Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 35, No. 2, 151-162 June-July 2022 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2022.3140.2145

Surface Modification of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membrane by Low-Pressure Plasma Polymerization to Improve Long-Term Membrane Performance in Water Desalination Process Based on Air Gap Membrane Distillation Method

Mehrdad Asadolahi and Hossein Fashandi*

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 14 March 2022, accepted: 27 June 2022

ABSTRACT

ypothesis: Today, the lack of access to fresh water has become a serious problem for people around the world. Finding an appropriate method to solve this problem has attracted the attention of many researchers. In recent years, the well-known electrospinning technique has been used as a conventional method to prepare nanofibrous membranes.

Methods: A hydrophobic and oleophobic (omniphobic) nanofibrous membrane made of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) was prepared by electrospinning. The surface of the nanofibrous membrane was modified using low-pressure plasma polymerization. First, the membrane surface was activated using argon gas plasma to generate free radicals on the polymer chain. Then, perfluorodecyl acrylate monomer was polymerized on the surface of nanofibers in a low-pressure plasma medium. The long-term performance of the prepared omniphobic nanofibrous membrane was evaluated in an air gap membrane distillation (AGMD) module. For this purpose, a saline solution (3.5% by wt) containing 0.2 mM of sodium dodecyl sulfate was used as the feed solution.

Findings: To prove the membrane omniphobic characteristic, the contact angle for isopropanol, engine oil, kerosene and water droplets was measured as 120° , 126° , 127° , 140° , respectively. In the AGMD module, the unmodified membrane became wet and unusable after 25 min, whereas the modified membrane maintained a flux of 4.2 L/m².h and salt rejection of 98% for a time period as long as 300 min. To be more precise, in comparison to the unmodified membrane, the long-term performance and wetting resistance of the modified membrane enhanced more than 12 times. In this research, an efficient and relatively simple technique was provided to modify the surface of electrospun PVDF fibers by low-pressure plasma polymerization of perfluorodecyl acrylate monomer. The modified membrane can be considered for water desalination using AGMD technique.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: H.Fashandi@iut.ac.ir

Please cite this article using:

Asadolahi M. and Fashandi H., Surface Modification of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membrane by Low-Pressure Plasma Polymerization to Improve Long-Term Membrane Performance in Water Desalination Process Based on Air Gap Membrane Distillation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 151-162, 2022.

Keywords:

nanofibrous membrane, electrospinning, omniphobic, perfluorodecyl acrylate, low-pressure plasma polymerization اصلاح سطح غشای الکتروریسی شده پلی(وینیلیدن فلوئورید) با پلیمرشدن پلاسمای کمفشار برای بهبود عملکرد بلندمدت غشا در فرایند شیرینسازی آب بر پایه روش تقطیر غشایی فاصله هوایی

مهرداد اسدالهي، حسين فشندي*

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۴۱۵۶

دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۴/۶

مقاله پژوهشی

دسترس پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تكنولوژی پلیمر، سال سیوپنجم، شماره ۲، صفحه ۱۶۲–۱۵۱، ۱۴۱۰ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2022.3140.2145

چکيده

فرضیه: امروزه دسترسینداشتن به آب شیرین به مشکل جدی برای مردم دنیا تبدیل شده است. یافتن روش مناسبی برای حل این مشکل، توجه پژوهشگران بسیاری را جلب کرده است. در سالهای اخیر، الکتروریسی بهعنوان روش متداول برای تهیه غشاهای نانولیفی بهکار گرفته شده است.

روشها: غشای نانولیفی آبگریز-روغنگریز ساخته شده از پلی(وینیلیدن فلوئورید) (PVDF) با روش الکتروریسی تهیه شد. سطح غشای نانولیفی با پلیمر شدن پلاسمای کمفشار اصلاح شد. ابتدا، سطح غشا با استفاده از پلاسمای گاز آرگون به منظور ایجاد رادیکالهای آزاد روی زنجیرهای پلیمری فعال شد. سپس، مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات روی سطح نانوالیاف در محیط پلاسمای کمفشار پلیمر شد. عملکرد بلندمدت غشای نانولیفی آبگریز-روغنگریز تهیه شده، در ماژول تقطیر غشایی دارای فاصله هوا (AGMD) ارزیابی شد. بدین منظور، از محلول آب نمک (٪w ۲/۱) دارای MM ۲/۰ سدیم دودسیل سولفات به عنوان محلول خوراک استفاده شد.

یافتهها: با اندازهگیری زاویه تماس قطرههای ایزوپروپانول، روغن موتور، نفت سفید و آب بهترتیب ۱۲۰، ۱۲۶، ۱۲۷ و ۱۴۰°، ویژگی آبگریزی–روغنگریزی غشا تأیید شد. در ماژول تقطیر غشایی دارای فاصله هوا، غشای اصلاحنشده پس از گذشت ۲۵ min تر و غیرقابل استفاده شد. در حالی که در غشای اصلاحشده پس از گذشت ۲۰۰ min مقدار شار ۴/۲ L/m² و پس زنی نمک ٪۹۸ حفظ شد. به بیان دقیق تر، در مقایسه با غشای اصلاحنشده، عملکرد بلندمدت غشای اصلاح شده و مقاومت آن در برابر ترشدن ۱۲ برابر بهبود یافت. در این پژوهش، روشی کارآمد و نسبتاً ساده برای اصلاح سطح الیاف الکتروریسی شده FV با استفاده از پلیمر شدن مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات تحت پلاسمای کمفشار ارائه شد. غشای اصلاح شده می تواند به منظور شیرین سازی آب با واژههای کلیدی

غشای نانولیفی، الکتروریسی، آبگریز-روغنگریز، پرفلوئورودسیل آکریلات، پلیمرشدن پلاسمای کمفشار

* مسئول مكاتبات: پيامنگار: H.Fashandi@iut.ac.ir

مقدمه

کمبود آب در سراسر جهان به مشکل اساسی برای مردم تبدیل شده است [۱]. رشد جمعیت، آلوده شدن منابع آب در دسترس و توزیع ناعادلانه منابع آب در مناطق مختلف جهان، بر این بحران دامن زده است [۲]. استفاده از منابع آب نامتعارف (آبهای شور، پسابهای صنعتی و شهری) یکی از راه حل های مؤثر برای مواجهه با این مشکل است [۳]. تصفیه پسابها و شیرین سازی آبهای شور به کمک فرایندهای غشایی از جمله مهم ترین و امیدوار کننده ترین روش های شیرین سازی آب به شمار میآیند [۴]. تاکنون از سامانه های غشایی متعددی به منظور تصفیه آب بهره برداری شده که عبارت از تقطیر فراصافش (microfiltration, MD)، میکرو صافش (inanofiltration, NF) و فراصافش (reverse osmosis, RO) هستند [۵].

