

Development of Nanofibrous Membranes Equipped with a Self-Cleaning Surface Using SiO₂ Nanoparticles and Fluorosilane-Based Compound

Ali Ghodsi, Hossein Fashandi*

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Postal Code 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 2 July 2024, accepted: 4 January 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Today, nanofibrous membranes equipped with self-cleaning surfaces inspired by the leaves of the water lily have drawn considerable attention due to their ability to repel water and contaminants. Various methods can create self-cleaning surfaces, with electrospinning attracting considerable attention.

Methods: Employing various strategies in electrospinning, including (1) electrospinning of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) (15% w/w), (2) electrospinning of PVDF with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane (FAS-13) (2% v/v), (3) electrospinning of PVDF and then electrospraying of silicon dioxide (SiO₂) nanoparticles (25% w/w with respect to the polymer weight), and (4) electrospinning of PVDF and then electrospraying of SiO₂ nanoparticles with FAS-13, nanofibrous membranes were prepared. FESEM and EDX spectroscopy analyses were employed to observe the nanofibers surface morphology and investigate nanoparticles distribution on their surfaces, respectively. Additionally, ATR-FTIR spectroscopy (number of scans: 16) was considered to analyze the chemical structure of the samples. The contact angle measurement and release of water droplet on the membrane surface were also used to demonstrate the wetting and self-cleaning properties of the surfaces.

Findings: Initially, the presence of desired elements in the produced membrane structure was verified using EDX and FTIR tests. The water contact angle on the surface of pristine membrane was measured as $123.4 \pm 1.4^\circ$, which increased to $133.8 \pm 1.4^\circ$ after the addition of FAS-13 to the polymer solution due to the fluorine chains in the FAS-13 structure. Furthermore, after electrospraying of SiO₂ nanoparticles on the membrane surface, the water contact angle increased to $141.6 \pm 1.9^\circ$. Finally, the addition of FAS-13 to the dispersion of SiO₂ nanoparticles and its electrospray on the membrane surface resulted in a super-hydrophobic surface with water contact angle of $151.8 \pm 3^\circ$. The results indicated that the simultaneous coating of SiO₂ nanoparticles and FAS-13 on the nanofibrous membrane surface led to significantly enhanced hydrophobicity compared to the pristine sample. Moreover, this surface exhibited excellent self-cleaning properties.

Keywords:

nanofibrous membrane,
electrospinning,
self-cleaning surface,
perfluorooctyltriethoxysilane,
SiO₂ nanoparticles

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.fashandi@iut.ac.ir

Please cite this article using:

Ghodsi A., Fashandi H., Development of Nanofibrous Membranes Equipped with a Self-Cleaning Surface Using SiO₂ Nanoparticles and Fluorosilane-Based Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 225-237, 2024.

توسعه غشاهای نانولیفی مجهز به سطح خودتمیزشونده با استفاده از نانوذرات سیلیکون دی اکسید و ترکیب بر پایه فلوئوروسیلان

علی قدسی، حسین فشندی*

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، کد پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

دریافت: ۱۴۰۳/۴/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۵

چکیده

فرضیه: امروزه غشاهای نانولیفی مجهز به سطوح خودتمیزشونده الهام گرفته از برگ‌های نیلوفر آبی، به دلیل برخورداری از قابلیت دفع آب و آلودگی‌ها، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. روش‌های مختلفی برای ایجاد سطوح خودتمیزشونده وجود دارد که در میان آن‌ها، روش الکتروریسی توجه پژوهشگران بسیاری را جلب کرده است.

روش‌ها: با به‌کارگیری راهبردهای مختلف در الکتروریسی شامل (۱) الکتروریسی پلی (وینیلیدن فلوئورید) (PVDF) (۱۵٪ وزنی-وزنی)، (۲) الکتروریسی PVDF همراه با 2H، 1H، 2H-2H-پرفلوئورواکتیل تری اتوکسی سیلان (FAS-13) (۲٪ حجمی-حجمی)، (۳) الکتروریسی PVDF همراه با الکتروافشانش نانوذرات سیلیکون دی اکسید (SiO₂) (۲۵٪ وزنی-وزنی نسبت به وزن پلیمر) و (۴) الکتروریسی PVDF همراه با الکتروافشانش نانوذرات SiO₂ و FAS-13، غشاهای نانولیفی تهیه شدند. آزمون‌های FE-SEM و طیف‌سنجی EDX به‌ترتیب برای مشاهده شکل‌شناسی سطحی نانوالیاف و بررسی توزیع نانوذرات روی سطح آن‌ها، به‌کار گرفته شدند. همچنین، از طیف‌سنجی ATR-FTIR (تعداد پویش ۱۶) برای بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها استفاده شد. آزمون‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و رهاسازی قطره آب روی سطح غشا نیز برای ارزیابی خواص ترشوندگی و خودتمیزشوندگی سطوح به‌کار گرفته شدند.

یافته‌ها: ابتدا وجود عناصر مدنظر در ساختار غشاهای تولیدی با آزمون‌های EDX و FTIR تأیید شد. زاویه تماس آب روی سطح غشای اولیه، $123.4^{\circ} \pm 1/4$ به‌دست آمد که پس از افزودن FAS-13 به محلول پلیمری با توجه به زنجیر فلوئوری در ساختار آن به $133.8^{\circ} \pm 1/4$ افزایش یافت. پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO₂ نیز زاویه تماس آب به $141.6^{\circ} \pm 1/9$ رسید. زمانی که از FAS-13 و نانوذرات SiO₂ نیز به‌طور هم‌زمان استفاده شد، سطح آب‌گریز با زاویه تماس $151.8^{\circ} \pm 3$ به‌دست آمد. به‌طور کلی نتایج نشان داد، با پوشش‌دهی هم‌زمان نانوذرات SiO₂ و FAS-13 روی سطح غشای نانولیفی، خاصیت آب‌گریزی غشا نسبت به نمونه اولیه، به‌شدت افزایش یافته است و عملکرد خودتمیزشوندگی عالی ارائه شد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h.fashandi@iut.ac.ir

واژه‌های کلیدی

غشای نانولیفی،

الکتروریسی،

سطح خودتمیزشونده،

پرفلوئورواکتیل تری اتوکسی

سیلان،

نانوذرات سیلیکون دی اکسید

مقدمه

با توجه به عوامل اقتصادی، زیباشناختی و محیطی، ایجاد سطوح خودتمیزشونده اهمیت ویژه‌ای در دنیای امروز پیدا کرده است. بدین منظور از دو راهبرد شامل (۱) مهندسی سطح برای ایجاد سطوح آب‌دوست و (۲) مهندسی سطح برای ایجاد سطوح آب‌گریز در تولید سطوح خودتمیزشونده استفاده می‌شود. سطوح آب‌دوست برخلاف سطوح آب‌گریز که فقط به کمک غلتیدن قطره‌های آب روی سطح، تمیز می‌شوند، می‌توانند با آب و تجزیه آلاینده‌ها در برابر نور خورشید سطح را تمیز کنند. تجزیه آلاینده‌ها در برابر نور خورشید در سطوح آب‌دوست خاصیت نورکاتالیزگری نام دارد. نیمه‌رساناهای مرسوم همانند روی اکسید (ZnO) و تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) از جمله مواد نورکاتالیزگری هستند که جذب نور به وسیله آن‌ها موجب تشکیل الکترون-حفره می‌شود که قابلیت اکسایش زیرلایه‌ها را دارند. در روش خودتمیزشوندگی بر مبنای ایجاد سطح ابرآب‌دوست، معمولاً ترشوندگی کامل سطح با ترکیب مواد شیمیایی نورکاتالیزگری به دست می‌آید که عملکرد دوگانه دارند. تحت تابش پرتو فرابنفش، این مواد شیمیایی نورکاتالیزگر زاویه تماس بسیار کمی با آب نشان می‌دهند (> 1) و در همان لحظه اکسیژن فعال تولید می‌کنند که باعث تجزیه مواد آلی روی سطح می‌شوند [۱، ۲].

