

Article

Modification of PET Ion-Track Membranes by Silica Nanoparticles for Direct Contact Membrane Distillation of Salt Solutions

Ilya V. Korolkov ^{1,2,*}, Azhar Kuandykova ¹, Arman B. Yeszhanov ^{1,2}, Olgun Güven ³, Yevgeniy G. Gorin ^{1,2} and Maxim V. Zdorovets ^{1,2,4}

¹ L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satpaev str., Nur-Sultan 010008, Kazakhstan; k.azhar823@gmail.com (A.K.); arman_e7@mail.ru (A.B.Y.); gorineg@mail.ru (Y.G.G.); mzdorovets@gmail.com (M.V.Z.)

² The Institute of Nuclear Physics, Ibragimov str., Almaty 050032, Kazakhstan

³ Department of Chemistry, Hacettepe University, Beytepe, 06800 Ankara, Turkey; guven@hacettepe.edu.tr

⁴ Ural Federal University, Mira str. 19, 620002 Ekaterinburg, Russia

* Correspondence: i.korolkov@inp.kz; Tel.: +7-705-179-9083

Received: 17 August 2020; Accepted: 28 October 2020; Published: 30 October 2020



Abstract: The paper describes desalination by membrane distillation (MD) using ion-track membranes. Poly(ethylene terephthalate) (PET) ion-track membranes were hydrophobized by the immobilization of hydrophobic vinyl-silica nanoparticles (Si NPs). Si NPs were synthesized by the sol-gel method, and the addition of the surfactant led to the formation of NPs with average size of 40 nm. The thermal initiator fixed to the surface of membranes allowed attachment of triethoxyvinyl silane Si NPs at the membrane surface. To further increase hydrophobicity, ethoxy groups were fluorinated. The morphology and chemical structure of prepared membranes were characterized by SEM, FTIR, XPS spectroscopy, and a gas permeability test. Hydrophobic properties were evaluated by contact angle (CA) and liquid entry pressure (LEP) measurements. Membranes with CA 125–143° were tested in direct contact membrane distillation (DCMD) of 30 g/L saline solution. Membranes showed water fluxes from 2.2 to 15.4 kg/(m²·h) with salt rejection values of 93–99%.

Keywords: desalination; hydrophobic modification; track-etched membranes; membrane distillation; silane; silica nanoparticles

1. Introduction

The search for effective and affordable water treatment methods is an urgent task due to a decrease in drinking water reserves, and an increase in population and industrialization [1]. The United Nations reported that around 700 million people currently live in water-scarce countries. It is expected that, by the year 2025, that 1.8 billion people will live in regions with water scarcity [2]. Among water pollutants, the most important ones are inorganic salts, oil products, surfactants, pesticides, and phenols. The most effective methods of water treatment is membrane technologies including osmosis, filtration and membrane distillation (MD) [3].

MD was considered as one of the most promising methods due to the following advantages, such as mild operating conditions, high rates of rejection, low working pressure, less sensitivity to fouling, and low feed temperature requirements [4–8]. MD can be realized in five types of configurations: air-gap MD, vacuum MD, sweeping gas MD, permeate gap MD, and direct contact MD (DCMD). Despite some limitations, the most studied type is DCMD due to its simplicity and availability [3,9–14]. DCMD can be successfully used to purify water from salts [15–19], heavy metals [20–22], dyes [23,24], radioactive wastes [25–28], acid solutions [29], urea [30], mining, and industrial wastewater [31,32].

MD is a thermally driven process where membrane serves as a barrier for liquid permeation, but it is a medium for vapor transfer. Thus, membranes used in MD should be hydrophobic to prevent fluid leak [33] and the efficiency of the MD process mostly depends on the characteristics of the membrane used. Commercially available hollow fiber and flat sheet polymer membrane based on poly(tetrafluoroethylene), poly(vinylidene fluoride), and polypropylene are typically used in MD [34–38]. However, wetting, fouling, and high thermal energy demand of such kind of membranes are the main drawbacks for successful application in MD [8,39,40]. To overcome these drawbacks, other types of membranes can be used [11,41–45], for instance, non-fiber, multilayered, composite membranes, ion-track membranes and methods of modification such as plasma, thermal, laser treatment, layer-by-layer assembly, cross-linking, coating, and graft polymerization of hydrophobic compounds [46–50]. The method of modifying membranes using silica nanoparticles has also been recommended as a method for producing superhydrophobic or omniphobic membranes. However, to date, there are only a few works devoted to using modified flat sheet membranes in MD [51–53]. The development of a reliable method of hydrophobic silica nanoparticles immobilization to prepare membranes suitable for MD is a challenging task.

In this article, we consider the covalent attachment of silica nanoparticles carrying C=C bond on their surface by thermo-induced grafting on pre-modified PET track-etched membranes (TeMs) with azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (ABAP) and subsequent modification with fluorine-containing silane. Ion-track membranes have regular geometry of the pores with the ability to control their amount per unit area and excellent distribution of pore sizes together with small thickness and low tortuosity [54]. Their unique properties can lead to enhancement of selectivity and efficiency of MD process and make them suitable for potential application in MD [27,28,55]. Researches on the immobilization of silica nanoparticles on ion-track membranes for use in MD, which would contribute to reduce membranes fouling and wetting have not been elaborated yet.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

Triethoxyvinylsilane (TEVS), 2,2'-azobis (2-methylpropion-amidine) hydrochloride (ABAP), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide (EDC), pentafluorophenol (PFP), 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl triethoxysilane (PFDTs), and isopropanol were supplied by Sigma Aldrich (Hong Kong, China). All other chemicals and solvents such as o-xylene, sodium chloride, sodium lauryl sulfate, aqueous ammonia, ethanol, acetic acid, sodium hydroxide, and methanol had purity of analytical grade. The reagents were purified before use by recrystallization, distillation, or column chromatography. In all experiments, deionized water (18.2 M Ω) obtained from Aquilon-D301 (Aquilon, Moscow, Russia) was used.

