, bir pirinç yaprağı, balmumu nano-kütelleriyle kaplı hiyerarşik yapıları gösterir iken Şekil 4a(ii) ise mikropapillenin yarı-tek boyutlu bir düzenlemesi anizotropik ıslanabilirliğe yol açtığı görülmektedir. Bu yönel düzenleme, sıralanmasına bağlı olarak ıslatma için farklı enerji bariyerleri temin etmekte olup, bir damlacığın pirinç yaprağının kenarına dik olarak kolayca yuvarlanmasını mümkün kılmaktadır Şekil 4a(iii). Anizotropik ıslatma özelliği sergileyen yapay süperhidrofobik yüzeyler üretmek için birçok yöntem geliştirilmiştir (Zhao ve ark. 2007; Xia ve ark. 2008; Wu ve ark. 2008; Gao ve ark. 2009; Wu ve ark. 2010; Wu ve ark. 2011). Elektrosinning ile yönlendirilmiş polivinil butiral nanofiber diziler üretilmiştir (Wu ve ark. 2008). Elektrosinning işleminde nanofiberler, geniş alanlarda tek eksenli olarak hizalanmış diziler oluşturmak için (Şekil 4a ii) paralel bakır şerit arasında biriktirilmiş su damlası, pirinç yaprağına benzer şekilde hizalanmış fiber dizilerde anizotropik ıslatma davranışını göstermiştir. Bu sayede fiber toplayıcı modelleri kullanılarak, yönlü ıslatma davranışı tasarlanabilmektedir.

Son zamanlarda UV-destekli mikromolding prosesi ve daha sonra oktafluorosiklobütan ile yüzey modifikasyonu kullanarak prizma, dikdörtgen ve çıkıntı yapılar gibi çeşitli şekiller sunan üç tip anizotropik mikroböron dizisi geliştirmişlerdir (Kang ve ark. 2013). Farklı giriş şekillerine sahip çeşitli mikro hamurlar üzerinde, statik CA ve SA gibi yüzeyde ıslatma davranışları değiştirilmiştir. Özellikle, üst çizgi hat dizileri en yüksek sıvı iticiliği ve anizotropik ıslanma sergilemiştir. Oluklar, su damlacıkları ile mineral yağ damlacıklarını oktafluorosiklobütanın (~13 mJ/m<sup>2</sup>) ve çıkıntı yapısının çok düşük yüzey enerjisinden dolayı yönlendirmiştir.

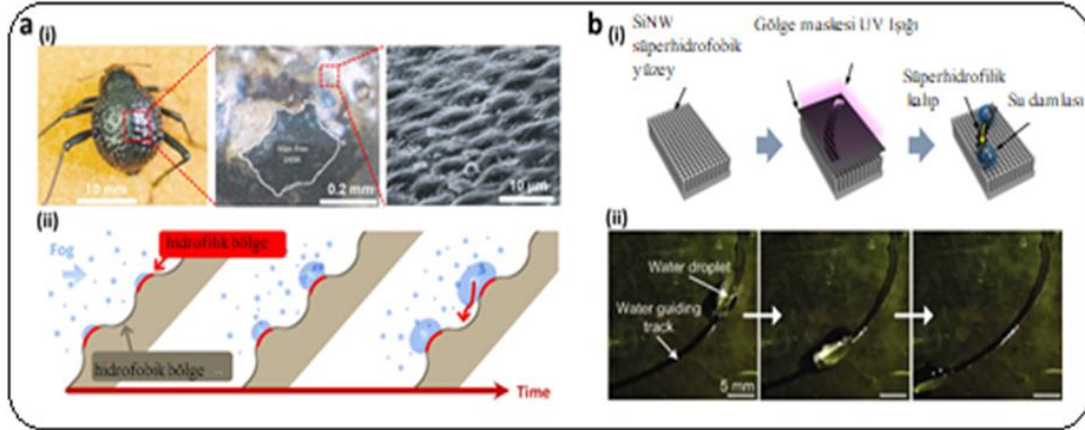


Şekil 4. (a) Pirinç yaprağının (Oryza sativa) iki yönlü anizotropik ıslanması, (i) Pirinç yaprağının fotoğraf ve SEM görüntüleri, (ii) Pirinç yaprağının optik profiller yükseklik haritası, (iii) Çift yönlü anizotropik ıslatma davranışı; (b) Bir kelebek kanadın (Mavi Morfo didius) tek yönlü ıslatma davranışı, (i) Mavi Morfo didius kelebek kanadının fotoğraf ve SEM görüntüleri, (ii) Kelebek kanadının optik profiller yükseklik haritası ve (iii) tek yönlü anizotropik ıslatma davranışı, (c) Eğik nano çubukların poli (p-iksilen) filmi üzerinde damlacık hareketi ve (d) damlacık hareketinin ilgili zaman aralıklı çerçeveleri (Bixler ve ark. 2012; Malvadkar ve ark. 2010).



## Su Rezervi İçin Tasarlanmış Yüzeyler

Zorlu iklim şartlarında yaşayan biyolojik organizmalar, buldukları ortamda hayatta kalacak şekilde uyarlanmışlardır. Özellikle çöl bitki ve hayvanları, kurak ortamlarda nemi almak ve muhafaza etmek için belirli özellikler gösterirler. Özellikle, Namib Çölü'nün *Stenocara* böcekleri, sudan gelen sisleri toplayıp yoğunlaştırırlar. Bu su harmanlama işlemi, arka yüzeyde mevcut olan hidrofilik ve hidrofobik desenlerine dayanır. *Stenocara*'nın kanatları rastgele bir hidrofilik pürüzsüz zirveler ve hidrofobik balmumu kaplı kaba oluklar ile kaplıdır Şekil 5a(i). Sis suyu, hidrofilik zirvelere yerleşir ve yeterli büyüklüğe gelinceye kadar yoğunlaşır. Kritik bir boyutta, damlacık hidrofobik oluklar boyunca aşağı doğru yuvarlanır Şekil 5a(ii).