روش دوم خودتمیزشوندگی بر مبنای ایجاد سطوح ابرآب‌گریز به دست می‌آید. این سطوح با الهام از طبیعت و برگ‌های نیلوفر آبی ابداع شده و پس از آن در ۱۹۹۸ میلادی به عنوان اثر لوتوس ثبت شده است [۱]. در این روش از ناهمواری‌های سطح برای جلوگیری از چسبندگی آلودگی‌ها و مایعات بهره گرفته می‌شود. در این سطوح با ایجاد پوشش‌های نانومتری که دارای خاصیت آب‌گریزی هستند، زاویه تماس قطره‌های آب با سطح افزایش پیدا کرده و با حرکت روی سطح، آلودگی موجود در مسیر حرکت خود را پاک می‌کنند. استفاده از این فناوری در صنایع مختلف، از جمله تصفیه آب، ساختمان و نساجی می‌تواند به کاهش هزینه‌های نگهداری و تمیزکاری کمک شایانی کند و نیز محیط‌زیست را از مواد شیمیایی مضر موجود در شوینده‌ها حفظ کند. این سطوح نویدبخش آینده‌ای است که در آن تمیزی و بهداشت با کمترین هزینه حاصل می‌شود. به عنوان مثال، در صنعت تصفیه و شیرین‌سازی آب براساس روش تقطیر غشایی، یکی از پارامترهای مهم مقاومت غشا در برابر خیس شدن است. بنابراین، پژوهشگران درصدد طولانی‌تر کردن طول عمر غشا از راه بهبود مقاومت غشا در برابر ترشدگی هستند. این مهم ارتباط تنگاتنگی با زاویه تماس مایعات مختلف روی سطح غشا و نیز ویژگی خودتمیزشوندگی ساختار غشا دارد. Formhals در ۱۹۳۴ میلادی فرایند الکترورسی را

به ثبت رساند. با وجود این، فرایند مزبور تا اوایل دهه ۱۹۹۰ میلادی مورد توجه قرار نگرفت. با پژوهش گروه Reneker، الکترورسی به سرعت به عنوان روشی ساده و قابل اعتماد برای تهیه نانوالیاف با شکل‌شناسی قابل کنترل شناخته شد. با توجه به تنوع در ریسندگی طیف گسترده‌ای از پلیمرها و قابلیت تولید پیوسته الیاف در محدوده کمتر از میکرون، فرایند الکترورسی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به الیافی با قطر کمتر از $1 \mu\text{m}$ نانوالیاف گفته می‌شود. لایه متشکل از نانوالیاف با توجه به تخلخل زیاد، نسبت سطح به حجم زیاد و قابلیت انعطاف‌پذیری زیاد، کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف پیدا کرده است. برخی از شرکت‌های فعال در حوزه الکترورسی شامل NanoTechnics، eSpin Technologies و KATO Tech هستند. در فرایند الکترورسی برای تولید لایه الیافی از محلول پلیمری یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود که هر یک ویژگی‌های خاص خود را دارد [۳-۶].

شکل‌شناسی لیف الکترورسی‌شده که همه ویژگی‌های لایه نانولیفی به آن وابسته است، به عوامل زیادی بستگی دارد. این عوامل به سه گروه شامل پارامترهای مربوط به محلول پلیمری (غلظت، وزن مولکولی، گرانروی، کشش سطحی و رسانایی)، پارامترهای دستگاهی (ولتاژ اعمال‌شده، سرعت تغذیه، نوع جمع‌کننده و فاصله افشانک تا جمع‌کننده) و پارامترهای محیطی (دما و رطوبت) تقسیم می‌شوند [۵]. تولید نانوالیاف با روش الکترورسی و کنترل مؤثر ناهمواری آن روش مطلوبی برای ایجاد سطوح ابرآب‌گریز است [۱، ۷]. گفتنی است، منظور از سطوح آب‌دوست و آب‌گریز سطوحی است که قطره آب روی آن سطوح به ترتیب دارای زاویه تماس کمتر و بیشتر از 90° باشد. همچنین در سطحی ابرآب‌گریز، زاویه تماس آب بیش از 150° است.

راهبردهای مختلفی برای ایجاد سطح با خاصیت آب‌گریزی ارائه شده و این روش‌ها براساس تغییرات فیزیکی و شیمیایی شکل‌شناسی سطح و ریزساختار لایه الکترورسی‌شده بنا شده است [۱۰-۱۸]. به عنوان نمونه در متون علمی با روش سل-ژل [۱۱-۱۳]، عملیات پلاسما [۱۴، ۱۵] بخارنشانی شیمیایی [۱۶] یا استفاده از نانوذرات و ترکیباتی با انرژی سطحی کم [۷، ۱۷، ۱۸] و روش گرمایی با حلال [۱۹] سطوح ابرآب‌گریز ایجاد شده‌اند.

در مطالعه‌ای Khan و همکاران [۷] خودتمیزشوندگی نورکاتالیزی نانوالیاف پلی‌استر را بررسی کردند. برای به دست آوردن خاصیت خودتمیزشوندگی، نانوذرات ZnO در پنج غلظت مختلف مخلوط شدند. فعالیت نورکاتالیزی نشان داد، خودتمیزشوندگی کارآمدتر در مدت تابش ۳ h و غلظت ۹٪ نانوذرات ZnO رخ می‌دهد. در

ابراب گریزی کمک شایان توجهی می‌کنند. Qing و همکاران [۱۹] به کمک روش گرمایی و یک حلال، ساختار سلسله مراتبی روی نانوالیاف PVDF الکتروریسی شده ایجاد کرده و برای کاهش انرژی سطحی از دوپامین استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، ساختار تولیدی دارای دافعه بسیار زیاد (زاویه تماس $> 150^\circ$) نسبت به مایعات متنوع بود. در مطالعه‌ای Liu و همکاران [۲۰] از فرایند الکتروریسی برای ساخت غشای نانولیفی با استفاده از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و سیلیسیم اکسید بهره بردند. این پژوهش خاصیت آب‌گریزی و خودتمیزشوندگی شایان توجهی همراه با جداسازی مطلوب برای مخلوط آب و روغن نشان داد. He و همکاران [۲۱] غشای نانوالیاف کامپوزیتی سیلیکون-پلی‌کاپرولاکتون با ناهموارهای سطحی و ترکیبات فلئوئوردار تولید کردند، غشاهای نام‌برده عملکرد خودتمیزشوندگی و زاویه تماس مطلوبی نشان دادند. هدف از این پژوهش مطالعه اثر وجود نانوذرات سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2) و مونومر پرفلوئورواکتیل‌تری‌اتوکسی سیلان (FAS-13) به صورت مجزا و هم‌زمان بر ویژگی‌های خودتمیزشوندگی غشای نانولیفی است. بدین منظور نمونه‌های مدنظر با روش‌های الکتروریسی و الکتروافشانش تولید شدند و آزمایش‌های مختلف برای مشخصه‌یابی آن‌ها انجام شد. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR) برای تعیین ترکیب شیمیایی ساختارهای تولیدی به کار گرفته شد. از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی پاشنده انرژی پرتو X (EDX) نیز به ترتیب برای مشاهده شکل‌شناسی سطح و تجزیه عنصری نمونه‌ها استفاده شد. افزون بر این خواص ترشوندگی و خودتمیزشوندگی نمونه‌ها نیز ارزیابی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از PVDF (Kynar 761) با وزن مولکولی 495000 g/mol محصول شرکت Arkema استفاده شد. حلال‌های دی‌متیل‌فرماید (DMF) (خلوص بیش از ۹۹٪ و مقدار آب کمتر از ۵٪) و استون و مونومر FAS-13 از شرکت Sigma-Aldrich (با وزن مولکولی 510 g/mol و خلوص بیش از ۹۷٪) خریداری شد. همچنین، نانوذرات SiO_2 با خلوص ۹۹٪، رنگ سفید با اندازه ۲۰-۳۰ nm از شرکت US Nano و نانوذرات دوده با قطر میانگین ۱۵۰ nm از شرکت دوده پارس تهیه شدند.

پژوهش دیگری نانوالیاف پلی‌(وینیل الکل) (PVA) همراه با ZnO و TiO_2 با سه غلظت مختلف از این نانوذرات برای مطالعه خواص خودتمیزشوندگی با روش الکتروریسی تولید شدند. نتایج نشان داد، نانوالیاف PVA/TiO_2 و PVA/ZnO خاصیت خودتمیزشوندگی خوبی داشته و نانوالیاف PVA/ZnO خواص خودتمیزشوندگی بهتری نسبت به نانوالیاف PVA/TiO_2 دارند [۳]. نانوالیاف پلی‌سولفون ترکیب‌شده با نانوذرات ZnO ، TiO_2 و SiO_2 نیز تهیه شد که هم‌زمان این نانوالیاف خواص ابرآب‌گریزی، خودتمیزشوندگی و ضدباکتری داشتند. نانوذرات TiO_2 و ZnO دارای خواص نورکاتالیزگری هستند. این نانوذرات در معرض نور و رطوبت، آلودگی و ترکیبات آلی را تخریب می‌کنند و مانع کثیف‌شدن سطوح می‌شوند. افزون بر این، ZnO ضدباکتری است و نانوذرات SiO_2 با اصلاح سطح آن با زنجیرهای آلی، می‌تواند سطح بسیار آب‌گریز ایجاد کند. ترکیبی از این سه نانوذره در یک بستر توانست خواص خودتمیزشوندگی، ضدباکتریایی و ابرآب‌گریزی برای آن به دست دهد [۴].