تقطیر غشایی (MD) فرایند غشایی ناهمدماست که در آن مولکولهای آب در نتیجه تبخیر محلول خوراک (آبنمک) از غشا عبور کرده و در سمت تراویده غشا جمع آوری می شود. نیروی محرک سامانههای تقطیر غشایی اختلاف فشار بخار جزئی در دو طرف غشاست [۶]. از جمله مزایای سامانههای تقطیر غشایی نسبت به سایر روش های شیرین سازی آب می توان به پس زنی اجزای غیر فرار، فشار عملیاتی بسیار کم نسبت به اسمز معکوس و دمای عملیاتی کمتر نسبت به فرایندهای تقطیر گرمایی اشاره کرد [۷].

با توجه به مواد مصرفی، از روشهای مختلفی مانند کشش، سنتز الگو (template synthesis)، جدایی فاز، تَفتجوشی و الکتروریسی برای ساخت غشاهای MD استفاده شده است. از میان روشهای بیانشده، الکتروریسی بهدلیل سادگی فرایند و معماری مناسب در ساخت نانوالیاف با پلیمرهای متفاوت، مورد توجه قرار گرفته است [۸]. نانوالیاف در ابعاد نانومتر خواص جالب توجه و منحصر بهفردی نشان میدهند. از جمله این ویژگیها می توان به تخلخل زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، انعطاف پذیری زیاد در فرایند اصلاح سطح، قابلیت واپایش شکل شناسی سطحی نانوالیاف، استحکام زیاد، اندازه منفذهای بزرگتر و نسبت سطح به حجم بسیار زیاد اشاره کرد [۹]. فرایند الکتروریسی به شکل امروزی را برای نخستین بار Morton و Cooley به کار گرفتند [۱۰]. الکتروریسی روش نسبتاً نوینی برای تولید غشاهای نانولیفی متخلخل از پلیمرهای مختلف بهشمار می آید. عوامل متعددی قابلیت تغییر در ساختار غشاهای نانولیفی تولیدشده به روش الکتروریسی را دارند از جمله مهمترین آنها میتوان به موارد زیر اشاره کرد [۱۱]:

- پارامترهای الکتروریسی (ولتاژ، سرعت تغذیه، سرعت جمعکننده،

نوع جمعکننده و فاصله ریسندگی)؛

- شرایط محیطی (رطوبت، دما، بخار حلال و جریان هوا در محیط الکتروریسی) و

ه پلی(وینیلیدن فلوئورید) با پلیمر شدن پلاسمای کمفشا<u>ر در ای .</u>

- ویژگیهای محلول پلیمری (نوع حلال، خاصیت کشسانی سیال، غلظت، وزن مولکولی پلیمر، رسانندگی الکتریکی، کشش سطحی و درهمرفتگی زنجیر).

فرايند الكتروريسي را ميتوان با محلول و مذاب پليمري انجام داد. اما، الکتروریسی محلول پلیمری توجه بیشتری را جلب کرده است [17]. Feng و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۰۸ برای نخستین بار از نانوالیاف الکتروریسی شده پلی (وینیلیدن فلوئورید) (PVDF) بهعنوان غشای نانولیفی در سامانه تقطیر غشایی فاصله هوایی، بهمنظور شیرینسازی آب استفاده کردند. در این پژوهش، عواملی همچون ولتاژ، سرعت جمع کننده، غلظت نمک در محلول خوراک و اختلاف دمای سمت سرد و گرم بهعنوان متغیر و عوامل مؤثر بر شار آب بررسی شده است. وجود برخی مواد با کشش سطحی کم مانند روغنها و سطحفعالها در منابع آبی میتواند باعث تَرشدگی و گرفتگی غشا شود. این موضوع کاهش تراوایی و عملکرد بلندمدت غشا در فرایندهای تقطیر غشایی را بهدنبال خواهد داشت. بنابراین نقش غشای پلیمری در بازده فرایند تقطیر غشایی بسیار پررنگ است [۱۴]. غشایی که با هدف شیرینسازی آب در سامانه تقطیر غشایی استفاده می شود، باید ساختار متخلخل و آب گریز داشته باشد. در حال حاضر از غشاهای پلیمری مانند PVDF، پلی(تترافلوئورواتیلن) (PTFE) و پلی پروپیلن (PP) به طور گسترده در زمینه تقطیر غشایی استفاده می شود. از جمله نواقص این غشاهای پلیمری می توان به مواردی همانند شار کم و ترشدگی اشاره کرد [۶].

به منظور ایجاد سطحی ابر آب گریز، شیمی سطح و کنترل ساختار سطحی اهمیت زیادی دارد. در سال های اخیر، مطالعات گسترده ای به منظور ابر آب گریزی غشاهای به کاربرده شده در سامانه تقطیر غشایی انجام شده است. در همین راستا Deka و همکاران [۸] توانستند با بهره گیری از روش الکتروریسی /الکتروافشانش نمونه ابر آب گریز تهیه کنند. در این پژوهش، نخست نانوالیاف الکتروریسی شده پلی (وینیلیدن فلوئورید-co-هگزافلوئوروپروپیلن) رویسی شده پلی (وینیلیدن فلوئورید-co-هگزافلوئوروپروپیلن) به همراه پر فلوئورودسیل تری اتوکسی سیلان درون محلول پلیمری به همراه پر فلوئورودسیل تری اتوکسی سیلان درون محلول پلیمری است. بیشترین زاویه تماس برای نمونه بهینه در این پژوهش ^{(۵} گزارش شده است. خاصیت ضدگرفتگی و ضدتر شوندگی غشای نانولیفی در محلول آب نمک با وجود هیومیک اسید و ترکیبات آلی