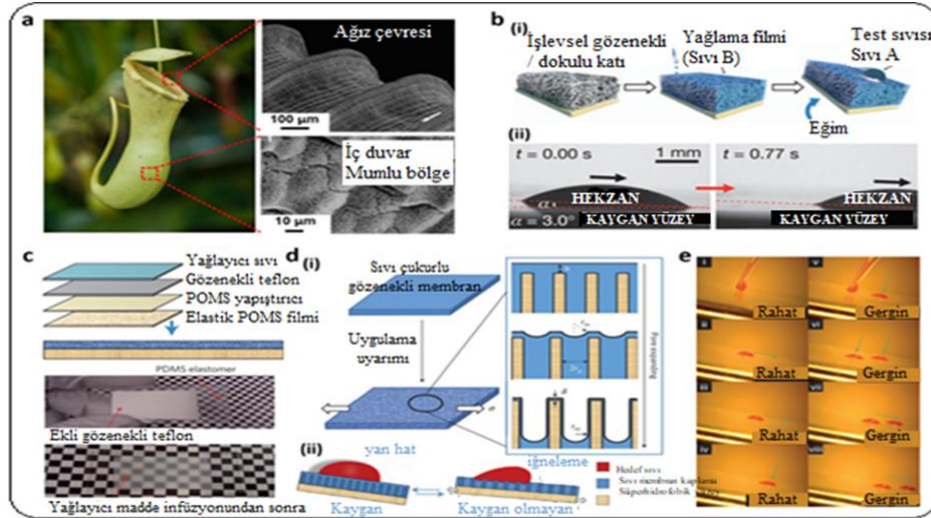
Şekil 5. (a) *Stenocara* böceğinin su yakalama özelliğine sahip kanat yüzeyinin görüntüsü. (i) Balmumu ile boyanmış (renkli) ve boyanmamış bölgelerinin (balmumu içermeyen; siyah) fotoğraf ve SEM görüntüleri. (ii) sis yüklü rüzgâr karşısında duran yüzeyde zamanla büyüyen su damlacıkları. (b) Su damlacıklarının yönlendirilmesi için hidrofilik-desenli süperhidrofobik Si nanowire (NW) dizileri: (i) Su yönlendirme rayına sahip eğimli Si NW dizilerinin imalatı; (ii) Hidrofilik hat boyunca yönlendirilen bir su damlacıklarının sıralı fotoğrafları (Seo ve ark. 2011).

Hidrofilik desenli böceklerin sırtlarından esinlenerek, metal, oksit ve polimerler gibi çeşitli inorganik ve organik malzemeler üzerinde ıslatılabilir özellikte birçok yüzey üretilmiştir. (Zhang ve ark. 2007; Garrod ve ark. 2007; Rizzello ve ark. 2009; Zhu ve ark. 2010; Kang ve ark. 2010; Piret ve ark. 2010a; Piret ve ark. 2010b; Lee ve ark. 2007; Wu ve ark. 2013; Zhai ve ark. 2006; Li ve ark. 2012). Şekil 5' te Seo ve ark. su damlacıklarını yönlendirmek için yaptıkları hidrofilik desenli süperhidrofobik Si NW dizileri gösterilmiştir (Seo ve ark. 2011). Süperhidrofobik Si NW dizileri, metal destekli elektrolize aşındırma ve kendinden montajlı tek tabakalı kaplama ile imal edilirken, hidrofilik kılavuzlama desenleri daha sonra gölge maskeleri kullanılarak UV aydınlatma ortamında tanımlanmıştır (Şekil 5b(i)). Hızlandırılmış fotoğraflar, su damlacıklarının çevreleyen süperhidrofobik Si NW dizileri ile yüksek ıslatılabilirlik kontrastları nedeniyle önceden tanımlanmış hidrofilik yollar boyunca hareket ettiğini göstermektedir (Şekil 5b(ii)). Kang ve ark. midye yapıştırıcı proteinlerde bulunan adhezyon mekanizmalarına dayanan maskesiz, çözeltiye dayalı bir kimyasal yöntem önermiştir (Kang ve ark., 2010). Bu yöntemde yapay bir süperhidrofobik gözenekli oksit membran yüzeyi, midye kaynaklı polidopamini (pDA) kısmen kaplamak için desenli polidimetilsiloksan (PDMS) kalıbı ile kaplanmıştır. Hidrofilitesi nedeniyle, desenli alan su tutkaldır ve yüzey pDA kalıbı üzerinde su damlacıklarını toplayabilmekte ve yönlendirebilmektedir. Benzer şekilde, Li ve arkadaşları baskılı süperhidrofilik desenlerle süperhidrofobik bir yüzey geliştirmiştir (Li ve ark. 2012). Fosfolipit mürekkep çözeltisi ile gözenekli bir süperhidrofobik yüzey basılmış ve basılı noktalar ile süperhidrofobik bir yüzey arasındaki ıslanabilirlik arasındaki büyük fark, spot alanın sulu çözeltilerle seçici olarak ıslatılmasıyla sonuçlanmıştır. Bu baskı tekniği, mikrokontakt ve mürekkep püskürtmeli baskı ile dip-pen nanolittografi gibi iyi kurulmuş mikrofabrikasyon teknikleriyle uyumluluğu ile süperhidrofilik desenlerin eldesinde kolay ve basit bir yaklaşım sunmaktadır.