در مطالعه‌ای سطوح خودتمیزشونده بر پایه مواد بازیافتی پلی‌استیرن تولید شد. عملیات گرمایی و ترکیب نانوذرات SiO_2 به‌طور شایان توجهی بر قابلیت خودتمیزشوندگی میکروالیاف ساخته‌شده اثرگذار بود. این بسترها همچنین دارای خاصیت ضدباکتری بودند [۱۰]. Woo و همکاران [۱۴] با الکتروریسی پلی‌(وینیلیدن فلئوئورید) (PVDF) و اصلاح سطح آن با پلیمرشدن پلاسمای مونومر کربن تترافلئوئورید (CF_4)، غشای نانولیفی برای تصفیه آب تهیه کردند. آن‌ها اثر پلاσμα بر نانوالیاف را بررسی کردند و با استفاده از آن عملیات تصفیه آب را انجام دادند. نتایج عملیات پلاσμα حاکی از تشکیل پیوندهای جدید CF_2 - CF_2 و CF_3 پس از پلاσμα بود که انرژی سطحی غشای نانولیفی را کاهش داده و خاصیت همه چیزگریزی (omniphobic) و ابرآب‌گریزی ایجاد می‌کرد. Chen و همکاران [۱۸] نانوذرات ZnO را با روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی برای ایجاد ساختارهای سلسله مراتبی روی الیاف شیشه تهیه کردند و سپس با افزودن پوشش پلیمری انرژی سطحی الیاف را کاهش دادند. ساختار تهیه‌شده زاویه تماس $152/8^\circ \pm 1/1$ را برای قطره آب نشان داد. Guo و همکاران [۱۷] پارچه‌های پلی‌(اتیلن ترفتالات) ابرآب‌گریز را با پوشش‌دهی ذرات سیلیس سنتز شده به کمک تترااتیل‌ارتوسیلیکات و دودسیل تری‌متوکسی سیلان تهیه کردند. سپس، پارچه‌های ابرآب‌گریز با پرفلوئورودسیل تری‌کلروسیلان (PFDTs) اصلاح شدند که باعث ایجاد زاویه تماس قطره آب بیش از 150° شد. گفتنی است، ترکیب PFDTs و سایر ترکیبات سیلانی با داشتن زنجیری سرشار از اتم فلئوئور به خاصیت

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه غشای نانولیفی با روش الکترورسی و الکتروافشانش

در این پژوهش، چهار نمونه غشای نانولیفی متفاوت با کدهای P، PF، PSi و PSiF تولید شدند. برای تولید نمونه P ابتدا محلول پلیمری PVDF با غلظت ۱۵٪ وزنی-وزنی به کمک ترکیبی از حلال‌های استون و DMF (۱:۱ وزنی-وزنی) تهیه شده و سپس فرایند الکترورسی با شرایط بهینه انجام شد. برای تولید نمونه PF، پس از تهیه محلول پلیمری همگن در مرحله قبل، به محلول پلیمری، پرفلوروآکتیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (۲٪ حجمی-حجمی) اضافه شد. سپس، این محلول داخل سرنگ بارگیری شده و با سرعت تغذیه ۰/۹ mL/h ریسیده شد. پس از الکترورسی، به منظور حذف حلال باقی‌مانده، نمونه‌ها به مدت ۸ h در دمای ۵۰ °C درون آون خلأ قرار داده شدند و پس از آن تحت عملیات پرس گرمایی در دمای ۸۵ °C و فشار ۱ bar قرار گرفتند. برای تولید نمونه PSi، ابتدا محلول پلیمری PVDF با غلظت ۱۵٪ وزنی-وزنی با شرایط بیان‌شده در مراحل قبل الکترورسی شد. سپس، مقدار معینی از نانوذرات SiO₂ (۲۵٪ وزنی-وزنی نسبت به وزن پلیمر) به حجم مشخصی از حلال DMF اضافه شده و به منظور پخش‌شوندگی نانوذرات به مدت ۱۰ min فراصوت‌دهی انجام شد. در مرحله بعد، ۰/۱۵ g پلیمر PVDF به آن افزوده شده و به مدت ۱۲ h در دمای ۵۰ °C روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس، این محلول روی غشای نانولیفی PVDF تولیدشده در

مرحله قبل، الکتروافشانش شد. تهیه نمونه PSiF نیز مشابه نمونه PSi بود با این تفاوت که در مرحله آخر و پیش از الکتروافشانش، FAS-13 با غلظت ۲٪ حجمی-حجمی نیز به محلول پلیمری اضافه شد. در جدول ۱ کد اختصاص‌یافته به نمونه‌ها و شرایط الکترورسی و الکتروافشانش آمده است.

مشخصه‌یابی غشاهای الکترورسی‌شده

ریزساختار غشاهای الکترورسی‌شده و الکتروافشانش‌شده همچنین توزیع عنصری نمونه‌های PSi، PF و PSiF با میکروسکوپ الکترون پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Quanta 450 FEG ساخت شرکت FEI آمریکا ارزیابی شد. برای این کار، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از نانوذرات طلا به مدت ۲۸۰ s پوشش‌دهی شدند. میانگین قطر نانوالیاف الکترورسی‌شده با استفاده از تصاویر FE-SEM و نرم‌افزار Digimizer اندازه‌گیری شد. برای به‌دست‌آوردن میانگین قطر لیاف، ۱۰۰ لیف در تصویر FE-SEM به‌طور تصادفی انتخاب شده و قطر آن‌ها اندازه‌گیری شد. به‌منظور بررسی خاصیت آب‌گریزی و ترشوندگی غشاهای تولیدی از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل CA-500A ساخت شرکت ایرانی شریف سولار استفاده شد. در این آزمون، قطره‌هایی از آب با حجم ۵ μL روی سطح هموار غشای الکترورسی قرار داده شد و زاویه بین قطره آب و سطح غشا ثبت شد. برای هر نمونه، آزمون سه مرتبه تکرار و مقدار میانگین گزارش شد.

جدول ۱- کدهای اختصاص‌یافته به نمونه‌ها و شرایط تهیه آن‌ها.

Table 1. Codes assigned to the samples along with their preparation conditions.

Sample code	Electrospinning solution	Electrospinning conditions	Electrospray solution	Electrospray conditions
P	PVDF/DMF: Acetone (1:1)	Working distance, 15cm; voltage, 16 kV; feed rate, 0.9 mL/h; relative humidity, 30±5%; and temperature, 22±4 °C	-	-
PF	PVDF/FAS-13/DMF: Acetone (1:1)	Working distance, 15cm; voltage, 16 kV; feed rate, 0.9 mL/h; relative humidity, 30±5%; and temperature, 22±4 °C	-	-
PSi	PVDF/DMF: Acetone (1:1)	Similar to code P	PVDF/SiO ₂ /DMF: Acetone	Working distance, 11cm; voltage, 12kV; feed rate, 0.5 mL/h; relative humidity, 30±5%; and temperature, 22±4°C
PSiF	PVDF/DMF: Acetone (1:1)	Similar to code P	PVDF/FAS-13/SiO ₂ /DMF: Acetone	Working distance, 11cm; voltage, 12kV; feed rate, 0.5 mL/h; relative humidity, 30±5%; and temperature, 22±4°C