محلول در آب، تأیید شده است. امینی و همکاران [16] اثر تغییرات قطر نانوالياف الكتروريسي شده PVDF را بر خواص ضدآب، تنفس پذیری و ضدباد غشای نانولیفی ارزیابی کردند. نتایج بیانگر آن بود که کاهش قطر نانوالیاف باعث بهبود خواص ضدآب و ضدباد غشای نانولیفی شده است، در حالی که این تغییرات اثر منفی بر تنفس پذیری غشا نداشته است. Yan و همکاران [۱۶] با استفاده از روش الکتروریسی و جادادن نانولولههای کربن (CNT) درون الیاف، غشای نانوکامیوزیتی PVDF/CNT تولید کردند که افزایش شار آب و همزمان خاصیت آبگریزی زیادی از غشا، گزارش شده است. Hou و همکاران [۱۷] با تولید غشای هیبریدی دولایه از پلی(تترا فلوئورواتيلن)-پلى(وينيل الكل) (PTFE/PVA-Si) بەكمك روش الکتروریسی، مقدار گرفتگی سطح غشا را در سامانه تقطیر غشایی بەمنظور تصفيه پساب نفتى بەمقدار شايان توجهى بهبود دادند. نمونه تهیهشده دارای خاصیت روغن گریزی و آبدوستی بود. An و همكاران [۱۸] با پوششردهی پرفلوئورودسیل تریاتوکسی سیلان بر سطح نانوالياف الكتروريسي شده از پلي(وينيليدن فلوئوريد-co- هگزا فلوئوروپروپیلن) (PVDF-HFP) غشای آبگریز و روغن گریز تولید كردند. نمونه تهیهشده در این پژوهش با حفظ پسزنی نمک و شار آب زیاد، عملکرد بلندمدت مناسبی را نشان داد. Zhang و همکاران [۱۹] با الكتروافشانش محلول داراي نانوذرات تيتانيم اكسيد-نانولوله كربن-پرفلوئورودسيل ترىاتوكسى سيلان روى فيلم پليمرى PVDF توانستند ساختار سلسله مراتبی ابرآبگریز تولید کنند. افزایش ./۱۶۷ برای کمترین فشار تراوشپذیری مایع (LEPw) و زاویه تماس ۰۸/۱± ۱۷۲ برای قطره آب گزارش شد. حاجی و همکاران [۲۰] خاصت آبگریزی و تنفسپذیری نمونه الیاف پشم-پلیاستر اصلاحشده سطح با پلاسمای کمفشار و نمونه اصلاحشده را با روش مرسوم پوششدهی-خشککردن-پخت ارزیابی کردند. بررسیها نشان داد، استفاده از روش پلاسمای کمفشار ثبات شستوشویی، یکنواختی و تنفس پذیری زیادتری را نسبت به روش پوشش دهی-خشککردن-يخت ايجاد كرده است.

در بین روشهای اصلاح سطح، پلاسما روشی مقیاس پذیر و کاربردی برای ایجاد سطوح ابرآب گریز است [۲۱]. به طور خاص، اصلاح سطح در فرایند پلاسما با استفاده از تترافلوئورومتان (CF_4) باعث جایگزینی گروهای عاملی آب گریز در سطح غشا می شود و افزایش خواص آب گریزی را به همراه دارد [۲۲]. مطالعات پیشین نشان داده است، پلاسمای سطح با گاز CF_4 قابلیت ایجاد سطح پلیمری دارای گروههای فلوئور را دارد که موجب کاهش ضریب اصطکاک و انرژی سطحی می شود. این موضوع ویژگی

آبگریزی غشا را تقویت میکند و در نهایت به افزایش کارایی غشا منجر میشود [۲۳].

Wei و همکاران [۲۴] با استفاده از گاز CF₄ سطح غشای الكتروريسي شده PVDF را اصلاح كردند. نمونه تهيه شده داراي ویژگی آبگریز و روغنگریز بود. مقدار عملکرد بلندمدت و فشار تراوش پذیری مایع بهمقدار شایان توجهی افزایش یافته است. اخیراً برخی از پژوهشگران اثر اصلاح سطح پلاسما با گاز CF₄ بر عملکرد غشاهای تجاری تهیهشده را با روش جدایی فاز بررسی کردند [۲۵]. نتایج حاکی از آن است که اصلاح سطح پلاسما خواص و عملکرد غشا را بهبود بخشیده است. با وجود این، مطالعات اندکی در زمینه اصلاح سطح الیاف و غشاهای نانولیفی با روش پلاسما انجام شده است. نانوالیاف تولیدشده با روش الکتروریسی از سطح ویژه مناسبی برخوردارند. اگر پلیمر استفادهشده در این روش خاصیت آبگریزی داشته باشد، الكتروريسي آن باعث افزايش خاصيت آب گريزي نمونه نهایی میشود. اصلاح سطح آبگریز نانوالیاف بهکمک پلاسما کاهش انرژی سطحی را بههمراه دارد [۲۶]. تهیه غشای نانولیفی با عملکرد بلندمدت برای استفاده در سامانههای تقطیر غشایی گامی ارزشمند برای شيرين سازي آب و خروج از بحران عظيم كمآبي در جهان است.

بهطور کلی می توان گفت، پلیمرشدن سطحی با روش پلاسما بهعنوان روش کارآمدی برای نشاندن لایههای پلیمری نازک روی سطوح مختلف شناخته شده است. از جمله مهمترین ویژگی این روش قابلیت زیاد آن در تغییر خاصیت ترشوندگی سطوح گزارش شده است [۲۷]. با وجود مطالعات انجامشده در این زمینه [۲۸]، همچنان چالشهای متعددی بهمنظور توسعه این روش وجود دارد. در این پژوهش، اصلاح سطح غشای نانولیفی PVDF تهیهشده با الکتروریسی به روش پلیمرشدن پلاسمای کمفشار (با شیوه پالسی) بهمنظور ایجاد سطحی آبگریز و روغنگریز (omniphobic) بررسی شد. ابتدا فرایند فعالسازی سطح نانوالیاف با پلاسمای آرگون در شرایط بهینه (در حالت پیوسته) انجام شد. سپس پلیمرشدن پرفلوئورودسیل آکریلات در محیط پلاسمای کمفشار در حالی انجام شد که پارامترهای لازم برای انجام پلیمرشدن مناسب بود. عملکرد نهایی غشای اصلاح سطحشده با روش پلاسمای كمفشار و غشاى اوليه بهكمك ماژول تقطير غشايي با فاصله هوا (air gap membrane distillation, AGMD) ارزیابی شد. اثر اصلاح سطح بر اساس پلاسمای کمفشار روی شکل شناسی سطحی نانوالياف، توزيع قطر نانوالياف، خاصيت ترشوندگي غشا، عملكرد بلندمدت، ساختار شیمیایی غشا و فشار تراوش پذیری مایع نسبت به غشای اولیه ارزیابی و مقایسه شد.