## Kaygan Sıvı Yüzeyler

Çoğu böcek, çeşitli yüzeylere bağlanmak için iki işlevsel özelliğe sahiptir. Birinci özellikleri sahip oldukları pençeleri ile pürüzlü yüzeylere kolay bir şekilde tutunabilirler. İkinci özellik olarak ise yapışkan pedleri ile pürüzsüz yüzeylere tutunabilirler (Beutel ve Gorb 2001). Etobur sürahi bitkileri, böcekleri yakalarken böceklerin tutunmalarını etkileyen bir kapan organından yararlanır. Bu organın işlevi temel olarak peristome-sürahi jantının benzersiz anizotropik ve kaygan özelliklerine dayanır (Şekil 6a) (Bohn ve ark., 2004; Gorb ve ark., 2004; Bauer ve ark., 2009). Peristome üzerindeki epidermal hücreler, hidrofobik balmumuyla kaplı

sürahinin içine doğru yığılmış mikroyapılara sahiptir. Buna ek olarak, hidrofilik peristome yüzeyi salgılanan nektar ve yağmur suyu ile sıvı film oluşumunu artırır. Bu fizikokimyasal özellikler, pençelerin birbirine geçmesini ve yapışkan pedlerin peristomaya bağlanmasını önler.



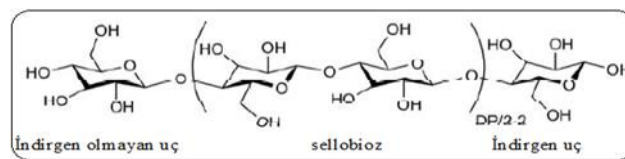
Şekil 6. (a) Nepenthes sürahi bitkisinin görüntüsü ve peristome yüzeyinin ve iç duvarın SEM görüntüleri.

Yüzey radyal sırtlar sunar, iç duvar ise mumsu kristallerle kaplıdır. (b) (i) Kaygan film üretimi. (ii) Kaydırılan bir heksanın optik mikrografları düşük bir açıda düşer. (c) Elastik bir PDMS film üzerinde gözenekli matris oluşumu ve kuru ve yağlanmış substratların fotoğrafları. (d) (i) Gerilme üzerine sıvı kaygan bir filmde mekanik olarak uyarılan topografik değişiklikler ve (ii) karşılık gelen damlacık hareketleri. (e) Dinamik kaygan yüzeyde yağ damlacık hareketinin sıralı fotoğrafları (Bohn ve Federle, 2004).

Şekil 6b(i) görüldüğü gibi Nepenthes sürahi bitkisinin müthiş itici gücünden ilham alınarak tasarlanmış sıvı kayganlaştırıcıları, düşük yüzey enerjisine sahip nanoyapılı gözenekli katılara sızdırarak kaygan yüzeyler oluşturulmuştur. Bu kaygan filmler, su ve yağ bazlı çözeltilere karışmayan uçucu olmayan perflorlanmış yağlayıcılar kullanılarak elde edilmiştir. Non-infüze edilmiş, süperhidrofobik yüzeylerle karşılaştırıldığında, bu filmler, ihmal edilebilir CA histerezisi ve düşük yüzey açıları (SA) Şekil 6b (ii) gösterilen geliştirilmiş sıvı itici özellikler sergilemiştir; ayrıca, bu filmlerin, anlık ve tekrarlanabilir kendi kendini iyileştirme, basınç dengesi ve optik saydamlık gibi özelliklere sahip olanlarını da üretmişlerdir. Deniz anti-biyotik kaplamalar, anti-buzlanma (Wilson ve ark. 2013) ve anti-bakteriyeller (Li ve ark. 2013) gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmışlardır.

#### Selüloz Esaslı Akıllı Yüzeyler

Bilindiği gibi selüloz biyosferde bol miktarda üretilen yenilenebilir organik bir maddedir. Yıllık olarak ortalama  $5 \times 10^{11}$  metrik ton üretilmektedir. Ne yazık ki, sadece % 2'si endüstriyel olarak geri kazanılmaktadır (Doelker, 1993). Şekil 7' de moleküler yapısı verilen selüloz D-anhidro glukopiranozdan oluşan lineer bir sindiyotaktik homo polimer olup  $\beta$ -(1→4)-glikozidik bağlarla bağlanan anhidro glukopiranozu üniteleridir (AGU). Yapı iskeleti boyunca yer alan yoğun hidroksil gruplarının oluşturduğu iç ve moleküller arası hidrojen bağlarından oluşan bir ağ yapısındadır. Sonuç olarak, kristal ve amorf bölge olarak adlandırılan iki yapı bölgesinden meydana gelmektedirler (Klemm ve ark. 1998). Selüloz renksiz, kokusuz ve toksik olmayan bir katı polimer olmasıyla sebebiyle biyo uyumluluk, yüksek mekanik dayanım, nispi termo istikrarı, yüksek emiş kapasitesi ve değiştirilebilir optik görünüm gibi özellikleriyle de yeni bilimsel araştırmalara kaynak olmaktadır (Klemm ve ark. 1998). Tablo 1' de gösterildiği üzere selülozun sahip olduğu bu özellikleri fiberden polimere, nano kompozitler den film membranlara kadar birçok bilimsel alanda kullanılmalarına imkân sunmaktadır. Selüloz, çevresel uyaran altında akıllı davranışlar sergileyen "akıllı" materyalleri üretmek için kullanılabilir.