2.2. Synthesis of the Silica Nanoparticles

The synthesis of Si NPs with C=C bonds was based on the sol-gel method described in [56]. To reduce the average NPs size, the addition of surfactants was investigated. 0.0005 M–0.006 M of sodium lauryl sulfate was dissolved in 30 mL of deionized water. Then, 3 mL of triethoxyvinylsilane was added dropwise with vigorous magnetic stirring for 1 h. After that, 3 mL of ammonium hydroxide (25%) was added dropwise using a dropping funnel, continuing vigorous magnetic stirring. The resulting solution can be transparent or turbid depending on surfactant concentration with alkaline pH. If the resulting solution is transparent, acetic acid was added to adjust the pH to neutral, leading to the precipitation of nanosized Si NPs with surfaces modified with vinyl groups. The particles were separated from the mixture by centrifugation (6000 rpm), washed several times with water. Then NPs were dispersed in ethanol. The resulting solution of silica nanoparticles in ethanol was subsequently used to modify PET ion-track membranes.

2.3. Fabrication of Ion-Track Membranes and Their Modification by Silica NPs

PET ion-track membranes were prepared by irradiation of PET film (12 μm thickness) with Kr ions on accelerator DC-60 (Institute of Nuclear Physics, Nur-Sultan, Kazakhstan) with an energy of 1.75 MeV/nucleon and ion fluence of 1×10^8 ion/ cm^2 . Then membranes were obtained by photosensitization for 30 min from each side and chemical treatment in 2.2 M NaOH at 85 $^\circ\text{C}$ for 140 s, 165 s, 180 s, and 195 s to prepare membranes with pore sizes of 247, 300, 350, and 410 nm. Chemical treatment of PET film also led to the hydrolysis of the ester groups of PET with breakage of the polymer backbone and formation of $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ groups at the chain termini [57,58]. The modification of PET ion-track membranes was performed according to the scheme presented in Figure 1.

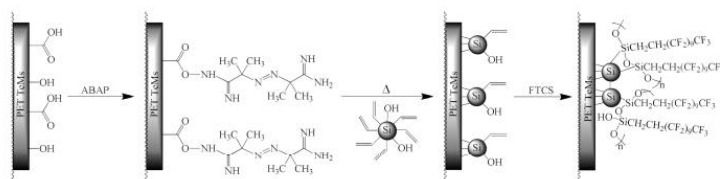


Figure 1. Scheme of PET ion-track membrane modification.

At the first stage, 2,2'-azobis(2-methylpropion-amidine) hydrochloride (ABAP) was covalently bonded with COOH -end groups of PET [59]. PET ion-track membranes were kept in an ethanol solution of 0.2 M pentafluorophenol (PFP) and 0.1 M N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide (EDC) for 2.5 h. Then, the membranes were kept for 20 h in a 20% aqueous-alcoholic solution (50% vol.) of ABAP and sequentially washed in tetrahydrofuran, dried with argon and immediately used for further grafting of Si NPs due to the instability of the resulting compound (PET-ABAP ion-track membranes were prepared).

At the second stage, the ethanol solution of prepared Si NPs was passed through the membranes from both sides using vacuum pump to fill the nanochannels with Si NPs. Membranes with Si NPs were immersed in ethanol solution of 0.2% ABAP. The solution was purged with argon and kept at 75 $^\circ\text{C}$ for 3 h to initiate grafting of Si NPs to the surface of PET ion-track membranes. After the reaction, membranes were washed in ethanol to flush away non-grafted NPs and dried (PET-Si ion-track membranes were prepared).

At the third stage, prepared membranes were modified with 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl triethoxysilane (PFDTs). PFDTs in the concentration range from 1 to 20 mM were prepared in o-xylene, membranes were kept in this solution for 1–24 h. After the reaction, membranes were washed in pure o-xylene to clean the surface from non-reacted PFDTs (PET-Si-F ion-track membranes were prepared).

2.4. Methods of Characterization

FTIR spectra were recorded on Agilent Cary 600 spectrometer with ATR accessory (Agilent Technologies, Mulgrave, Australia) in scan range of 400 to 4000 cm^{-1} and resolution of 0.24 cm^{-1} to evaluate chemical changes at each stage of membrane modification. XPS were recorded on a Thermo Scientific K-Alpha spectrometer (the Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” Yekaterinburg, Russia) at pressure of 2×10^{-6} Pa or lower in the analysis chamber. Processing of the data was carried out by Avantage software. Morphology and pore size of the membranes were characterized by using the scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-7500F (JEOL Ltd, Akishima, Tokyo, Japan). Pore size of the membranes was evaluated by gas flow rate measurement at a pressure drop of 20 kPa [60]. The hydrophobicity of the membranes were characterized by contact angle (CA) and liquid entry pressure (LEP) measurements.