تجربى

مواد

پلی(وینیلیدن فلوئورید) (PVDF, Kynar 761, Mw = ۴۵۰/۰۰۰ Da) از شرکت فرانسوی Arkema تهیه شد. استون، دیمتیل استامید (DMAc)، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. تمام مواد دریافتی بدون خالص سازی استفاده شدند. در شکل ۱ ساختار شیمیایی مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات نشان داده شده است.

دستگاهها و روشها

تهيه غشاي الكتروريسيشده

اولين مرحله در تهيه غشاي الكتروريسي شده، تهيه محلول پليمري همگن است. بدین منظور، محلول پلیمری یکنواخت از PVDF با غلظت پليمر ٪۱۲ وزني با استفاده از حلال تهيهشده از مخلوط استون و دىمتيل استاميد (۴:۲ وزنى/وزنى) تهيه شد. بدين منظور، وزن مشخصی از پلیمر با حجم معینی از حلال مخلوط شد و بهمدت h ۲۴ h در دمای ۵۰°C با همزن مغناطیسی، تحت همزدن قرار گرفت. محلول یلیمری تهیهشده درون سرنگ با ظرفیت ML ۵ بارگیری شده و با سرعت تغذیه ۱ mL/h ریسیده شد. در فرایند الكتروريسى، ولتاژ kV و فاصله بين نوك سوزن تا جمعكننده ۱۵ cm انتخاب شد. نانوالیاف روی جمعکنندهای از جنس آلومینیم جمعآوری شد. الکتروریسی در شرایط محیطی دمای C°t±۴° و رطوبت ٪۵±۲۵، برای تمام نمونهها انجام شد. پس از الکتروریسی بهمنظور حذف حلالهاي باقىمانده درون ساختار غشاهاي نانوليفي، نمونهها بهمدت h h درون گرمخانه خلأ در دمای C°۵۰ قرار گرفتند. یس از آن بهمنظور بهبود خواص مکانیکی غشای نانولیفی عملیات یرس گرمایی در دمای C°۱۲۰ و فشار bar ا روی آنها انجام شد.

اصلاح سطح غشاي تهیهشده با پلیمرشدن پلاسمای کم فشار

اصلاح سطح غشای الکتروریسیشده با سامانه پلاسمای کمفشار



Fig. 1. Chemical structure of the perfluorodecyl acrylate monomer.

(ساخت شرکت ایرانی بسافن)، جفتشده با مولد بسامد رادیویی (ساخت شرکت ایرانی بسافن)، جفتشده با مولد بسامد رادیویی محفظه دستگاه پلاسما تحت خلأ، در دمای 2°۶۵ قرار گرفت. عملیات فعالسازی و تمیزکاری سطح غشای نانولیفی با گاز آرگون و سرعت تزریق mL/mi ۵۰ توان ۲۰۰۷، زمان min ۵ و به شیوه پیوسته انجام شد. سپس، پلیمرشدن سطحی در محفظه پلاسما با استفاده از مونومر مایع پرفلوئورودسیل آکریلات با سرعت تزریق استفاده از مونومر مایع پرفلوئورودسیل آکریلات با سرعت زریق نانولیفی PVDF در شکل ۲ نشان داده شده است. شرایط اصلاح سطح الیاف با پلاسما و کدهای تخصیصیافته به هر نمونه در جدول ۱ آمده است.

بررسی مشخصات ساختاری غشاهای تهیهش*د*ه

شکل شناسی سطحی غشای الکتروریسی شده PVDF با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM Tescan mira3) مدل FESEM Tescan mira3 ساخت ساخت شرکت Tescan از جمهوری چک بررسی شد. بدین منظور، عملیات پوشش دهی سطح به کمک نانوذرات طلا با ضخامت ۲۰ nm انجام شد.

فشار تراوش پذیری مایع (liquid entry pressure, LEPw) نشان دهنده مقاومت غشا در برابر نشت مایع است. پس از قراردادن غشای نانولیفی درون ماژول انتهابسته، ۵۰ mL ۵۰ آب درون ماژول ریخته شد. سپس، فشار گاز نیتروژن اعمال شده به آب به آرامی با فاصله bar ۸/۱ افزایش داده شده و در هر فشار به مدت ۵۰ ml زمان داده شد. با مشاهده نخستین قطره های آب، فشار ثبت شده به عنوان LEPw غشا گزارش شد.

کشش سطحی محلول خوراک، پیش و پس از افزودن SDS



شکل ۲- طرحواره اصلاح سطح غشای نانولیفی PVDF و تهیه غشای آبگریز-روغنگریز با فرایند پلیمرشدن پلاسمای کمفشار.

Fig. 2. Schematic of PVDF nanofibrous membrane surface modification and preparation of an omniphobic membrane using low-pressure plasma polymerization process.

جدول ۱- شرایط اصلاح سطح الیاف با استفاده از پلاسما به همراه کدهای تخصیص یافته به غشاها. Table 1. Conditions of fiber surface modification using plasma along with codes assigned to the membranes.

Membrane code	Hydrophobic plasma				Argon plasma			
	Plasma mood	Power	T _{off}	T _{on}	Plasma mood	Time	Ar flow	Power
		(W)	(µs)	(µs)	r lasina mood	(min)	(mL/min)	(W)
M_0	-	-	-	-	-	-	-	-
1	Pulse	50	20000	30	Continuous	5	50	100

$$J(L/m^{2}.h) = \frac{\Delta g}{A.t}$$
(1)

در این معادله، t، A، β و J بهترتیب زمان عملیات (h)، سطح مؤثر غشا (m²)، وزن آب شیرین جمع آوری شده (kg) و شار تراویده (L/m².h) است. از معادله (۲) برای محاسبه درصد پسزنی نمک استفاده شد. رسانندگی الکتریکی محلول خوراک و آب شیرین جمع آوری شده، با رسانش سنج اندازه گیری شد [۲۶]:

$$R (\%) = \frac{C_{\rm f} - C_{\rm p}}{C_{\rm F}} \times 100$$
 (7)

در این معادله، C_F ،C_P و R بهترتیب رسانندگی الکتریکی آب جمع آوریشده، رسانندگی الکتریکی در سمت خوراک و مقدار پسزنی نمک (٪) بهوسیله غشاست. در شکل ۳ طرحواره سامانه تقطیر غشایی دارای فاصله هوای بهکارگرفته شده در این پژوهش، نشان داده شده است.