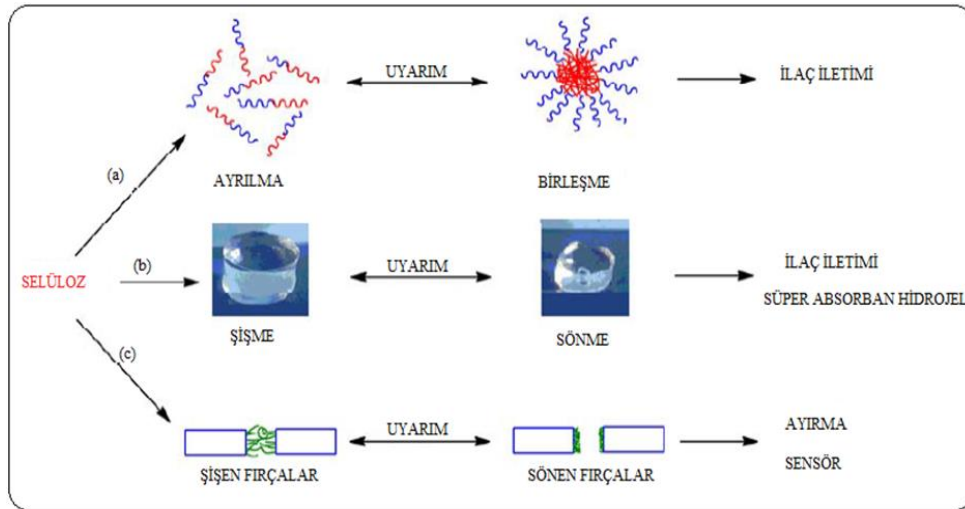


Şekil 7. Selülozun moleküler yapısı.

Tablo 1. Farklı formlarda selüloz uygulamaları

Malzeme Formu	Uygulamalar Alanı	Referanslar
Lif	Fiber, Takviye Malzemesi, Biyomateryal, Manyetik Kâğıt vb.	(Kalia ve ark. 2009; Mashkour ve ark. 2011; Belgacem ve ark. 2005; Eichhorn ve ark. 2010)
Film / Membran	İlaç Dağıtım, Ayırma, Su Arıtma, Ambalaj, Optik Medya, Biyo membran, Adsorpsiyon vb	(Reid ve ark. 2008; Edgar ve ark. 2001; Klemm ve ark. 2005; Kontturi ve ark. 2006; Spence ve ark.2011; Tizzotti ve ark. 2010; Huber ve ark. 2012)
Nanokompozit	Biyomateryaller, İlaç Dağıtım, Takviye Malzemesi, Bariyer Filmi, Membran, İletken Malzeme, Yapışma vb.	Huber ve ark. 2012; Eichhorn ve ark. 2011; Czaja ve ark. 2007; Siqueira ve ark. 2010; Hubbe ve ark. 2008; Khalil ve ark. 2012; Gardner ve ark. 2008)
Polimer	İlaç dağıtım, biyomateryal, su arıtma, kalınlaştırıcı, stabilizatör, vb.	(Klemm ve ark. 2005; Tizzotti ve ark. 2010;Wojnárovits ve ark 2010; O'Connell ve ark.2008;Zhang ve ark. 2001a; Zhang ve ark. 2001b)

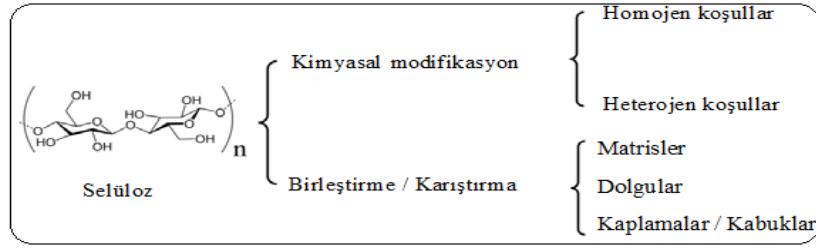
Dış uyarılara karşı özelliklerini değiştirdikleri için son derece ilgi çekici olan “akıllı” materyaller, biyo malzeme ve ilaç taşıma sistemleri gibi birçok uygulamada geniş bir kullanım potansiyeli sergilemektedirler. Bu tür uygulama örnekleri Şekil 8' de verilmiştir. Amfifilik polimerler, su altında uyarıldıklarında bir araya gelebilir ve tekrar ayrılabilirler bu özelliklerinden dolayı ilaç iletim sistemlerinde kullanılabilirler (Şekil 8(a)). Ayrıca Hidrojeller, çevresel değişikliklere tepki olarak şişme ve terleme özellikleri gösterdikleri için ilaç verme sistemlerinde süper emici olarak kullanılabilirler (Şekil 8(b)). Uyarıya duyarlı polimerler, uyarılma sırasında gözenek boyutlarını ayarlayarak şişme ya da büzülme gerçekleştirebilirler. Bu tür bir membran (zar), ayırma membranlar ve sensörler olarak imal edilebilirler (Şekil 8(c)). Bu uyarılara duyarlılıklar pH, sıcaklık, iyonik yoğunlaşma gibi değişikliklerle sağlanabilmektedir. Selüloz esaslı akıllı malzemelerin ayrıca güçlü mekanik mukavemet ve biyoyoumluluk gibi eşsiz özelliklerinden de söz etmek mümkündür.



Şekil 8. Selüloz esaslı akıllı malzemeler ve uygulama alanları.

#### a. Hazırlama Stratejileri

Şekil 8'de selüloz esaslı akıllı malzemeler kimyasal modifikasyonlar veya fiziksel birleştirme/karıştırma yöntemleriyle üretilebildikleri gösterilmiştir. Kimyasal modifikasyonlar, hem homojen koşullarda hem de heterojen koşullarda gerçekleştirilebilir. Birleştirme / karıştırma, selüloz veya selüloz türevleri matrisler, dolgu maddeleri veya kaplamalar / kabuklar olarak işlev görür. Selüloz esaslı akıllı malzemeler genellikle kopolimerler, agregatlar, parçacıklar, jeller, lifler, zarlar ve filmler biçimindedir.



Şekil 9. Selüloz esaslı akıllı malzemelerin üretim stratejisi.