CA of water was measured from five different positions of the sample using Digital Microscope 1000 \times magnification (OEM, Ningbo, China) using static drop method. LEP was determined according to recommendations described in [61–63]. A circular sample with the radius of 1.25 cm was clenched

inside the sealed chamber, and a test was run with air at gradually increasing pressure. A pipette with a 0.7-mm diameter capillary was used for LEP evaluation.

2.5. Direct Contact Membrane Distillation

Direct contact membrane distillation (DCMD) was used to determine separation performance of hydrophobized PET TeMs. DCMD is schematically presented in Figure 2. This system consists of four thermocouples type-T (T1,T2,T3,T4). The membrane was placed in a cell for MD process, the flow rate on permeate and feed side was controlled and kept constant at 227 ± 3 mL/min and 453 ± 3 mL/min respectively using Easy load Cole-Parmer Masterflex L/s 77200-62 (Cole-Parmer Instrument Co, Vernon Hills, IL, USA). The temperature difference was kept at 70°C . The permeate flux was measured by weighing the mass of liquid collected on permeate side at fixed time intervals (30 s) on a balance (± 0.01 g). Then, solution of NaCl with concentration of 30 g/L was chosen as feed, since it is the average salinity of seawater. The efficiency of salt rejection was evaluated conductometrically using a Hanna Instruments conductometer HI2030-01 (HANNA Instruments, Cluj, Romania).

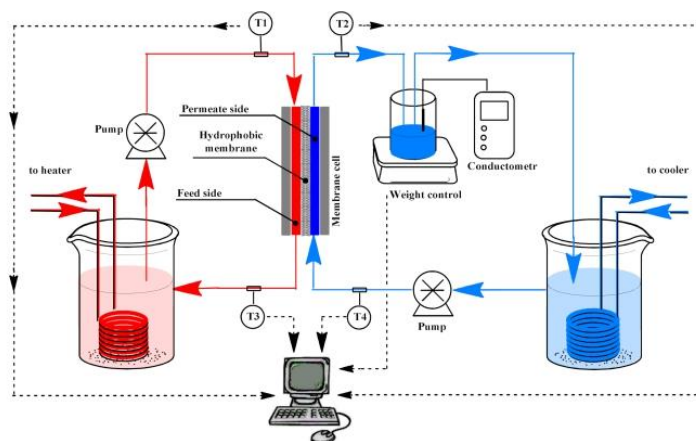


Figure 2. Scheme of membrane distillation.

The flow rate was calculated by the formula:

$$J = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (1)$$

where J denotes water flux ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) and Δm the difference of mass in permeate side (g) per unit time Δt (h) and effective area of membrane A (m^2).

Degree of salt rejection (R) was calculated by the equation:

$$R = 100 - \left(\frac{C_{real}}{C_{fic}} \cdot 100\% \right) \quad (2)$$

$$C_{real} = \frac{\Delta \sigma \cdot 1000}{2.3} \quad (3)$$

$$C_{fic} = \frac{\Delta m \cdot C_{feed}}{m_p} \quad (4)$$

where R denotes the degree of salt rejection %, C_{real} the concentration of NaCl in permeate side after MD, g/L, calculated according conductivity (conductivity of 1 mg/L NaCl solution is $2.3 \mu\text{S}/\text{cm}$); C_{fic} is the theoretical concentration of NaCl (providing that feed solution passed without purification), g/L; $\Delta \sigma$ is the difference in conductivity of permeate solution before and after MD, $\mu\text{S}/\text{cm}$; $2300 \mu\text{S}/\text{cm}$ is the

change in the conductivity of the solution with the addition of 1 g/L of NaCl; Δm is the permeate gain after MD, g; C_{feed} is the initial concentration of salt in feed solution, g/L, and m_p is the mass of water from the permeate side before MD, g.

3. Results

3.1. Synthesis of Silica Nanoparticles

The synthesis of Si NPs was based on the procedure described in the work [56]. To reduce NPs size, surfactant was used. SEM analysis was used to estimate average size of NPs. Before SEM analysis, silica NPs were immobilized on the surface of ion-track membranes by filtration of colloid solutions. Figure 3 shows SEM images of prepared NPs with addition of sodium lauryl sulfate in the reaction (0.0005 M, 0.0008 M, 0.0015 M, 0.002 M, 0.003 M, and 0.006 M).

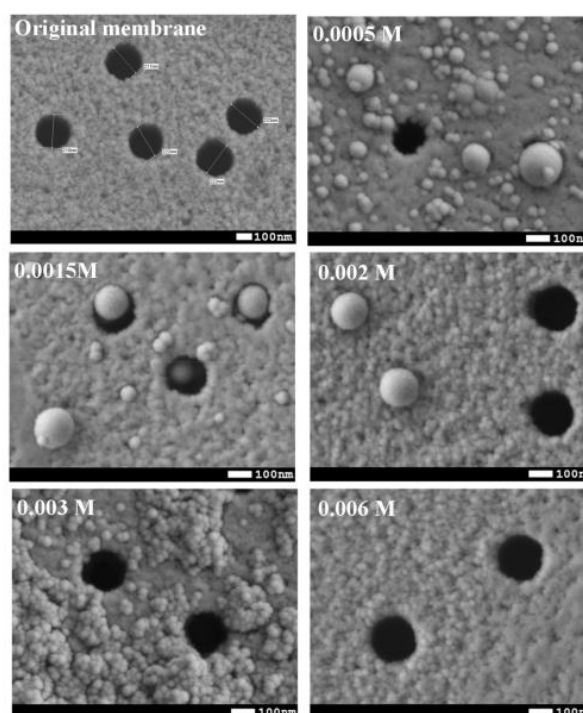


Figure 3. SEM images of original PET membrane and PET-Si NPs membranes at different concentration of surfactant.