نتايج و بحث

شکلشناسی غشاهای تولیدشده پیش و پس از اصلاح سطح الیاف

در شکلهای ۴ (a) و ۴ (b)، بهترتیب ریزنگارهای FE-SEM گرفته شده از سطح غشاهای اصلاح نشده (M_0) و اصلاح شده (M_1) با بزرگنمایی های مختلف نشان داده است. همان طور که در شکل ۴ (a) دیده می شود، نانوالیاف PVDF بدون دانه و با سطح بیرونی (خارجی) کاملاً صاف روی هم قرار گرفته اند. در حالی که ساختار سطحی الیاف پس از پلیمر شدن پلاسمای کم فشار همان طور که در شکل ۴ (d) نشان داده شده، به طور شایان توجهی تغییر کرده است. همان طور که پیش تر عنوان شد، اصلاح سطح اولیه غشای نانولیفی همراه با تزریق گاز آرگون و با سرعت mL/mim ۵۰، توان مولد ۷۰۰ W به کمک دستگاه Dataphysics مدل DCAT 11 ساخت آلمان با دقت ۰/۰۱ mN/m اندازه گیری شد. در این روش، دمای محلول به کمک سامانه گردش آب خودکار ثابت نگه داشته می شود. سپس، تیغه فلزی وارد محلول شده و با سرعت مشخصی از نمونه خارج می شود. مقدار نیروی واردشده بر تیغه فلزی به کمک ترازوی با دقت پنج رقم اعشار اندازه گیری شد.

به منظور بررسی خاصیت آب گریزی و ترشدگی غشای الکتروریسی شده از آزمون زاویه تماس استفاده شد. غشا روی سطحی هموار قرار داده شد و با دقت، قطره هایی با حجم μμ ۸ از آب، ایزوپروپانول، نفت و روغن روی سطح غشا قرار داده شد. سپس، از قطره های قرار گرفته روی سطح غشا، با استفاده از دوربین Image J تصویر برداری شد. زاویه تماس نمونه ها با نرمافزار Jmage J محاسبه شد.

به منظور شناسایی کیفی گروه های عاملی موجود در ساختار غشاهای تولیدشده پیش و پس از اصلاح سطح، از طیف نمایی زیر قرمز تبدیل فوریه با روش بازتاب کلی تضعیف شده (ATR-FTIR) Bomem Hartmann & Braun MR Series100 به کمک دستگاه Bomem Hartmann ساخت کانادا بهره گرفته شد. همچنین، گروه های عاملی موجود در ساختار مونومر نیز با آزمون FTIR شناسایی شدند.

آزمون تقطير غشايي

از سامانه تقطیر غشایی دارای فاصله هوا (AGMD) برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده استفاده شد. بدین منظور، غشا با ابعاد مؤثر m۸ ۸ × ۴ درون ماژول تقطیر غشایی دستساز دارای فاصله هوایی با عمق ۴ mm قرار داده شد. سرعت گردش محلول در سمت خوراک و در سمت سرد L/h ۳۵ در نظر گرفته شد. دمای جریان خوراک دارای نمک و سطح فعال ۵°۵±۵۰ بود و در تمام طول آزمون، ثابت نگه داشته شد. در واقع، به منظور بررسی اثر اصلاح سطح بر عملکرد بلندمدت غشای الکتروریسی شده PVDF از SDS با غلظت MM ۲/۰ در محلول خوراک استفاده شد. شار غشا از معادله (۱) محاسبه شد [۲۶]:

•

مهرداد اسدالهی، حسین فشندی



شکل ۳- طرحواره سامانه تقطیر غشایی دارای فاصله هوا (AGMD). Fig. 3. Schematic of air gap membrane distillation (AGMD) system.

فعالسازی سطح، توان ایجاد حکاکی روی سطح الیاف را نیز دارد [۲۹]. در مرحله نهایی، پس از ایجاد موقعیتهای فعال روی سطح نانوالیاف، مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات به محفظه پلاسما تزریق شد. وجود مونومر در دمای ۲۵۵۶ و محیط پلاسما، شرایط مناسبی را برای پلیمرشدن مونومر فراهم میسازد. در واقع، وجود رادیکالهای آزاد در محیط پلاسما و نیز روی سطح الیاف فعالسازی شده با گاز



ح غشای الکتر وریسی شده پلی(وینیلیدن فلوئورید) با پلیمر شدن پلاسمای کمفشار برای ...

عملکرد غشاهای تولیدشده پیش و پس از اصلاح سطح الیاف

در جدول ۲ مقادیر فشار تراوش پذیری مایع (LEPw) اندازه گیری شده برای غشاهای تولیدی گزارش شده است. همان طور که دیده می شود، LEPw برای غشای اصلاح شده در مقایسه با غشای اصلاح نشده، ٪۲۵ افزایش یافته است. یکی از مهم ترین ویژگی های غشای استفاده شده در سامانه تقطیر غشایی، پایداری غشا در برابر تر شدن در آزمون بلندمدت است. این ویژگی با LEPw ارزیابی می شود. Mev را



شکل ۴- ریزنگارهای FE-SEM با بزرگنماییهای مختلف از (a1)، (a2)، (a3)، (a3)، (a3)، (b2) و (b1)، (b2)، (b2)، (b2)، (b2) غشای اصلاح نشده M_1 و (M_1)، (b3)، (b3)، (b3)، (b3)، (b3)، (b3)، (b2) فشای اصلاح نشده M_1.

Fig. 4. FE-SEM micrographs with various magnifications: (a_1) , (a_2) , (a_3) , (a_4) unmodified membrane M_0 and (b_1) , (b_2) , (b_3) , (b_4) modified membrane M_1.

101



شکل ۵- توزیع قطر نانوالیاف در غشاهای (a) اصلاحنشده M_0 و (b) اصلاح شده M_1. Fig. 5. Nanofibrous diameter distribution in (a) unmodified membrane M 0 and (b) modified membrane M 1.

غشای اصلاحشده در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود، با افزایش کشش سطحی مایع، زاویه تماس قطره مربوط روی سطح غشا نیز افزایش می یابد که حاکی از قابلیت بیشتر غشا برای مقاومت در برابر ترشدگی با مایع مزبور است. همچنین دیده می شود، غشای نانولیفی اصلاح شده به خوبی توانسته مواد با کشش سطحی کم از جمله ایزوپروپانول را با زاویه تماس بیش از ۱۲۰[°] روی خود نگه دارد. بنابراین می توان گفت، غشای اصلاح شده دارای ویژگی آب گریز و روغن گریز است. اصلاح سطح

مهرداد اسدالهی، حسین فشندی



Isopropanol Engine oil Cooling oil Kerosene Water

شکل ۶- زاویه تماس مایعهایی با کششهای سطحی متفاوت روی سطح غشای اصلاحشده M_1.