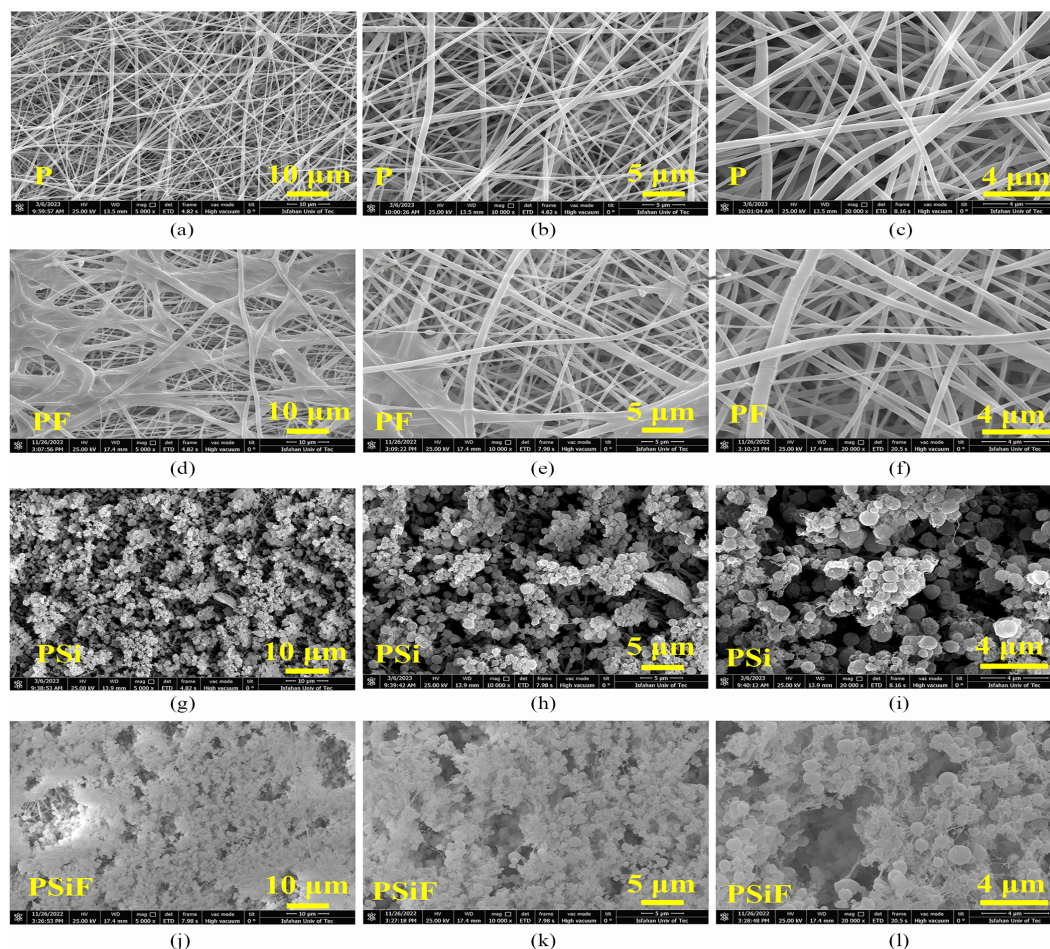
مونومر FAS-13 نیز با آزمون ATR-FTIR شناسایی شد. بدین منظور، قدرت تفکیک و تعداد پویش‌ها به ترتیب 8 cm^{-1} و ۱۶ انتخاب شدند.

نتایج و بحث

ریزساختار غشاهای نانولیفی تولیدی

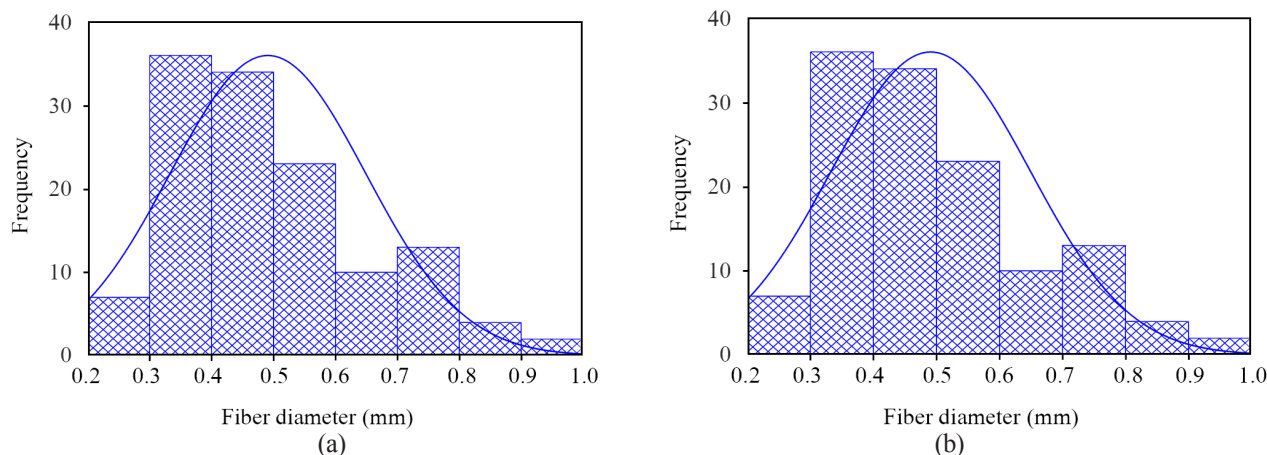
تصاویر FE-SEM تهیه‌شده از سطح غشاهای نانولیفی در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۱ آمده است. با توجه به شکل ۱ (a، b و c) نانوالیاف PVDF خالص بدون دانه‌تسبیحی با سطح صاف و آرایشی تصادفی کنار هم قرار گرفته‌اند. پس از افزودن FAS-13 به محلول پلیمری با توجه به

برای ارزیابی قابلیت خودتمیزشوندگی نمونه‌های تولیدشده، نانوذرات دوده روی سطح غشاهای نانولیفی پخش شدند. سپس، قطره‌های آب با استفاده از سرنگی روی سطح رها شده و خودتمیزشوندگی سطوح نمونه‌ها ارزیابی شد. به‌منظور بررسی پایداری خاصیت خودتمیزشوندگی غشاهای نانولیفی نیز ابتدا غشاها داخل آب قرار داده شده و عملیات فراصوت‌دهی حمامی به‌مدت ۳۰ min روی آن انجام شد. سپس، دوباره روی نمونه‌ها آزمون خودتمیزشوندگی انجام شد. به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در غشاهای الکتروروسی و اصلاح‌شده از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوری (ATR-FTIR) مدل MB-series 100 Hartman and Braun ساخت کانادا استفاده شد. گروه‌های عاملی موجود در ساختار



شکل ۱- تصاویر FE-SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف از سطح غشاهای نانولیفی PVDF تهیه‌شده: (a)، (b)، (c) غشای اولیه، (d)، (e)، (f) غشا همراه با FAS-13، (g)، (h)، (i) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (j)، (k)، (l) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن.

Fig. 1. FE-SEM images at different magnifications captured from the surface of the prepared PVDF nanofibrous membrane: (a), (b), (c) the pristine membrane, (d), (e), (f) membrane electrospun with FAS-13 (g), (h), (i) membrane after electrospaying of SiO_2 nanoparticles on its surface, and (j), (k), (l) membrane after electrospaying of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface.



شکل ۲- توزیع قطر نانوالیاف در غشاهای نانولیفی PVDF الکترورسی شده: (a) غشای اولیه (P) و (b) غشای الکترورسی شده همراه با FAS-13 (PF).
Fig. 2. Nanofibers diameter distribution in the PVDF nanofibrous electrospun membranes: (a) the pristine membrane, P, and (b) membrane electrospun with FAS-13, PF.

روی سطح بغلتد [۲۲].

الگوی EDX سطوح نانوالیاف و نانوالیاف پوشش یافته با نانوذرات SiO₂ و FAS-13 در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمودار بیانگر عناصر موجود در پلیمر و FAS-13 و نانوذرات SiO₂ است. پیک‌های مربوط به عناصر O، C، F و Si به‌وضوح تأییدکننده وجود ترکیبات استفاده شده در سطح نانوالیاف هستند. همچنین، در شکل ۴ چگونگی توزیع و پراکندگی عناصر کربن (نقاط قرمز)، اکسیژن (نقاط زرد)، فلوئور (نقاط سبز) و سیلیکون (نقاط آبی) نشان داده شده است که تأییدکننده وجود ترکیبات در سطح نانوالیاف و توزیع مناسب و یکنواخت عناصر است. توزیع جرمی نیز در جدول ۲ آمده است.

بررسی ساختار شیمیایی

بررسی ساختار شیمیایی غشاهای نانولیفی PSi، PF، P و PSiF با طیف‌های ATR-FTIR، در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در اعداد موجی ۷۰۰-۸۰۰ و ۱۱۰۰ cm⁻¹ به ارتعاش‌های کششی گروه‌های Si-O و پیک‌های موجود در اعداد موجی ۱۲۳۵ و ۱۴۳۰ cm⁻¹ به ارتعاش‌های کششی پیوند CF در گروه‌های CF₂ و CF₃ نسبت داده می‌شوند. با توجه به هم‌پوشانی پیک‌های CF₂ و CF₃ با SiC یا Si-O-Si به‌صورت جداگانه بین ۱۰۰۰ cm⁻¹ تا ۱۳۰۰ cm⁻¹ تفکیک صورت نگرفته است. اما، وجود نانوذرات SiO₂ و ترکیب FAS-13 در این ساختارها تأیید می‌شود [۲۶-۱۲، ۲۳].