SEM images show that the higher the concentration of surfactants, the smaller the size of the nanoparticles. At the same time, at surfactant concentration of 0.0005 M, 0.0008 M, 0.0015 M and 0.002 M the formation of large particles along with small ones can be noticed thus a large dispersion of NPs in size is observed. At concentration of 0.003 M, average size of NPs is 40 ± 4 nm, increasing surfactant concentration to 0.006 M led to formation of NPs with average size of 23 ± 3 nm. It is also seen that at this concentration, the morphology of membrane surface only slightly changed. Table 1 shows that CA of PET TeMs depends on concentration of surfactant. With an increase in the concentration of surfactants, a decrease in CA occurred. It can be associated with a less rough surface morphology of the resulting membrane. Also, a decrease in CA can be due to the surfactant remaining on the surface of the NPs at higher surfactant concentrations (0.006 M). Thus, 0.003 M of surfactant was found to be the optimal concentration considering the size of NPs and CA for preparation of PET TeMs. NPs prepared in this way were further used to fix them on PET ion-track membranes.

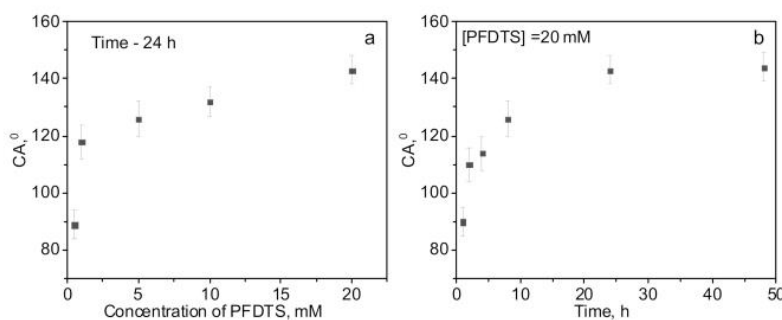
Table 1. CA of PET TeMs with Si NPs obtained at different concentration of surfactant.

Concentration of Surfactant, M	CA *, °
0.0005	117 ± 6
0.0008	114 ± 6
0.0015	109 ± 4
0.002	98 ± 5
0.003	98 ± 5
0.006	71 ± 5

* CA of original PET TeMs is 49 ± 5.

3.2. Preparation of Hydrophobic Membrane

Hydrophobization of PET TeMs was carried out according to the scheme presented in Figure 1. First of all thermal initiator ABAP was attached to the surface via reaction with carboxylic-end groups of PET membranes [59]. Then, the ethanol solution of synthesized Si NPs (40 nm) were pumped through the membrane pores. Vinyl-Si NPs were grafted to the PET ion-track membranes by the reaction of vinyl groups of vinyl-Si NPs via radical sites generated by thermal decomposition of ABAP on the PET surface. Covalent bonding of vinyl-Si NPs on PET surface will prevent the washing off of NPs during exploitation. Finally, to increase hydrophobic properties of prepared membranes, they were covered with fluorinated silane PFDTS via hydrolysis. The effect of PFDTS concentration and time of the reaction on CA were studied. Results are presented in Figure 4. Optimal conditions to achieve the highest value of CA are 20 mM of PFDTS with a reaction time of 24 h.

**Figure 4.** CA of PET-Si-F membranes at different reaction time (a) and concentrations of PFDTS (b) (the average pore size of the original membrane is 247 nm).

Every step of chemical modification was controlled by methods of gas-permeability, CA, LEP analysis, FTIR and XPS spectroscopy. Membranes with initial pore diameters of 247, 300, 350, and 410 nm were hydrophobized. Values of CA, LEP, pore diameter changes, and other parameters are summarized in Table 2. The results of CA measurements from 3 different positions for each sample of PET TeMs are presented in Figure 5.

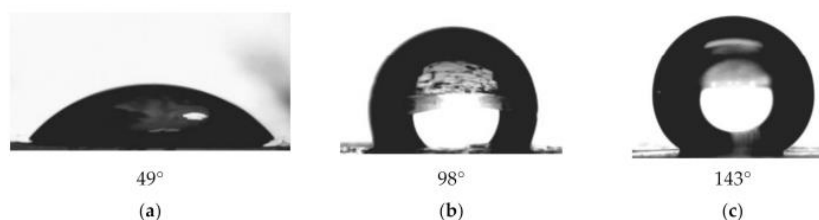
**Figure 5.** CA for original membrane ($d \approx 247$ nm) (a), PET-Si membranes (b) and PET-Si-F membranes (c).

Table 2. Contact angle values and pore sizes for grafted/fluorinated PET TeMs at various stages of modification.