Fig. 6. The contact angle of liquids with different surface tensions on the surface of the modified membrane (M_1) .

می توان به عنوان کمترین فشار لازم برای نفوذ مایع (آب) به درون حفره غشا و در نهایت ترشدن آن تعریف کرد. در فرایند تقطیر غشایی هر چقدر مقدار LEPw بیشتر باشد، احتمال ترشدن غشا کمتر است. مقدار LEPw برای نمونه خام، پیش از پرس گرمایی har مادازه گیری شد، در حالی که پس از عملیات پرس گرمایی در دمای ۲۰°۲۱ و فشار tad ۱ این مقدار به rad ۱ افزایش یافته است. نتایج مشابهی نیز در مرجع ۳۴ قابل مشاهده است. بنابراین می توان عنوان کرد، افزایش Rev به دو عامل اصلاح سطح غشای الکتروریسی شده و نیز پرس گرمایی بستگی دارد. عامل اول باعث دفع مولکول های آب شده و عامل دوم افزایش تراکم ساختار غشا و کاهش اندازه منفذها را به همراه داشته است.

نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس برای مایعهای مختلف شامل ایزوپروپانول، روغن موتور، روغن خوراکی، نفت و آب با کششهای سطحی بهترتیب ۲۳ ،۳۰، ۵۹ ،۵۰، mN/m ۲۷ برای

 $M_1 ext{ of } M_0 ext{ of } M_0$ برای غشاهای $M_0 ext{ of } M_0$ (LEPw) Table 2. Liquid entry pressure (LEPw) for M_0 and M_1 membranes.

Membrane	Hot press	LEP _w (bar)	
code	temperature (°C)		
M_0	Not pressed	0.8	
M_0	120	1	
M_1	Not pressed	1	
M_1	120	1.25	

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوپنجم، شماره ۲، خرداد–تیر ۱٤۰۱



شکل ۷– تصاویر گرفته شده با دوربین دیجیتال از مایع هایی با کشش های سطحی مختلف روی سطح: (a) غشای اصلاح نشده و (b) غشای اصلاح شده. Fig. 7. Images taken by a digital camera from liquids with different surface tensions on the surface of: (a) the unmodified membrane and (b) the modified membrane.

شدید پیک در عدد موجی ^۱-۱۲۰۳ cm مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه عاملی _CF₂، گواه مناسبی برای پیوند بین مونومر و زنجیر پلیمری نانوالیاف PVDF است.

, . شده یلی(وینیلیدن فلوئورید) با یلیمر شدن یلاسمای کمفشار برای..

پس از حصول اطمینان از موفقیت فرایند پلیمرشدن پلاسما در اصلاح سطح غشای الکتروریسیشده PVDF، در این مرحله، قابلیت غشای اصلاحشده در استفاده بلندمدت از آن درون ماژول AGMD



شکل ۸-طیفهای ATR-FTIR غشای اصلاحنشده (M_0) و غشای اصلاحشده (M_1) بههمراه طیف FTIR مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات.

Fig. 8. ATR-FTIR spectra of unmodified (M_0) and modified (M_1) membranes along with FTIR spectrum of perfluorodecyl acrylate monomer. غشای نانولیفی با یلیمرشدن پلاسمای کمفشار باعث یلیمرشدن مونومر يرفلوئورودسيل آكريلات روى سطح نانوالياف PVDF شده است. در شکل ۷ که با دوربین دیجیتال بهدست آمده است، مشاهده می شود، غشای نانولیفی اصلاحنشده قطرههای نفت، روغن موتور و ایزویروپانول را بهراحتی جذب میکند. در حالی که غشای اصلاح شده تمام قطره ها را به شکل کروی روی سطح خود نگه داشته است. طیفهای ATR-FTIR غشاهای تهیهشده پیش و پس از اصلاح به همراه طیف FTIR مونومر در شکل ۸ نشان داده شده است. ییکهای مربوط به گروههای عاملی مختلف موجود در ساختار شیمیایی مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات در جدول ۳ فهرست شده است. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، طیف ATR-FTIR نمونه اصلاحشده (M_1) نسبت به نمونه اصلاحنشده (M_0)، تفاوت آشکاری را در عددهای موجی مشخصی، نشان میدهد. وجود پیک مربوط به گروه عاملی C=O در عدد موجی ۱۷۳۴ cm⁻¹ مؤید وجود پلیمر پلی(پرفلوئورودسیل آکریلات) روی سطح غشای اصلاحشده و در نتيجه موفقيت فرايند يليمرشدن يلاسماست. اين در حالي است که در طیف مربوط به غشای اصلاحنشده (M_0) در این محدوده از عدد موجی، پیکی مشاهده نمی شود. بررسی طیفهای FTIR نشان داده است، عمليات پلاسما روى نانوالياف PVDF باعث حكاكى سطح الیاف و کنده شدن اتمهایی از زنجیر اصلی می شود [۳۵]. ایجاد رادیکال آزاد روی مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات در محیط پلاسما و نیز موقعیت ایجادشده روی زنجیر پلیمری الیاف، شرایط مناسبی را براي پيوند مونومر با زنجير اصلي پليمر فراهم مي کند [٣٢]. تقويت



شکل ۹- شار تراوایی اندازه گیری شده برای غشاهای تولید شده پیش (M_0) و پس (M_1) از اصلاح سطح برای بررسی عملکرد بلندمدت آنها.

Fig. 9. Permeate flux measure for the produced membranes before (M_0) and after (M_1) surface modification to evalu-

گروههایی با انرژی سطحی کم روی سطح غشای نانولیفی و در نتیجه کاهش انرژی سطحی غشای اصلاحشده با فرایند پلیمرشدن پلاسمای کمفشار باعث شده است، مقاومت غشای اصلاحشده 1_M در برابر ترشدگی افزایش یابد و پس از گذشت حدود ۳۰۱۰ غشای اصلاحشده همچنان عملکرد بسیار خوبی را نشان میدهد.