اندازه‌گیری زاویه تماس آب

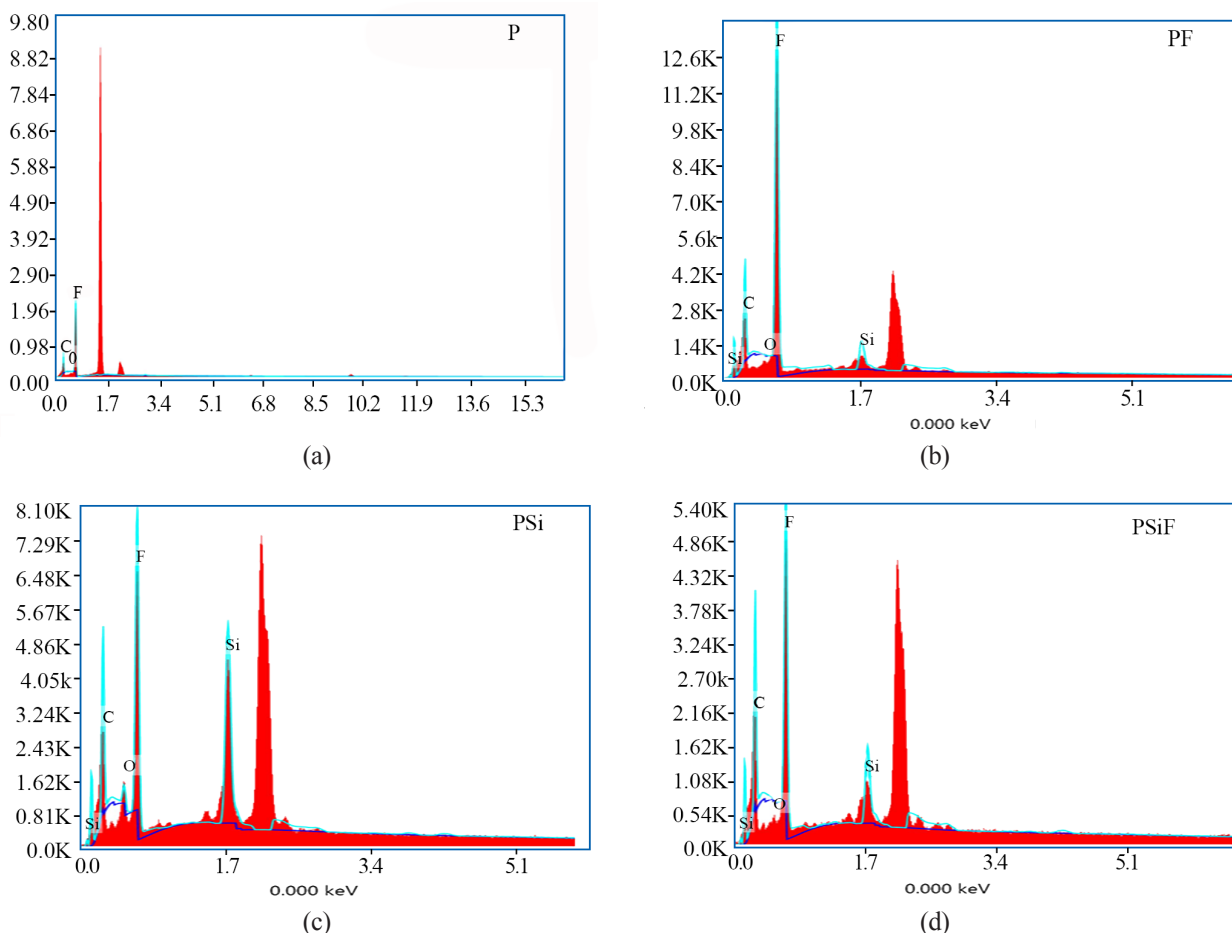
خواص ترشوندگی غشاهای نانولیفی الکترورسی شده PSi، PF، P و

شکل ۱ (d، e و f) نانوالیاف در برخی نقاط به یکدیگر متصل شده و بعضی از حفره‌های سطحی غشای نانولیفی مسدود شده است. همچنین همان‌طور که در شکل ۱ (g، h و i) دیده می‌شود، الکتروافشانش نانوذرات SiO₂ روی سطح نانوالیاف PVDF موجب شده است، پوششی سرتاسری روی سطح نانوالیاف ایجاد شود. پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO₂ همراه با FAS-13 نیز پوششی سرتاسری از نانوذرات به‌همراه FAS-13 روی سطح غشای نانولیفی مشاهده شد (شکل ۱ (j و k)).

متوسط قطر نانوالیاف در غشاهای الکترورسی شده P و PF به‌ترتیب ۴۲۰±۱۲۱ و ۴۹۱±۱۵۷ nm به‌دست آمد. مشاهده می‌شود، با افزودن ترکیب سیلانی (FAS-13) به محلول الکترورسی، متوسط قطر نانوالیاف افزایش یافته است. همچنین براساس نمودار توزیع قطر نانوالیاف در شکل ۲، توزیع قطر یکنواخت‌تری در نمونه عاری از FAS-13 دیده می‌شود.

روی سطح نانوالیاف الکترورسی شده نانوذرات SiO₂ با شکل‌شناسی کروی نسبتاً یکنواختی قرار گرفته است. پس از افزودن ترکیب سیلانی به محلول و الکتروافشانش آن روی سطح با توجه به شکل ۱ (j و k) لایه‌های پلیمری نازک از PVDF و FAS-13 نانوذرات SiO₂ را به‌صورت متراکم و به‌هم پیوسته احاطه کرده و ساختاری سلسله‌مراتبی در مقیاس میکرو-نانو تشکیل شده است.

به‌طور کلی می‌توان بیان کرد، با الکتروافشانش نانوذرات روی سطح نانوالیاف پوشش سرتاسری روی سطح نانوالیاف ایجاد شده و نانوذرات بر شکل‌شناسی سطحی نانوالیاف اثر بسزایی داشته است که به حالت Cassie-Baxter عمل می‌کند. گفتنی است، Cassie-Baxter به حالتی خاص اشاره دارد که در آن آب به‌شکل کروی روی سطوح قرار گرفته و به داخل زبری‌ها نفوذ نکرده است و به‌راحتی می‌تواند

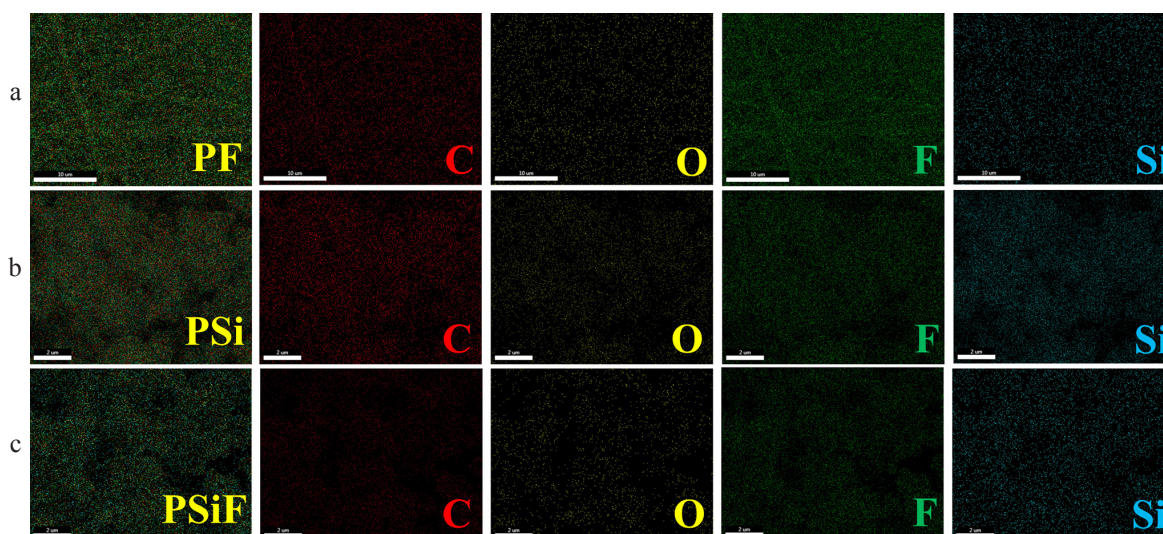


شکل ۳- طیف EDX غشاهای نانولیفی PVDF تهیه شده: (a) غشای اولیه، (b) غشای الکترورسی شده همراه با FAS-13، (c) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (d) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن.