Sample	Contact Angle, °	Effective Pore Diameter, nm	LEP _{exp} , Bar	LEP _{GP-CFD} Model, Bar
Original PET membrane	49 ± 5	247 ± 5	-	-
PET-ABAP membrane	54 ± 6	247 ± 4	-	-
PET-Si membrane	98 ± 5	167 ± 6	3.2	3.4
PET Si-F membrane	143 ± 6	152 ± 6	> 4.3	9.7
PET Si-F membrane *	135 ± 6	201 ± 5	> 4.3	6.4
PET Si-F membrane **	132 ± 5	263 ± 5	4.1	4.3
PET Si-F membrane ***	125 ± 5	315 ± 6	3.5	3.4

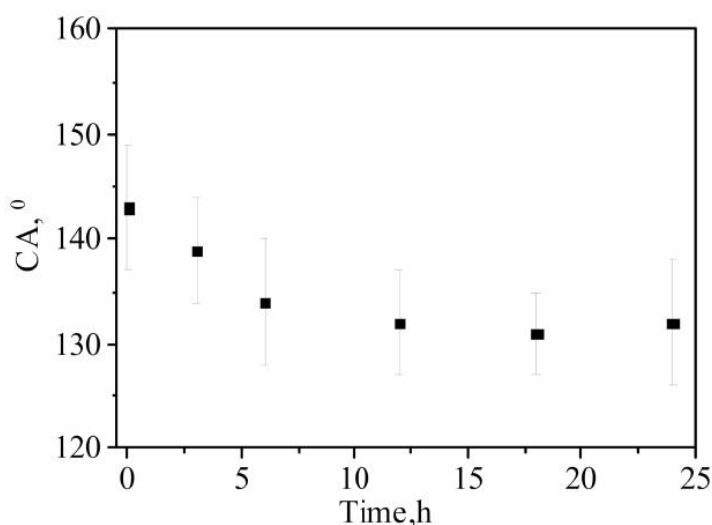
PET membrane with initial pore size of 300 nm *, 350 nm ** and 410 nm ***.

Increasing of grafting degree led to increasing of CA from 49° for untreated PET TeMs to 143° for PET-Si-F membranes. Contact angle depends on both chemical nature and roughness of the surface [64,65]. The method applied in this work allows changing of both parameters.

Analysis of previously published works on the use of silica NPs for hydrophobization of membranes shows us that CA of PVDF flat sheet and micropillared membranes can be increased up to 150°–160° [51,52] and to 150° for PLA fabrics [66].

LEP was estimated experimentally and using model of combination of computational fluid dynamics and genetic programming (CFD-GP) developed by Chamani et al. [63]. A good correlation was found between the experimental data and CFD-GP model. The experimental setup used for experimental LEP analysis does not allow to increase the pressure more than 4.3 bar, hence for some samples the experimental LEP exceeded the maximum value of pressure. According to CA and LEP data, all membranes with different pore diameters can be used in MD in connection with recommendations [33]. Also, it should be noted that at a pore density of 1×10^8 pore/cm², membranes with pore diameters more than 400 nm lead to pore overlapping and a decrease in strength [67]. Therefore, membranes with larger pore diameters could not be used.

The stability of hydrophobized layer was investigated by holding the modified membranes in water at 75 °C which is comparable to the conditions of DCMD. Minor changes in CA (Figure 6) and no changes in LEP were detected. A slight decrease in the contact angle may have occurred due to the washout of a small amount of unattached nanoparticles or 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl triethoxysilane.

**Figure 6.** The change in CA of PET-Si-F membranes with pore diameter 152 nm after keeping in water at 75 °C.

Changes in chemical structure during modification were controlled by FTIR spectroscopy using ATR-accessory. The main absorption bands for the initial PET ion-track membranes (Figure 7) are determined as 2970 cm^{-1} (aromatic CH), 2912 cm^{-1} (aliphatic CH), 1713 cm^{-1} (C=O group), $1615, 1470, 1430, 1409\text{ cm}^{-1}$ (aromatic vibrations of the carbon skeleton), 1340 cm^{-1} (OCH bending), stretching vibrations of C(O)-O bonds of ether groups (1238 cm^{-1}), 1096 cm^{-1} (C-O stretching), 1017 cm^{-1} (ring CCC bending) and 970 cm^{-1} (O-CH₂) [45,68]. After the modification with ABAP, no significant changes were observed in FTIR spectra. After immobilization of Si NPs on PET ion-track membranes, new peaks appeared at 1080 and 1132 cm^{-1} (Si-O-Si stretching vibration), and 1602 cm^{-1} (C=C stretching vibration) [69]. Upon grafting of Si NPs on the surface, peak at 1602 cm^{-1} decreased, which is seen from Figure 7b.