نتيجه گيرى

در پژوهش حاضر غشای نانولیفی PVDF با بهره گیری از روش الکتروریسی تهیه شده و سپس سطح آن با مونومر پرفلوئورودسیل آکریلات به کمک فرایند پلیمرشدن پلاسمای کمفشار اصلاح شد تا به سطح آب گریز-روغن گریز تبدیل شود. پلیمرشدن مونومر مزبور روی سطح الیاف با پلاسمای کمفشار افزایش قطر نانوالیاف و ناهمواری سطح نانوالیاف را به همراه داشت. موفقیت فرایند اصلاح سطح غشا با آزمون ATR-FTIR و نیز اندازه گیری زاویه تماس قطرههایی از مایعات با کشش سطحیهای مختلف بررسی و تأیید شد. زاویه تماس قطرههای ایزوپروپانول، روغن و نفت روی سطح غشای اصلاح شده به بیش از ^۹۱۲۰ افزایش یافت. در حالی که این مقادیر برای نمونه اصلاح نشده صفر درجه گزارش شد. افزون بر این، افزایش ٪۲۵ فشار تراوایی مایع (LEPw) برای نمونه اصلاح شده در مقایسه با

مونومر	FTIR	طيف	در	مشاهدهشده	پیکھای	۳-	جدول
				.[٣۶]	بل أكريلات	رودسي	پرفلوئور

Table 3. Investigation of peaks observed in FTIR spectrum of perfluorodecyl acrylate monomer [36].

Modes of with ration	Functional	Peak position	
would of vioration	group	(cm ⁻¹)	
Bending (wagging)	CF ₂	530	
Bending (rocking)	CF ₂	652	
Bending (rocking)	С-Н	699	
Bending	C=C	842	
-	CF ₃	986	
-	CF	1083	
Symmetric stretching	CF_2	1145	
Stretching	C-O	1195	
C-F Stretching in CF ₂ -CF ₃ groups	C-F	1240	
C-H wagging in CH_2 group			
Bending	С-Н	1412	
Stretching	C=C	1638	
Stretching	C=O	1736	

بررسی شد. در نخستین گام عملکرد بلندمدت دو نمونه M_1 و M_0 با استفاده از محلول آب نمک با غلظت wt. ۳/۵ به عنوان خوراک، با سامانه AGMD ارزیابی شد. دما و سرعت حجمی در سمت خوراک بهترتیب C°۰۵ و L/h تنظیم شد. دما و سرعت حجمی در سمت سرد ماژول نیز بهترتیب C°C و L/h ۳۵ برای تمام آزمونهای AGMD در نظر گرفته شد. با گذشت ۱۲۰ min از عملکرد سامانه AGMD، مقدار پس زنی نمک ./۹۸ و شار تراوایی ۳/۸ و AGMD بهترتیب برای غشاهای M_0 و M_1 ثبت شد. در شکل ۹ عملکرد بلندمدت غشاهای تولیدشده پیش از اصلاح سطح (M_0) و پس از آن (M_1) و نیز مقدار پسزنی نمک نشان داده شده است. هنگامی که SDS ۱۰/۲ mM به محلول خوراک (آبنمک با غلظت /۳/۵ wt) اضافه شد، کشش سطحی محلول از ۳۲/۱۲ mN/m به ۳۲/۱۲ mN/m کاهش یافت. همانطور که در شکل ۹ دیده می شود، وجود سطح فعال در داخل محلول خوراک و در نتیجه کاهش کشش سطحی محلول خوراک باعث شده است، غشای M_0 عملکرد خود را پس از گذشت ۲۰ min از دست بدهد. به بیان دیگر، پس از تماس محلول خوراک با غشا منفذهای غشا بهآرامی تَر میشوند و شار بخار آب عبوری از غشا به صفر کاهش می یابد. از سوی دیگر، ایجاد

ارزان قیمت برای ایجاد سطوح آب گریز-روغن گریز است. به منظور عبور از چالش کم آبی در سرتاسر جهان، می توان از روش تقطیر غشایی به عنوان روش کمکی مناسب استفاده کرد. با توجه به عملکرد بلندمدت غشای 1_M و بهبود خواص ترشوندگی آن پس از اصلاح سطح، می توان غشایی با ویژگی های غشای 1_M را به عنوان گزینه مناسبی برای فرایند شیرین سازی آب در سامانه تقطیر غشایی معرفی کرد.

اصلاح سطح غشای الکتروریسی شده یلی(وینیلیدن فلوئورید) با پلیمر شدن پلاسمای کمفشار برای ...

مراجع

- Mekonnen M.M. and Hoekstra A.Y., Four Billion People Facing Severe Water Scarcity, *Sci. Adv.*, 2,1-6, 2016.
- Lalia B.S., Kochkodan V., Hashaikeh R., and Hilal N., A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship, *Desalination*, **326**, 77-95, 2013.
- Dow N. and Duke M., Demonstration of Membrane Distillation on Textile Waste Water: Assessment of Long Term Performance, Membrane Cleaning and Waste Heat Integration, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 3, 1-32, 2017.
- Su C.I., Shih J.H., Huang M.S., Wang C.M., Shih W.C., and Liu-sheng Y., A Study of Hydrophobic Electrospun Membrane Applied in Seawater Desalination by Membrane Distillation, *Fibers Polym.*, 13, 698-702, 2012.
- Subramani A. and Jacangelo J.G., Emerging Desalination Technologies for Water Treatment: A Critical Review, Water *Res.*, 75,164-187, 2015.
- El-Bourawi M.S., Ding Z., Ma R., and Khayet M., A Framework for Better Understanding Membrane Distillation Separation Process, J. Member. Sci., 285, 4-29, 2006.
- Tijing L.D., Choi J.S., Lee S., Kim S.H., and Shon H.K., Recent Progress of Membrane Distillation Using Electrospun Nanofibrous Membrane, *J. Member. Sci.*, 453, 435-462, 2014.
- Deka B.J., Guo J., and An A.K., Robust Dual-Layered Omniphobic Electrospun Membrane with Anti-wetting and Antiscaling Functionalised for Membrane Distillation Application, *J. Membr Sci.*, 624, 2021.
- Cui W., Li X., Zhou S., and Weng J., Investigation on Process Parameters of Electrospinning System Through Orthogonal Experimental Design, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3105-3112, 2007.
- Sarkar K., Gomez C., and Zambrano S., Electrospinning to Forcespinning[™], *Mater Today*, 13, 12-14, 2010.