Fig. 3. EDX spectra of the prepared PVDF nanofibrous membranes: (a) pristine membrane, (b) membrane electrospun with FAS-13, (c) membrane after electrospaying of SiO_2 nanoparticles on its surface, and (d) membrane after electrospaying of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface.

هم افزایی نانوذرات SiO_2 و ترکیب فلوئوردار FAS-13 زاویه تماس قطره آب افزایش چشمگیری یافت (افزایش ۲۵٪ نسبت به نمونه اولیه) که دلیل آن ایجاد ناهمواری بیشتر و تشکیل ساختار شیمیایی بر پایه ترکیب فلوئوردار در سطح نانوالیاف تولیدی است. همچنین درصد انحراف معیار به میانگین برای تمام نمونه‌ها بسیار ناچیز بوده که نشان دهنده قابل اعتماد بودن نتایج است. ترکیب FAS-13 با زنجیر بلند و سرشار از عنصر فلوئور و نانوذرات SiO_2 با افزایش ناهمواری سطح و با ایجاد پاکت هوا زیر قطره‌های آب خواص آب‌گریزی غشاهای تولیدی را افزایش چشمگیری می‌دهد. با بررسی نتایج زاویه تماس پژوهش حاضر و مطالعات پیشین [۱۵، ۲۰، ۲۷، ۲۸] می‌توان بیان کرد، مقدار زاویه تماس‌های به‌دست آمده در محدوده عددی مشابه است.

PSiF با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی سطح غشاها مطالعه شد. نتایج حاصل در شکل ۶ قابل مشاهده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، خواص آب‌گریزی همه نمونه‌ها نسبت به نمونه اولیه بهبود یافته است. زاویه تماس قطره آب برای نمونه P، $123.4^\circ \pm 1.4$ به دست آمد و پس از افزودن FAS-13 به محلول پلیمری PVDF (نمونه PF) زاویه تماس قطره آب به مقدار 110° افزایش یافت و به $133.8^\circ \pm 1.4$ رسید. پس از پوشش دهی با روش الکتروافشانش روی سطح غشای نانولیفی PVDF، زاویه تماس قطره آب در نمونه PSi و PSiF به ترتیب به $141.6^\circ \pm 1.9$ و $151.8^\circ \pm 3$ افزایش یافت. آزمون تحلیل آماری برای بررسی معناداری زاویه تماس نمونه‌ها انجام شد. نتایج تحلیل آماری ($P\text{-value} < 0.05$) معناداری نمونه‌ها را نشان داد. به‌طور کلی نتایج نشان داد، با



شکل ۴- نقشه توزیع عنصری کربن (نقاط قرمز)، اکسیژن (نقاط زرد)، فلورین (نقاط سبز) و سیلیکون (نقاط آبی) روی سطح غشاهای نانولیفی PVDF الکتروریسی شده تولیدی: (a) غشا همراه با FAS-13، (b) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (c) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن.

Fig. 4. Elemental mapping of carbon (red dots), oxygen (yellow dots), fluorine (green dots) and silicon (blue dots) elements on the surface of prepared PVDF nanofibrous membrane electrospun: (a) membrane with FAS-13, (b) membrane after electrospaying of SiO_2 nanoparticles on its surface, and (c) membrane after electrospaying of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface.

بررسی خودتمیزشوندگی

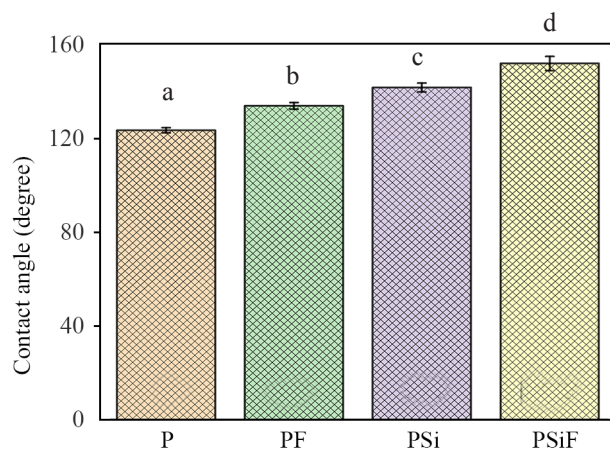
قابلیت خودتمیزشوندگی یکی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد سطوح ابرآب‌گریز است. قطره‌های آب پس از رهاشدن روی سطح

خودتمیزشونده، آلاینده‌ها را جذب کرده و از سطوح پاک می‌کند. در اینجا به منظور ارزیابی عملکرد خودتمیزشوندگی نمونه‌ها، ابتدا پودر دوده روی سطوح تولیدی که با زاویه کمی نسبت به افق قرار داشتند، ریخته شده و سپس قطره‌های آب مقطر با استفاده از سرنگ روی سطوح رها شدند. پس از رهاسازی قطره‌های آب روی سطوح، تصویربرداری انجام شد. تصاویر حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رهاسازی قطره‌های آب مقطر روی سطح نمونه P به رفع و پاکسازی ذرات آلودگی منجر نشده است. با توجه به زاویه تماس کمتر قطره آب روی این نمونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، عملکرد ضعیف خودتمیزشوندگی این نمونه را می‌توان به زاویه تماس کمتر این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها نسبت داد. در نمونه‌های PF و PSi به ترتیب با افزودن ترکیب فلئوئردار FAS-13 و نانوذرات SiO_2 ، قطره‌های آب عملکرد بهتری در تمیزکردن آلاینده‌ها از روی سطح داشتند. به‌طوری که اکثر آلودگی موجود روی سطوح این دو نمونه به کمک قطره‌های آب زدوده شدند (شکل ۷ (i) و (f)). بهترین عملکرد خودتمیزشوندگی زمانی به دست آمد که از ترکیب فلئوئردار FAS-13 و نانوذرات SiO_2 هم‌زمان برای ایجاد سطح آب‌گریز و خودتمیزشونده استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۷ (l) و

جدول ۲- درصد جرمی عناصر به دست آمده از طیف‌سنجی EDX روی سطح غشاهای نانولیفی PVDF تهیه شده: PF (الکتروریسی شده با FAS-13)، PSi (الکتروریسی شده پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن) و PSiF (پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن).

Table 2. Weight percentage of elements obtained from EDX spectroscopy on the surface of the prepared PVDF nanofibrous membrane: PF (electrospun with FAS-13), PSi (after electrospaying of SiO_2 nanoparticles on its surface) and PSiF (after electrospaying of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface).

Member	C	O	F	Si
PF	37.71	0.5	58.64	3.15
PSi	44.8	7.88	36.14	11.19
PSiF	51.13	0.22	44.68	5.16

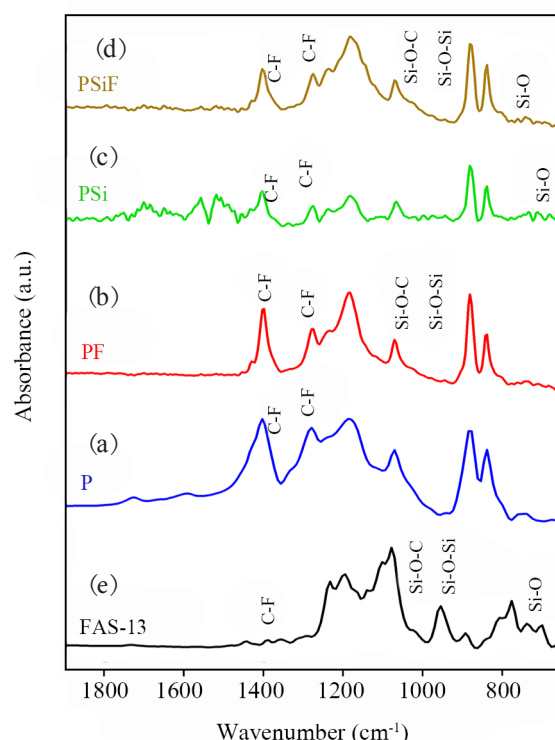


شکل ۶- زاویه تماس آب روی سطح غشاهای نانولیفی PVDF تهیه شده: (a) غشای اولیه، (b) غشای الکترورسی شده همراه با FAS-13، (c) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (d) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن.