### b. Kimyasal Modifikasyon

Selülozun her bir anhidro glukopiranozu (AGU) kimyasal modifikasyon için uygun üç adet alkolik hidroksil grubu içermektedir. Birincil hidroksil grubu C-6 ve C-2 ve C-3 olmak üzere iki adet ikincil hidroksil grup olarak, esterleştirme, eterleştirme ve oksidasyon reaksiyonları dahil olmak üzere alkolik hidroksil grubu gibi tüm klasik reaksiyonlara katılabilir. Kimyasal modifikasyonlar hem heterojen hem de homojen koşullarda gerçekleştirilebilir. Yüksek kristallikten dolayı, selüloz sadece sınırlı çözücüler içinde çözülebilir, dolayısıyla heterojen koşullarda birçok modifikasyon gerçekleştirilir. Kimyasal reaksiyonlar sadece heterojen koşullarda yüzey tabakasında meydana geldiğinden, selüloz örneğinin brüt yapısı büyük ölçüde korunabilir. Homojen koşullarda, numunenin orjinal supermoleküler yapısı yok edilir ve kimyasal reaksiyonun tamlığı sınırlanır, böylece iyi tanımlanmış selüloz materyalleri homojen koşullarda kimyasal modifikasyonlarla elde edilebilir.

### c. Fiziksel Birleştirme / Harmanlama

Selüloz bol bulunması, yenilenebilir olması, çevre dostu olması ve sahip olduğu olağanüstü mekanik özellikleri nedeniyle polimer karışımları ve kompozitleri üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Siqueira ve ark. 2010; Hubbe ve ark. 2008; Khalil ve ark. 2012; Yu ve ark. 2006). Selüloz içeren kompozit materyallerin imalat sürecinde, selüloz matrisler, dolgu maddeleri veya kaplamalar / kabuklar olarak önemli bir rol oynar.

## 2. Sonuç ve Öneriler

Biyomimetik tasarımı akıllı yüzeyler süperhidrofilik ve hidrofobik özellikleriyle Biyomedikal mühendisliğinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Absorpsiyon, su arıtma, biyomembran, iletken ve manyetik kâğıt gibi malzemelerin üretiminde kullanılan selüloz ve türevlerinden oluşan akıllı malzemeler: Özellikle, kanser tedavi yöntemlerinden biri olan kemoterapi (kimyasal tedavi) gibi ağır ilaç uygulamalarına bağlı tedavi süreçlerinin hastalığın nüksetmeyen bölgelere verebileceği tahribatı en aza indirilmesi bakımından geliştirilecek ilaç taşıma sistemlerinin yapılmasında biyo çözümlülük ve biyoyumluluk gibi özelliklerinden dolayı selüloz ve selüloz esaslı akıllı malzemelerin geliştirilmesi daha uygun olacaktır. Ayrıca, arıtma, ayırma ve diğer endüstrilerde uygulama potansiyeline de sahip olan biyomimetik ve selüloz esaslı akıllı malzemelerin kazandıkları ve kazanabilecekleri yeni özellikler ile günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası olacaklardır. Bu bağlamda, gelecekteki uygulamaları bakımından son derece ümit verici olan bu malzemelerin bundan sonraki yapılacak çalışmalarda daha kolay ve büyük ölçekli üretim yöntemlerinin de araştırılarak geliştirilmesi insanlık yararına büyük bir adım olacaktır.

## Kaynaklar

- **Bai H, Wang L, Ju J, Sun R, Zheng Y, Jiang L (2014).** Efficient water collection on integrative bioinspired surfaces with star-shaped wettability patterns. *Adv. Mater.*, 26, 5025–5030.
- **Balu B, Breedveld V, Hess DW (2008).** Fabrication of “roll-off” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing. *Langmuir*, 24, 4785–4790.
- **Barthlott W, Neinhuis C (1997).** Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202, 1–8.
- **Bauer U, Federle W (2009).** The insect-trapping rim of nepenthes pitchers. *Plant Signal. Behav.*, 4, 1019–1023.
- **Beutel RG, Gorb SN (2001).** Ultrastructure of attachment specializations of hexapods (arthropoda): Evolutionary patterns inferred from a revised ordinal phylogeny. *J. Zool. Syst. Evol. Res.*, 39, 177–207.
- **Belgacem MN, Gandini A (2005)** The surface modification of cellulose fibers for use as reinforcing elements in composite materials. *Compos. Interfaces*, 12, 41–75.