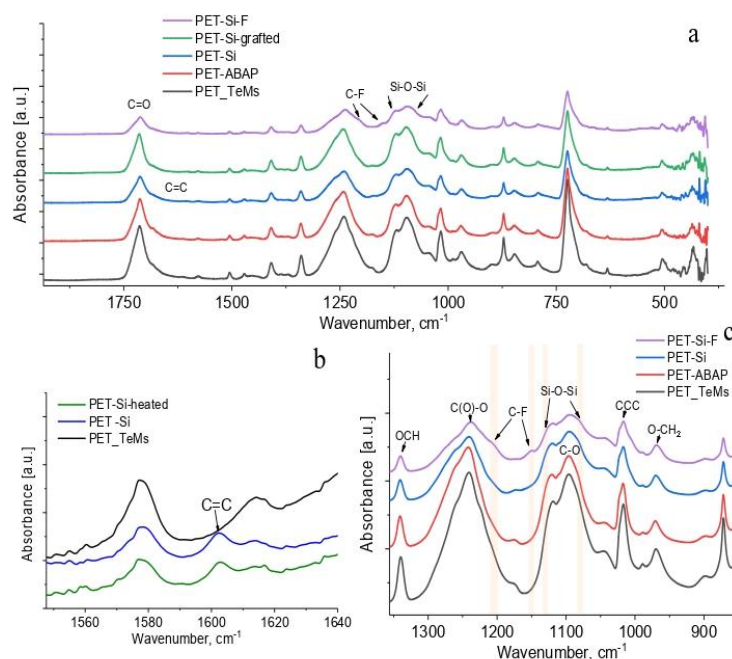


Figure 7. FTIR-ATR spectra of PET ion-track membranes at different stages of modification at wavenumber range from $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (a) from $1560\text{ to }1640\text{ cm}^{-1}$ (b) and from $1350\text{ to }940\text{ cm}^{-1}$ (c).

It indicates reaction of C=C bonds as graft polymerization proceeds. For a quantitative assessment, the values of the I_{1602}/I_{1410} band ratio indexes were calculated on the basis of respective peak intensity (I). Band ratio index I_{1602}/I_{1410} for the PET TeMs—Si is 2.88 while for the samples PET TeMs-Si grafted is 1.43.

Successful surface modification with PFDTS was proved by the appearance of peaks at 1150 and 1204 cm^{-1} ascribed to CF₂ and CF₃ symmetric stretching [52].

Surface chemical structure and elemental analysis of the membranes were also studied by more sensitive method XPS. XPS can analyze chemical composition of top layer ($\sim 10\text{ nm}$) of the membranes. Elemental composition obtained from survey XPS spectra (not shown) of PET ion-track membranes at each stage of modification is presented in Table 3. Initial PET ion-track membrane is composed of 72.5% C and 27.5% O, modification with ABAP led to appearance of 2.6% N. PET-Si-F membranes were found to have 4.1% of Si and 2.5% of F. Typical high-resolution XPS spectra are presented in Figure 8. High-resolution Si2p spectra (Figure 8c) consists of one peak at 102.5 eV related to Si-O-Si, and F1S (Figure 8d) is also consisting of single peak related to C-F. The C1s peaks of original PET ion-track

membranes are attributed to C-C/C-H at 284.6 eV, C-O/C-OH at 286.5 eV, and C=O at 288.7 eV [70–72]. Coating with PFDTs led to appearance of two additional peaks at 291.4 eV and 293.9 eV correspond to CF₂ (1.6%) and CF₃ (0.3%) respectively. The ratio of intensities of CF₂ and CF₃ peaks in XPS spectra is close to atomic ratio depicted in the molecule of PFDTs. The results of XPS spectra are consistent with previously published works related to silane and fluorine-containing silane coating of different materials [73,74].

Table 3. XPS surface composition of the samples.

Sample	Atomic Concentration, %					High Resolution C1s Moieties, %				
	C	O	N	Si	F	C-C/C-H	Si-O-C/C-O-C	C=O	C-F ₂	C-F ₃
Original PET membranes	72.5	27.5	-	-	-	66.1	19.8	14.1	-	-
PET-ABAP membranes	75.1	22.3	2.6	-	-	66.8	19.4	13.8	-	-
PET-Si membranes	63.9	27.9	0.8	4.1	-	67.1	18.9	14	-	-
PET-Si-F membranes	63.9	27.9	-	5.7	2.5	64.6	19.0	13.5	1.6	0.3

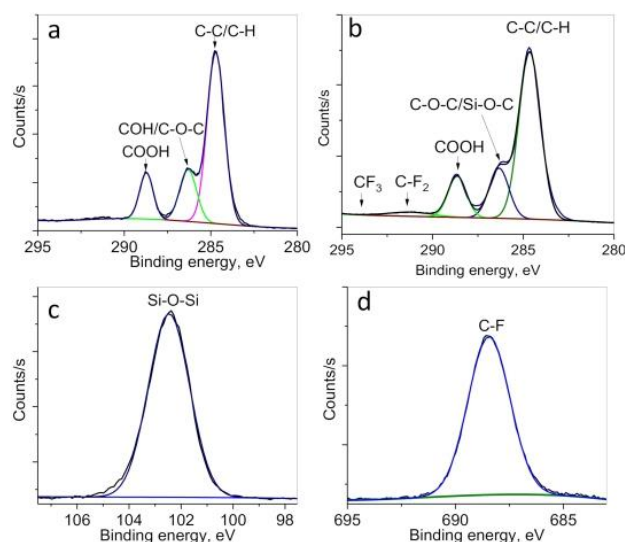


Figure 8. Typical high resolution XPS spectra of C1s (a,b), Si2p (c) and F1s (d) of the original PET ion-track membranes (a) and PET-Si-F membranes (b–d).

Figure 9 shows cross-section view of initial and modified PET ion-track membranes. It is seen that Si NPs are located inside the channels. However, they are more concentrated on the surface and pore mouths. It can be due to difficulty of adsorption of Si NPs on inner pore walls since they are perpendicular to the flow trajectory.