Fig. 6. Water contact angle on the surface of the prepared PVDF nanofibrous membranes: (a) pristine membrane, (b) membrane electrospun with FAS-13, (c) membrane after electrospraying of SiO_2 nanoparticles on its surface, and (d) membrane after electrospraying of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface.

خودتمیزشوندگی انجام شد. نتایج خاصیت خودتمیزشوندگی نمونه‌ها به خوبی حفظ شده و با نمونه‌های پیش از عملیات فراصوت دهی تفاوتی نداشت. با توجه به نتایج می‌توان اذعان کرد، روش تولیدی (الکترورسی و الکتروافشانش) پایداری خوبی دارد و خواص نمونه با توجه به شرایط محیطی حفظ می‌شود.

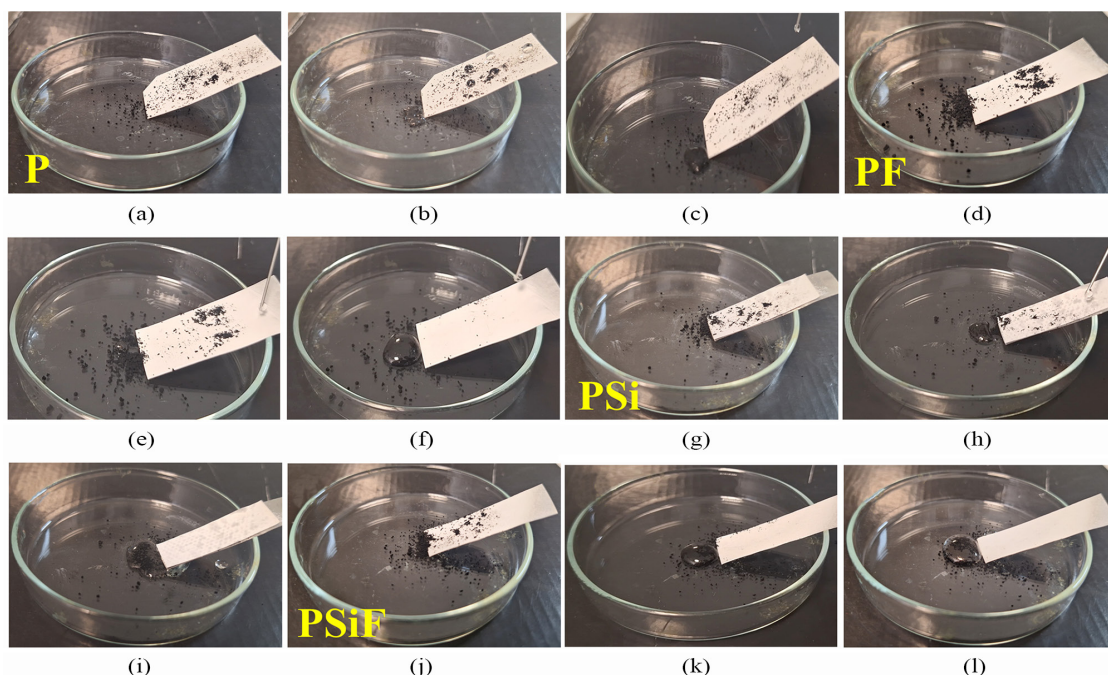
در شکل ۸ طرح‌واره چگونگی ایجاد خاصیت آب‌گریزی در نمونه‌ها نشان داده شده است. ساختارهای سلسله مراتبی ایجاد شده روی سطح نمونه PSi به ایجاد خاصیت آب‌گریزی در این نمونه منجر شده است. افزون بر این، با افزودن ترکیب فلوئوردار FAS-13 به محلول الکتروافشانش دارای نانوذرات SiO_2 ، هوای محبوس بین نانوذرات کروی و سطح غشای نانولیفی باعث ایجاد خاصیت ابرآب‌گریزی شده است. همچنین با توجه به ساختار سیلانی FAS-13 که سرشار از عنصر فلوئور است (حالت Cassie-Baxter) از خیس شدن سطح مانع کرده و در نتیجه خاصیت ابرآب‌گریزی نشان داده است.



شکل ۵- طیف‌های ATR-FTIR غشاهای نانولیفی PVDF تهیه شده: (a) غشای اولیه، (b) غشای الکترورسی شده همراه با FAS-13، (c) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (d) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن و (e) طیف FAS-13.

Fig. 5. ATR-FTIR spectra of the prepared PVDF nanofibrous membranes: (a) pristine membrane, (b) membrane electrospun with FAS-13, (c) membrane after electrospraying of SiO_2 nanoparticles on its surface, (d) membrane after electrospraying of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface, and (e) ATR-FTIR spectrum of FAS-13.

مشاهده می‌شود، پس از رهاسازی قطره‌های آب، سطح نمونه PSiF به طور کامل از آلودگی پاک شده و هیچ ذره‌ای روی سطح این نمونه بر جای نمانده است. در این راستا می‌توان گفت، در نمونه PSiF به دلیل زاویه تماس زیاد این سطح با آب ($\sim 152^\circ$)، قطره‌های آب توانستند به راحتی تمام ذرات دوده را در مسیر جریان با خود همراه کرده و از سطح پاک کنند که عملکرد خودتمیزشوندگی سطح ابرآب‌گریز را نشان می‌دهد [۲۹، ۳۰]. به منظور بررسی عملکرد و پایداری خاصیت خودتمیزشوندگی غشاهای نانولیفی، غشاها داخل آب قرار داده شده و عملیات فراصوت دهی حمامی به مدت ۳۰ min روی آن انجام شد. سپس، روی نمونه‌ها آزمون

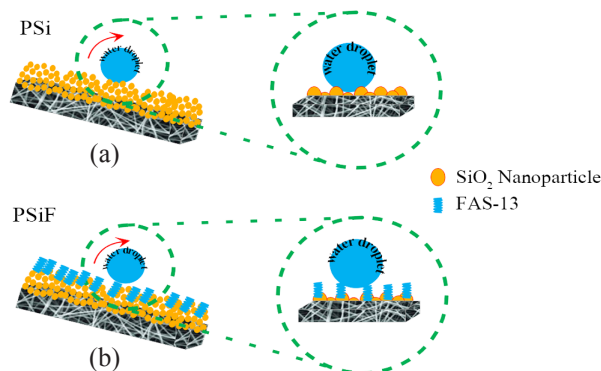


شکل ۷- خاصیت خودتمیزشوندگی سطح غشاهای نانولیفی PVDF تهیه شده: (a)، (b)، (c) غشای اولیه، (d)، (e)، (f) غشای الکتروریسی شده همراه با FAS-13، (g)، (h)، (i) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (j)، (k)، (l) غشا پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن.

Fig. 7. Self-cleaning property of the surface of the prepared PVDF nanofibrous membranes: (a), (b), (c) the pristine membrane, (d), (e), (f) membrane electrospun with FAS-13, (g), (h), (i) membrane after electrospinning of SiO_2 nanoparticles on its surface, and (j), (k), (l) membrane after electrospinning of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface.

نتیجه گیری

در این پژوهش، با روش الکتروریسی و سپس الکتروافشانش و استفاده همزمان از نانوذرات SiO_2 و ترکیب سیلانی پرفلوئوروآکلیل تری اتوکسی سیلان (FAS-13)، سطوح آب گریز و ابرآب گریز تهیه شد. با الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی لایه الکتروریسی شده، ناهمواری هایی پدید آمد. فرایند اصلاح سطح غشاهای الکتروریسی شده با طیف های ATR-FTIR و EDX و اندازه گیری زاویه تماس آب روی آن ها بررسی و تأیید شد. زاویه تماس قطره آب روی سطح غشای الکتروریسی شده PVDF پس از پوشش دهی با نانوذرات SiO_2 با روش الکتروافشانش، نسبت به غشای الکتروریسی شده PVDF اولیه، به مقدار 30° افزایش یافت. همچنین، خاصیت خودتمیزشوندگی غشاهای نانولیفی تولیدی بررسی شد. بهترین عملکرد خودتمیزشوندگی به نمونه ای مربوط بود که سطح آن به طور همزمان با نانوذرات SiO_2 و ترکیب سیلانی FAS-13 الکتروافشانش شده بود. دلیل این موضوع را می توان به شکل گیری ساختار سلسله مراتبی روی سطح غشا نسبت داد.



شکل ۸- طرحواره حالت Cassie-Baxter ایجاد شده در سطح غشای نانولیفی PVDF الکتروریسی شده: (a) پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 روی سطح آن و (b) پس از الکتروافشانش نانوذرات SiO_2 و FAS-13 روی سطح آن.