- **Bixler GD, Bhushan B (2012).** Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft Matter*, 8, 11271–11284.
- **Bixler GD, Theiss A, Bhushan B, Lee SC (2014).** Anti-fouling properties of microstructured surfaces bio-inspired by rice leaves and butterfly wings. *J. Colloid Interface Sci.*, 419, 114–133.
- **Bohn HF, Federle W (2004).** Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fullywetable water-lubricated anisotropic surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101, 14138–14143.
- **Buck ME, Schwartz SC, Lynn DM (2010).** Superhydrophobic thin films fabricated by reactive layer-by-layer assembly of azlactone-functionalized polymers. *Chem. Mater.*, 22, 6319–6327.
- **Bledzki AK, Gassan J (1999).** Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progr. Polym. Sci.* 24, 221–274.
- **Coffinier Y (2012).** Investigation of silicon-based nanostructure morphology and chemical termination on laser desorption ionization mass spectrometry performance. *Anal. Chem.*, 84, 10637–10644.
- **Coffinier Y, Piret G, Das MR (2013).** Boukherroub, R. Effect of surface roughness and chemical composition on the wetting properties of silicon-based substrates. *C. R. Chim.*, 16, 65–72.
- **Cui Z, Zhang F, Wang L, Xu S, Guo X (2010).** In situ crystallized zirconium phenylphosphonate films with crystals vertically to the substrate and their hydrophobic, dielectric, and anticorrosion properties. *Langmuir*, 26, 179–182.
- **Czaja WK, Young DJ, Kawecki M, Brown RM (2007)** The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, 8, 1–12.
- **Doelker E (1993).** Cellulose derivatives. *Adv. Polym. Sci.*, 107, 199–265.
- **Dupré M, Enjalbal C, Cantel S, Martinez J, Megouda N, Hadjersi T, Boukherroub R, Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D (2002).** Superhydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv. Mater.*, 14, 1857–1860.
- **Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, Tindall D (2001).** Advances in cellulose ester performance and application. *Progr. Polym. Sci.*, 26, 1605–1688.
- **Eichhorn SJ (2011).** Cellulose nanowhiskers: Promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, 7, 303–315.
- **Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich NE, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S (2010).** Review: Current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 45, 1–33.
- **Feng L, Zhang Y, Xi J, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L (2008).** Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir* 2008, 24, 4114–4119.
- **Vincent JFV, Bogatyreva OA, Bogatyrev NR, Bowyer A, Pahl AK (2006).** Biomimetics: its practice and theory DOI: 10.1098/rsif.2006.0127
- **Gao J, Liu Y, Xu H, Wang Z, Zhang X (2009).** Mimicking biological structured surfaces by phase-separation micromolding. *Langmuir* 2009, 25, 4365–4369.
- **Gardner DJ, Oporto GS, Mills R, Samird MA SA (2008)** Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 22, 545–567.
- **Garrod RP, Harris LG, Schofield WCE, McGettrick J, Ward LJ, Teare DOH, Badyal JPS (2007).** Mimicking a stenocara beetle's back for microcondensation using plasmachemical patterned superhydrophobic-superhydrophilic surfaces. *Langmuir*, 23, 689–693.
- **Gorb E, Kastner V, Peressadko A, Arzt E, Gaume L, Rowe N, Gorb S (2004).** Structure and properties of the glandular surface in the digestive zone of the pitcher in the carnivorous plant nepenthes ventrata and its role in insect trapping and retention. *J. Exp. Biol.* 2004, 207, 2947–2963.
- **Grignard B, Vaillant A, de Coninck J, Piens M, Jonas AM, Detrembleur C, Jerome C (2011).** Electrospinning of a functional perfluorinated block copolymer as a powerful route for imparting superhydrophobicity and corrosion resistance to aluminum substrates. *Langmuir*, 27, 335–342.
- **He G, Wang K (2011).** The super hydrophobicity of ZnO nanorods fabricated by electrochemical deposition method. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 6590–6594.
- **Hubbe MA, Rojas OJ, Lucia LA, Sain M (2008).** Cellulosic nanocomposites: A review. *BioResources*, 3, 929–980. induced microscale wrinkling of thin hydrophobic multilayers fabricated on flexible shrink-wrap substrates.
- **Huber T, Müssig J, Curnow O, Pang S, Bickerton S, Staiger MP, (2012).** A critical review of all-cellulose composites. *J. Mater. Sci.*, 47, 1171–1186.

- **Kalia S, Kaith BS, Kaur I (2009)**. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polym. Eng. Sci.*, 49, 1253–1272.
- **Kang SM, Lee C, Kim HN, Lee BJ, Lee JE, Kwak MK, Suh KY, (2013)**. Directional oil sliding surfaces with hierarchical anisotropic groove microstructures. *Adv. Mater.*, 25, 5756–5761.
- **Kang SM, You I, Cho WK, Shon HK, Lee TG, Choi IS, Karp JM, Lee H (2010)**. One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9401–9404.
- **Kavalenka MN, Hopf A, Schneider M, Worgull M, Hölscher H (2014)**. Wood-based microhaired superhydrophobic and underwater superoleophobic surfaces for oil/water separation. *RSC Adv.*, 4, 31079–31083.
- **Khalil HPSA, Bhat AH, Yusra AFI (2012)**. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.*, 87, 963–979.
- **Kessler F, Kühn S, Radtke C, Weibel DE (2013)**. Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: Benefits in relation to plasma treatment. *Polym. Int.*, 62, 310–318.
- **Kim HC, Kreller CR, Tran KA, Sisodiya V, Angelos S, Wallraff G, Swanson S, Miller RD (2004)**. Nanoporous thin films with hydrophilicity-contrasted patterns. *Chem. Mater.*, 16, 4267–4272.
- **Kim T, Tahk D, Lee HH (2009)**. Wettability-controllable super water- and moderately oil-repellent surface fabricated by wet chemical etching. *Langmuir*, 25, 6576–6579.
- **Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005)** Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3358–3393.
- **Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W (1998)**. *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany.
- **Kontturi E, Tammelin T, Österberg M (2006)**. Cellulose—Model films and the fundamental approach. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1287–1304.
- **Khalil HPSA, Bhat AH, Yusra AFI, (2012)** Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.*, 87, 963–979.
- **Latthe SS, Terashima C, Nakata K, Sakai M, Fujishima A (2014)**. Development of sol-gel processed semi-transparent and self-cleaning superhydrophobic coatings. *J. Mater. Chem. A*, 2, 5548–5553.
- **Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB (2007)**. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 318, 426–430.
- **Lee SH, Dilworth ZR, Hsiao E, Barnette AL, Marino M, Kim JH, Kang JG, Jung TH, Kim SH (2011)**. One-step production of superhydrophobic coatings on flat substrates via atmospheric rf plasma process using non-fluorinated hydrocarbons. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 476–481.
- **Li J, Kleintschek T, Rieder A, Cheng Y, Baumbach T, Obst U, Schwartz T, Levkin PA (2013)**. Hydrophobic liquid-infused porous polymer surfaces for antibacterial applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 6704–6711.
- **Li JS, Ueda E, Nallapaneni A, Li LX, Levkin PA (2012)**. Printable superhydrophilic-superhydrophobic micropatterns based on supported lipid layers. *Langmuir*, 28, 8286–8291.
- **Li Y, Huang XJ, Heo SH, Li CC, Choi YK, Cai WP, Cho SO, (2007)**. Superhydrophobic bionic surfaces with hierarchical microsphere/SWCNT composite arrays. *Langmuir*, 23, 2169–2174.
- **Liu H, Szunerits S, Xu W, Boukherroub R (2009)**. Preparation of superhydrophobic coatings on zinc as effective corrosion barriers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1, 1150–1153.
- **Liu K, Jiang L (2011)**. Bioinspired design of multiscale structures for function integration. *Nano Today*, 6, 155–175.
- **Liu X, Liang Y, Zhou F, Liu W (2012)**. Extreme wettability and tunable adhesion: Biomimicking beyond nature. *Soft Matter*, 8, 2070–2086.
- **Mahadik S, Mahadik DB, Kavale MS, Parale VG, Wagh PB, Barshilia H, Gupta S, Hegde ND, Rao AV (2012)**. Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, 63, 580–586.
- **Malvadkar NA, Hancock MJ, Sekeroglu K, Dressick WJ, Demirel, MC (2010)**. An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties. *Nat. Mater.*, 9, 1023–1028.
- **Mashkour M, Tajvidi M, Kimura T, Kimura F, Ebrahimi G (2011)**. Fabricating unidirectional magnetic papers using permanent magnets to align magnetic nanoparticle covers natural cellulose fibers. *BioResources*, 6, 4731–4738.