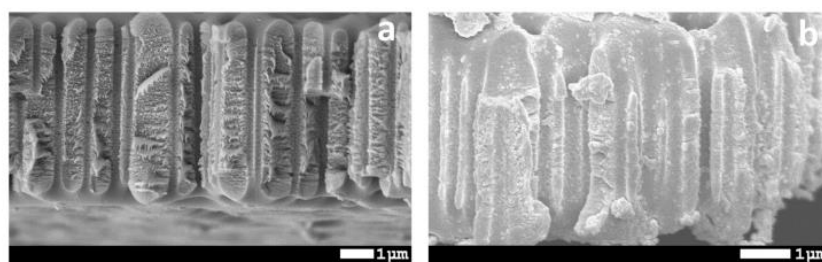


Figure 9. SEM images of cross-sectional view of initial (a) and modified (b) PET ion-track membranes.

3.3. Membrane Distillation

Membrane distillation by using hydrophobic PET ion-track membranes prepared at optimal conditions with different pore sizes of 201, 263, and 315 nm was performed in DCMD. Figure 10a shows the effect of pore diameter on average water flux.

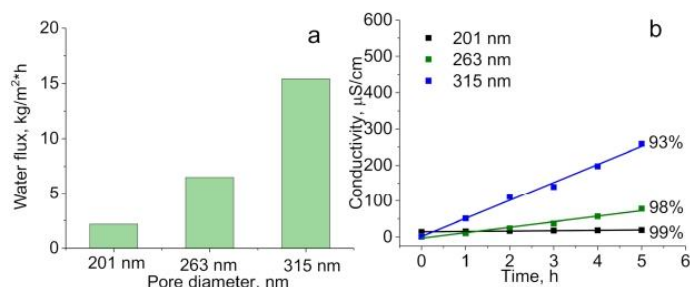


Figure 10. MD water flux (a) and electrical conductivity during continuous DCMD tests (b) using hydrophobized membranes (PET-Si-F) with different pore sizes (NaCl 30 g/L, temperature 70 °C).

The average water flux for membranes with effective pore diameter (measured by gas permeability) of 210 nm is 2.2 kg/(m²·h), 263 nm; 6.5 kg/(m²·h) and 315 nm; 15.4 kg/(m²·h). The increase in water fluxed is directly associated with increase in membrane porosity. Degree of salt rejection was evaluated by measuring electrical conductivity [45] of permeate side (Figure 10b). It is very well known that conductivity is sensitive to the slightest change in salt concentration [75,76]. We observed slight increase in conductivity with time for membranes with pore diameters of 201 and 263 nm and more intense increase for membranes with pore diameter of 315 nm. Degree of salt rejection was found to be 99%, 98%, and 93% for hydrophobized membrane with pore diameters of 201, 263, and 315 nm respectively. It should be noted that unmodified PET ion-track membranes were also tested in MD, however the degree of salt rejection measured by electroconductivity was close to zero. Probably filtration is occurred instead of MD, since unmodified membranes have unsatisfied properties to use them in MD.

Figure 11a shows SEM images of dried PET-Si-F membranes after DCMD of saline solution without washing. A large amount of contamination is present on the membrane surface. After washing in warm water for 8 h, most of the contaminations were washed away. However, the Si NPs were retained on the membrane surface. CA of the membranes slightly changed from 132° ± 5° to 127° ± 6°.

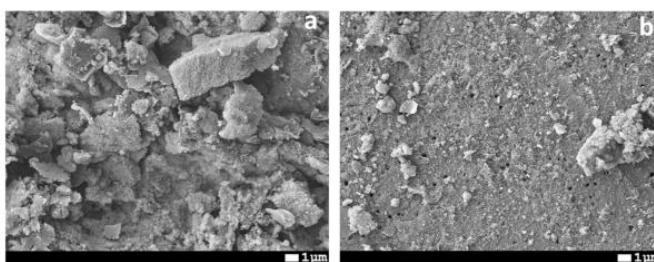


Figure 11. SEM images of PET-Si-F membrane surface (pore diameter is 263 nm) just after DCMD (a) and after washing in warm water (b).

The results show the possibility of using silica NPs for hydrophobization of PET ion-track membranes and application in water purification by DCMD. Compared with the previously obtained results on the hydrophobization of PET ion-track membranes [11,45,55], the proposed method allows to reach a higher permeability with an appropriate salt rejection degree. To compare results of water purification by MD using other types of membranes [3,16,23,77–79], the use of PET ion-track

membranes leads to relatively low permeate flux, which is primarily due to the low porosity of these membranes. At the same time, accurate pore sizes and the narrow pore size distribution of PET ion-track membranes lead to the accurate separation of different liquids.

4. Conclusions

In this study, we have shown that the application of the method of immobilization of hydrophobic silica nanoparticles onto PET ion-track membranes allowed significant change its hydrophobic properties. CA increased from 49 to 143° for membranes with pore diameter of 152 nm, to 135°, 132°, and 125° for membranes with diameters of 201, 263, and 315 nm, respectively. PET ion-track membranes with a large initial pore diameter (410 nm) were hydrophobized that allowed reaching LEP to 3.5 bar. SEM analysis showed changes in morphology of the surface after modification, XPS and FTIR spectroscopy confirmed success modification of the membranes. DCMD test showed maximum flux of 15.4 kg/(m²·h) with degree of salt rejection of 93%, 6.5 kg/(m²·h) with 98%, and 2.2 kg/(m²·h) with 99%. The results showed a high potential for the possibility of using the obtained membranes in membrane distillation.