نمونه اصلاحنشده مشاهده شد. عملکرد غشاهای تهیهشده در سامانه تقطیرغشایی دارای فاصله هوا (AGMD) نیز ارزیابی شد. نتایج نشان داد، اصلاح آبگریز-روغنگریز سطح غشا بهمقدار چشمگیری عملکرد بلندمدت غشای الکتروریسی شده PVDF را در شیرینسازی آب با روش تقطیر غشایی بهبود بخشیده است. بهطور کلی می توان گفت، پوشش سطح نانوالیاف با روش پلیمرشدن پلاسمای کمفشار و ایجاد لایهای با انرژی سطحی کم روی سطح الیاف روش کاربردی و نسبتاً

- Fashandi H., Karimi M., Pore Formation in Polystyrene Fiber by Superimposing Temperature and Relative Humidity of Electrospinning Atmosphere, *Polymer*, 53, 5832-5849, 2012.
- Liao Y., Wang R., Tian M., Qiu C., and Fane A.G., Fabrication of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanofiber Membranes by Electrospinning for Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, 425-426, 30-39, 2013.
- Feng C., Khulbe K.C., and Matsuura T., Production of Drinking Water from Saline Water by Air-Gap Membrane Distillation Using Polyvinylidene Fluoride Nanofiber Membrane, *J. Membr. Sci.*, **311**, 1-6, 2008.
- Lin S., Nejati S., Boo C., Hu Y., and Osuji C.O., and Elimelech M., Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1, 443-447, 2014.
- Amini G., Karimi M., and Ashtiani F.Z., The Influence of Fibers Diameter on Water Vapor Permeability, Waterproof and Windproof Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persain)*, **32**, 485-495, 2020.
- Yan K.K., Jiao L., Lin S., Ji X., Lu Y., and Zhang L., Superhydrophobic Electrospun Nanofiber Membrane Coated by Carbon Nanotubes Network for Membrane Distillation, *Desalination*, 437, 26-33, 2018.
- Hou D., Ding C., Li K., Lin D., Wang D., and Wang J., A Novel Dual-Layer Composite Membrane with Underwater-Superoleophobic/Hydrophobic Asymmetric Wettability for Robust Oil-Fouling Resistance in Membrane Distillation Desalination, *Desalination*, **428**, 240-249, 2018.
- An X., Liu Z., and Hu Y., Amphiphobic Surface Modification of Electrospun Nanofibrous Membranes for Anti-wetting Performance in Membrane Distillation, *Desalination*, **432**, 23-31, 2018.
- 19. Zhang W., Wang Z., and Li B., Omniphobic Membrane with

Nest-Like Re-entrant Structure via Electrospraying Strategy for Robust Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **640**, 119824, 2021.

- Haji A., Khajeh Mehrizi M., Ali Tavanai M., and Gohari M., Water Repellent Breathable PET/Wool Fabric via Plasma Polymerisation Technology, *TEXTEH Proceedings*, **10**, 78-80, 2021.
- Yang C., Li X.M., and Gilron J., CF₄ Plasma-Modified Superhydrophobic PVDF Membranes for Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, 456, 155-161, 2014.
- Liu L., Charlton L., and Song Y., Scaling Resistance by Fluoro-Treatments: The Importance of Wetting States, *J. Mater. Chem. A*, 10, 3058-3068, 2022.
- Yan Y.H., Chan-Park M.B., and Yue C.Y., CF₄ Plasma Treatment of Poly(dimethylsiloxane): Effect of Fillers and Its Application to High-Aspect-Ratio UV Embossing, *Langmuir*, **21**, 8905-8912, 2005.
- Wei X., Zhao B., and Li X.M., CF₄ Plasma Surface Modification of Asymmetric Hydrophilic Polyethersulfone Membranes for Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, 407-408, 164-175, 2012.
- Tian M., Yin Y., and Yang C., CF₄ Plasma Modified Highly Interconnective Porous Polysulfone Membranes for Direct Contact Membrane Distillation (DCMD), *Desalination*, 369, 105-114, 2015.
- Woo Y.C., Chen Y., and Tijing L.D., CF₄ Plasma-Modified Omniphobic Electrospun Nanofiber Membrane for Produced Water Brine Treatment by Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **529**, 234-242, 2017.
- Carneiro de Oliveira J., de Meireles Brioude M., Airoudj A., Bally-Le Gall F., and Roucoules V., Plasma Polymerization in the Design of New Materials: Looking Through the Lens of Maleic Anhydride Plasma Polymers, *Mater Today Chem.*, 23, 100646, 2022.
- 28. Ramamoorthy A., El-Shafei A., and Hauser P., Plasma Induced

Graft Polymerization of C6 Fluorocarbons on Cotton Fabrics for Sustainable Finishing Applications, *Plasma Process Polym*, **10**, 430-443, 2013.

- Mozaffari A., Gashti M.P., Mirjalili M., and Parsania M., Argon and Argon–Oxygen Plasma Surface Modification of Gelatin Nanofibers for Tissue Engineering Applications, *Membranes*, 11, 31, 2021.
- Nageswaran G., Jothi L., and Jagannathan S., Plasma Assisted Polymer Modifications, *Non-Thermal Plasma Technol. Polym. Mater.*, 95, 127, 2019.
- Bhatt S., Pulpytel J., and Aref-Khonsari F., Low and Atmospheric Plasma Polymerisation of Nanocoatings for Bio-Applications, *Surf. Innov.*, 3, 63-83, 2015.
- 32. Kumar V., Pulpytel J., Rauscher H., Mannelli I., Rossi F., and Arefi-Khonsari F., Fluorocarbon Coatings via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H, 2H,2H-Perfluorodecyl Acrylate-2,Morphology, Wettability and Antifouling Characterization, *Plasma Process Polym.*, 7, 926-938, 2010.
- Eyckens D.J., Jarvis K., and Barlow A.J., Improving the Effects of Plasma Polymerization on Carbon Fiber Using a Surface Modification Pretreatment, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 143, 106319, 2021.
- Wang Z., Sahadevan R., Crandall C., Menkhaus T.J., and Fong H., Hot-Pressed PAN/PVDF Hybrid Electrospun Nanofiber Membranes for Ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 611, 118327, 2020.
- Mrsic I., Bäuerle T., and Ulitzsch S., Oxygen Plasma Surface Treatment of Polymer Films-Pellethane 55DE and EPR-g-VTMS, *Appl. Surf. Sci.*, 536, 147782, 2021.
- Kumar V., Pulpytel J., and Arefi-Khonsari F., Fluorocarbon Coatings via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Acrylate-1, Spectroscopic Characterization by FT-IR and XPS, *Plasma Process Polym.*, 7, 939-950, 2010.