- **Murphy EB, Wudl F (2010).** The world of smart healable materials. *Progr. Polym. Sci.*, 35, 223–251.
- **Neinhuis C, Barthlott W, (1997).** Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann. Bot.* 1997, 79, 667–677.
- **Nguyen TPN, Dufour R, Thomy V, Senez V, Boukherroub R, Coffinier Y, (2014).** Fabrication of superhydrophobic and highly oleophobic silicon-based surfaces via electroless etching method. *Appl. Surf. Sci.*, 295, 38–43.
- **O’Connell DW, Birkinshaw C, O’Dwyer (2008).** TF Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour. Technol.*, 99, 6709–6724.
- **Parker AR, Lawrence CR, (2016).** Water capture by a desert beetle, peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101, 14138–14143.
- **Piret G, Coffinier Y, Roux C, Melnyk O, Boukherroub R (2016).** Biomolecule and nanoparticle transfer on patterned and heterogeneously wetted superhydrophobic silicon nanowire surfaces. *Langmuir*, 24, 1670–1672.
- **Piret G, Desmet R, Diesis E, Drobecq H, Segers J, Rouanet C, Debrie AS, Boukherroub R, Loch C, Melnyk O, (2010).** Chips from chips: Application to the study of antibody responses to methylated proteins. *J. Proteome Res.*, 9, 6467–6478.
- **Piret G, Drobecq H, Coffinier Y, Melnyk O, Boukherroub R (2010).** Matrix-free laser desorption/ionization mass spectrometry on silicon nanowire arrays prepared by chemical etching of crystalline silicon. *Langmuir*, 26, 1354–1361.
- **Rizzello L, Shankar SS, Fragouli D, Athanassiou A, Cingolani R, Pompa PP (2009).** Microscale patterning of hydrophobic/hydrophilic surfaces by spatially controlled galvanic displacement reactions. *Langmuir*, 25, 6019–6023.
- **Reid ML, Brown MB, Moss GP, Jones SA (2008).** An investigation into solvent-membrane interactions when assessing drug release from organic vehicles using regenerated cellulose membranes. *J. Pharm. Pharmacol.*, 60, 1139–1147.
- **Salapare HS, III Guittard F, Noblin X, Taffin de Givenchy E, Celestini F, Ramos HJ (2013).** Stability of the hydrophilic and superhydrophobic properties of oxygen plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 396, 287–292.
- **Sarkar MK, Bal K, He F, Fan J (2011).** Design of an outstanding super-hydrophobic surface by electro-spinning. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 7003–7009.
- **Seo J, Lee S, Han H, Chung Y, Lee J, Kim SD, Kim YW, Lim S, Lee T (2013).** Reversible wettability control of silicon nanowire surfaces: From superhydrophilicity to superhydrophobicity. *Thin Solid Films*, 527, 179–185.
- **Seo J, Lee S, Lee J, Lee T (2011).** Guided transport of water droplets on superhydrophobic-hydrophilic patterned Si nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 4722–4729.
- **Spence KL, Venditti RA, Rojas OJ, Pawlak JJ, Hubbe MA (2011).** Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films. *BioResources*, 6, 4370–4388.
- **Shirtcliffe NJ, McHale G, Newton MI, Perry CC (2003).** Intrinsically Superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*, 19, 5626–5631.
- **Siqueira G, Bras J, Dufresne A (2010).** Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2, 728–765.
- **Sun M, Luo C, Xu L, Ji H, Ouyang Q, Yu D Chen Y (2005).** Artificial lotus leaf by nanocasting. *Langmuir*, 21 8978–8981.
- **Tadanaga K, Katata N, Minami T (1997).** Formation process of super-water-repellent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating films with high transparency by the sol-gel method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3213–3216.
- **Tadanaga K, Morinaga J, Matsuda A, Minami T (2000).** Superhydrophobic-superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol-gel method. *Chem. Mater.*, 12, 590–592.
- **Thomas YRJ, Benayad A, Schroder M, Morin A, Pauchet J (2015).** New method for super hydrophobic treatment of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells using electrochemical reduction of diazonium salts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 15068–15077.
- **Tsai MY, Hsu CC, Chen PH, Lin CS (2011).** Surface modification on a glass surface with a combination technique of sol-gel and air brushing processes. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 8640–8646.
- **Tizzotti M, Charlot A, Fleury E, Stenzel M, Bernard J (2010).** Modification of polysaccharides through controlled/living radical polymerization grafting—Towards the generation of high performance hybrids. *Macromol. Rapid Commun.*, 31, 1751–1772.