Fig. 8. Schematic representation of Cassie-Baxter state created on the surface of electrospun PVDF nanofibrous membrane: (a) after electrospinning of SiO_2 nanoparticles on its surface, and (b) after electrospinning of SiO_2 nanoparticles and FAS-13 on its surface.

مراجع

1. SasI.,GorgaR.E.,JoinesJ.A.,andThoneyK.A.,LiteratureReview on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **50**, 824-845, 2012.
2. Xu Q., Zhang W., Dong C., Sreepasad T.S., and Xia Z., Biomimetic Self-Cleaning Surfaces: Synthesis, Mechanism and Applications, *J. R. Soc. Interface*, **13**, 20160300, 2016.
3. Khan M.Q., Kharaghani D., Ullah S., Waqas M., Abbasi A.M.R., Saito Y., Zhu C., and Kim I.S., Self-Cleaning Properties of Electrospun PVA/TiO₂ and PVA/ZnO Nanofibers Composites, *Nanomaterials*, **8**, 644, 2018.
4. Babakhani A., and AzamiGheimesi S., Preparing Self-Cleaning and Antibacterial Polysulfone Nano-fibers Using TiO₂, ZnO, and SiO₂ Nanoparticles with Electrospinning Method, *Invention Disclosure*, **3**, 100015, 2023.
5. Bhardwaj N. and Kundu S.C., Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique, *Biotechnol. Adv.*, **28**, 325-347, 2010.
6. Kellogg B., *Development and Evaluation of Electrospun Nanocomposite Coatings for Solar Membrane Distillation*, MSc Thesis, Rice University, 2018.
7. Khan Kharaghani M.Q., Ullah S., Waqas M., Abbasi A.M.R., Saito Y., Zhu C., and Kim I.S., Self-Cleaning Effect of Electrospun Poly(1,4-cyclohexanedimethylene Isosorbide terephthalate) Nanofibers Embedded with Zinc Oxide Nanoparticles, *Text. Res. J.*, **88**, 2493-2498, 2018.
8. Rezaei M., Warsinger D.M., Duke M.C., Matsuura T., and Samhaber W.M., Wetting Phenomena in Membrane Distillation: Mechanisms, Reversal, and Prevention, *Water Res.*, **139**, 329-352, 2018.
9. Lu K.J., Chen Y., and Chung T.-S., Design of Omniphobic Interfaces for Membrane Distillation-A Review, *Water Res.*, **162**, 64-77, 2019.
10. Ijaola A.O., Akamo D.O., Adekanmi A.M., Saberi Q., Koken D., and Asmatulu E., Superhydrophobic and Self-Cleaning Electrospun Microfibers from Recycled Styrofoam, *Results Surf. Interfaces*, **9**, 100086, 2022.
11. Hozumi A., Ushiyama K., Sugimura H., and Takai O., Fluoroalkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces, *Langmuir*, **15**, 7600-7604, 1999.
12. Heshmati M.R., Amiri S., and Hosseini-Zori M., Synthesis and Characterization of Superhydrophobic-Superoleophobic and Anti-Corrosion Coatings via Sol-Gel Process, *Open J. Org. Polym. Mater.*, **10**, 1-15, 2020.
13. Xu Y., Yu Y., Song Ch., Zhu Y., Song Ch., Fan X., and You Z., One-Step Preparation of Efficient SiO₂/PVDF Membrane by Sol-Gel Strategy for Oil/Water Separation under Harsh Environments, *Polymer*, **260**, 125402, 2022.
14. Woo Y., Chul Y., Tijing L., Phuntsho Sh., He T., Choi J.S., Kim S.H., and Shon H.K., CF₄ Plasma-Modified Omniphobic Electrospun Nanofiber Membrane for Produced Water Brine Treatment by Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **529**, 234-242, 2017.
15. Ghodsi A. and Fashandi H., Contribution of Graphene Oxide (GO)-Containing Polydimethylsiloxane (PDMS) Binder to the Surface Modification of Electrospun PVDF Membrane Towards Development of Photothermal Vacuum Membrane Distillation (PVMD), *Sep. Purif. Technol.*, **348**, 127744, 2024.
16. Badv M., Jaffer I.H., Weitz J.I., and Didar T.F., An Omniphobic Lubricant-Infused Coating Produced by Chemical Vapor Deposition of Hydrophobic Organosilanes Attenuates Clotting on Catheter Surfaces, *J. Sci. Rep.*, **7**, 11639, 2017.
17. Guo X.-J., Xue C.-H., Jia S.-T., and Ma J.-Z., Mechanically Durable Superamphiphobic Surfaces via Synergistic Hydrophobization and Fluorination, *J. Chem. Eng.*, **320**, 330-341, 2017.
18. Chen L.-H., Huang A., Chen Y.R., Chen C.H., Hsu C.C., Tsai F., and Tung K.L., Omniphobic Membranes for Direct Contact Membrane Distillation: Effective Deposition of Zinc Oxide Nanoparticles, *Desalination*, **428**, 255-263, 2018.
19. Qing W., Wu Y., Li X., Shi X., Shao S., Mei Y., Zhang W., and Tang Ch.Y., Omniphobic PVDF Nanofibrous Membrane for Superior Anti-Wetting Performance in Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **608**, 118226, 2020.
20. Liu Y., Xin B., Newton M.A.A., Li L., and Huang D., Advanced Photocatalytic Self-Cleaning Membrane for Highly Efficient Oil-Water Separation Using C/TiO₂/SiO₂ Composite, *J. Water Process Eng.*, **59**, 104969, 2024.
21. He C., Wang F., Kang J., Lv C., He X., and Li Z., Synthesis of Ladder-Like Phenyl Polysilsesquioxane with Fluorinated Side Chains and Its Use in Silicon/Polycaprolactone Electrospun Membranes with Excellent Anti-Fouling, Self-Cleaning, and Oil-Water Separation Performances, *Mater. Today Commun.*, **34**, 105082, 2023.
22. Deka B.J., Guo J., and An A.K., Robust Dual-Layered

- Omniphobic Electrospun Membrane with Anti-Wetting and Anti-Scaling Functionalised for Membrane Distillation Application, *J. Membr. Sci.*, **624**, 119089, 2021.
23. Li S., Z.J., B. Yuan, Zhi Sh., Zhang Y., Li J., and Wu A., Ultralight and Superhydrophobic Perfluorooctyltrimethoxysilane Modified Biomass Carbonaceous Aerogel for Oil-Spill Remediation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **174**, 71-78, 2021.
 24. Ren J., Hasuo K., Tabata I., Hori T., and Hirogaki K., Robust Hydrophobic Modification of Para-Aramid Nanofibers/Polyvinyl Alcohol Composite Aerogels with 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, 52324, 2022.
 25. Ramalla I., Gupta R.K., and Bansal K., Effect on Superhydrophobic Surfaces on Electrical Porcelain Insulator, Improved Technique at Polluted Areas for Longer Life and Reliability, *Int. J. Eng. Technol.*, **4**, 509, 2015.
 26. Purcar V., Donescu D., Catalin Spataru I., Ghiurea M., Caprarescu S., Petcu C., and Lavinia Nistor C., Surface Modification of Sol-Gel Hybrid Films Using Fluorinated Silica Nanoparticles, *Rev. Roum. Chim.*, **58**, 37-42, 2013.
 27. Li M., Liu W., Yin Z., Yang H., Chen Y., Yang Ch., Luo Y., Hong Z., Xie C., and Xue M., Facile Fabrication of Superhydrophobic and Photocatalytic Self-Cleaning Flexible Strain Sensor Membrane for Human Motion, *Sens. Actuators. A: Phys.*, **363**, 114750, 2023.
 28. Xu J., Hou T., Zhou J., Ye H., Wang Y., Cheng L., Li X., and Yang B., Hydrophilic, Self-Cleaning, and Recyclable La-TiO₂/PAN Nanofibrous Membranes Rapidly Fabricated via Electro-Centrifugal Spinning for Photocatalytic Organic Pollutants, *Appl. Surf. Sci.*, **672**, 160806, 2024.
 29. Pico N., Moraes V.T., Lebrão G.W., and Lebrão S.M.G., Sol-Gel Processed Superhydrophobic Plastic Surfaces Modified with Perfluorooctyltriethoxysilane (POTS), *Mater. Res.*, **22**, 20190488, 2020.
 30. Zhang D., Wu G., Li H., Cui Y., and Zhang Y., Superamphiphobic Surfaces with Robust Self-Cleaning, Abrasion Resistance and Anti-Corrosion, *J. Chem. Eng.*, **406**, 126753, 2021.