- **Wang L, Zhang X, Li B, Sun P, Yang J, Xu H, Liu Y (2011).** Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1277–1281.
- **Wang P, Zhang D, Qiu R (2012).** Liquid/solid contact mode of super-hydrophobic film in aqueous solution and its effect on corrosion resistance. *Corros. Sci.*, 54, 77–84.
- **Wenzel RN (1944).** Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 988–994. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546–551.
- **Wojnárovits L, Földváry CM, Takács E (2010).** Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. *Radiat. Phys. Chem.*, 79, 848–862.
- **Wu D, Wang JN, Wu SZ, Chen QD, Zhao S, Zhang H, Sun HB, Jiang L (2011).** Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding. *Adv. Funct. Mater.*, 21, 2927–2932.
- **Wu D, Wu SZ, Chen QD, Zhang YL, Yao J, Yao X, Niu LG, Wang JN, Jiang L, Sun HB (2011).** Curvature-driven reversible in situ switching between pinned and roll-down superhydrophobic states for water droplet transportation. *Adv. Mater.*, 23, 545–549.
- **Wu H, Zhang R, Sun Y, Lin D, Sun Z, Pan W, Downs P (2008).** Biomimetic nanofiber patterns with controlled wettability. *Soft Matter*, 4, 2429–2433.
- **Wu SZ, Wu D, Yao J, Chen QD, Wang JN, Niu LG, Fang HH, Sun HB (2010).** One-step preparation of regular micropearl arrays for two-direction controllable anisotropic wetting. *Langmuir*, 26, 12012–12016.
- **Wu T, Suzuki H, Su Y, Tang Z, Zhang L, Yomo T (2013).** Bio-inspired three-dimensional self-patterning of functional coatings for PDMS microfluidics. *Soft Matter*, 9, 3473–3477.
- **Xia D (2008).** Brueck, S.R.J. Strongly anisotropic wetting on one-dimensional nanopatterned surfaces. *Nano Lett.*, 8, 2819–2824.
- **Yao X, Song Y, Jiang L (2005).** Applications of bio-inspired special wettable surfaces. *Adv. Mater.* 23, 719–734. *A Chinese nano-society Nat. Mater.*, 4, 355.
- **Yin Y, Liu T, Chen S, Liu T, Cheng S (2008).** Structure stability and corrosion inhibition of super hydrophobic film on aluminum in seawater. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2978–2984.
- **Young T (2009).** An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1805, 95, 65–87. Yu, L.-Y.; Shen, H.-M.; Xu, Z.-L. PVDF-TiO<sub>2</sub> composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO<sub>2</sub> sol-gel method and blending method. *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 1763–1772.
- **Yu L, Dean K, Li L (2006).** Polymer blends and composites from renewable resources. *Progr. Polym. Sci.*, 31, 576–602.
- **Zhai L, Berg MC, Cebeci FÇ, Kim Y, Milwid JM, Rubner MF, Cohen RE (2006).** Patterned superhydrophobic surfaces: Toward a synthetic mimic of the namib desert beetle. *Nano Lett.*, 6, 1213–1217.
- **Zhang L, Wu J, Hedhili MN, Yang X, Wang P (2015).** Inkjet printing for direct micropatterning of a superhydrophobic surface: Toward biomimetic fog harvesting surfaces. *J. Mater. Chem. A*, 3, 2844–2852.
- **Zhang QX, Chen YX, Guo Z, Liu HL, Wang DP, Huang XJ (2013).** Bioinspired multifunctional hetero-hierarchical micro/nanostructure tetragonal array with self-cleaning, anticorrosion, and concentrators for the SERS detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 10633–10642.
- **Zhang X, Zhang J, Ren Z, Li X, Zhang X, Zhu D, Wang T, Tian T, Yang B (2009).** Morphology and wettability control of silicon cone arrays using colloidal lithography. *Langmuir*, 25, 7375–7382.
- **Zhang YL, Xia H, Kim E, Sun HB (2012).** Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. *Soft Matter*, 8, 11217–11231.
- **Zhang X, Jin M, Liu Z, Tryk DA, Nishimoto S, Murakami T, Fujishima A (2007).** Superhydrophobic TiO<sub>2</sub> surfaces: Preparation, photocatalytic wettability conversion, and superhydrophobic-superhydrophilic patterning. *J. Phys. Chem. C*, 111, 14521–14529.
- **Zhang LM (2001a)** Cellulosic associative thickeners. *Carbohydr. Polym.*, 45, 1–10.
- **Zhang LM (2001b)** New water-soluble cellulosic polymers: A review. *Macromol. Mater. Eng.*, 285, 267–275.
- **Zhao Y, Lu Q, Li M, Li X (2007).** Anisotropic wetting characteristics on submicrometer-scale periodic grooved surface. *Langmuir*, 23, 6212–6217.
- **Zhu X, Zhang Z, Men X, Yang J, Xu X (2010).** Rapid formation of superhydrophobic surfaces with fast response wettability transition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 3636–3641.
- **Zhu Y, Zhang J, Zheng Y, Huang Z, Feng L, Jiang L (2006).** Stable Superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments. *Adv. Funct. Mater.*, 16, 568–574.



- **Zimmermann J, Reifler FA, Fortunato G, Gerhardt LC, Seeger S (2008).** A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles. *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3662–3669.