Author Contributions: Conceptualization, I.V.K. and M.V.Z.; methodology, A.B.Y.; validation, Y.G.G.; formal analysis, I.V.K.; investigation, A.K.; writing—original draft preparation, I.V.K.; writing—review and editing, M.V.Z. and O.G.; supervision, O.G. and M.V.Z.; project administration, M.V.Z.; funding acquisition, M.V.Z. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research titled “Preparation of track-etched membranes with specified properties for membrane distillation and forward osmosis” (grant No AP05132110) was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. FAO. *Coping with Water Scarcity An Action Framework for Agriculture and Food Security*; FAO: Rome, Italy, 2012.
2. Water Scarcity. Available online: <https://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml> (accessed on 1 August 2020).
3. González, D.; Amigo, J.; Suárez, F. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80*, 238–259. [CrossRef]
4. Hamzah, N.; Leo, C.P. Fouling prevention in the membrane distillation of phenolic-rich solution using superhydrophobic PVDF membrane incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *167*, 79–87. [CrossRef]
5. Hubadillah, S.K.; Tai, Z.S.; Othman, M.H.D.; Harun, Z.; Jamalludin, M.R.; Rahman, M.A.; Jaafar, J.; Ismail, A.F. Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: A mini review on preparation, characterization, and applications. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *217*, 71–84. [CrossRef]
6. Siyal, M.I.; Lee, C.K.; Park, C.; Khan, A.A.; Kim, J.O. A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. *J. Environ. Manag.* **2019**, *243*, 45–66. [CrossRef] [PubMed]
7. Foureaux, A.F.S.; Moreira, V.R.; Lebron, Y.A.R.; Santos, L.V.S.; Amaral, M.C.S. Direct contact membrane distillation as an alternative to the conventional methods for value-added compounds recovery from acidic effluents: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *236*, 116251. [CrossRef]
8. Naidu, G.; Tijing, L.; Johir, M.A.H.; Shon, H.; Vigneswaran, S. Hybrid membrane distillation: Resource, nutrient and energy recovery. *J. Membr. Sci.* **2020**, *599*, 117832. [CrossRef]
9. Ashoor, B.B.; Mansour, S.; Giwa, A.; Dufour, V.; Hasan, S.W. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. *Desalination* **2016**, *398*, 222–246. [CrossRef]
10. Cassard, H.M.; Park, H.G. How to select the optimal membrane distillation system for industrial applications. *J. Membr. Sci.* **2018**, *565*, 402–410. [CrossRef]
11. Korolkov, I.V.; Yeszhanov, A.B.; Gorin, Y.G.; Zdorovets, M.V. Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 065317. [CrossRef]

12. Song, L.; Li, B.; Sirkar, K.K.; Gilron, J.L. Direct Contact Membrane Distillation-Based Desalination: Novel Membranes, Devices, Larger-Scale Studies, and a Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2307–2323. [\[CrossRef\]](#)
13. Subramanian, N.; Qamar, A.; Alsaadi, A.; Gallo, A.; Ridwan, M.G.; Lee, J.-G.; Pillai, S.; Arunachalam, S.; Anjum, D.; Sharipov, F.; et al. Evaluating the potential of superhydrophobic nanoporous alumina membranes for direct contact membrane distillation. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *533*, 723–732. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Shirazi, M.M.A.; Kargari, A.; Tabatabaei, M. Evaluation of commercial PTFE membranes in desalination by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2014**, *76*, 16–25. [\[CrossRef\]](#)
15. Zuo, J.; Bonyadi, S.; Chung, T.S. Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2016**, *497*, 239–247. [\[CrossRef\]](#)
16. McGaughey, A.L.; Gustafson, R.D.; Childress, A.E. Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2017**, *543*, 143–150. [\[CrossRef\]](#)
17. Banat, F.A.; Simandl, J. Desalination by Membrane Distillation: A Parametric Study. *Sep. Sci. Technol.* **1998**, *33*, 201–226. [\[CrossRef\]](#)
18. Larbot, A.; Gazagnes, L.; Krajewski, S.; Bukowska, M. Wojciech Kujawski Water desalination using ceramic membrane distillation. *Desalination* **2004**, *168*, 367–372. [\[CrossRef\]](#)
19. Alklaibi, A.M.; Lior, N. Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination* **2005**, *171*, 111–131. [\[CrossRef\]](#)
20. Jia, F.; Yin, Y.; Wang, J. Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Prog. Nucl. Energy* **2018**, *103*, 20–27. [\[CrossRef\]](#)
21. Jia, F.; Li, J.; Wang, J.; Sun, Y. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy* **2017**, *103*, 363–368. [\[CrossRef\]](#)
22. Lou, X.Y.; Ji, Z.G.; Xu, Z.; Bai, A.P.; Resina-Gallego, M. Separation and recycling of concentrated heavy metal wastewater by tube membrane distillation integrated with crystallization. *Membranes* **2020**, *10*, 19. [\[CrossRef\]](#)
23. Criscuoli, A.; Zhong, J.; Figoli, A.; Carnevale, M.C.; Huang, R.; Drioli, E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. *Water Res.* **2008**, *42*, 5031–5037. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Khumalo, N.P.; Nthunya, L.N.; De Canck, E.; Derese, S.; Verliefde, A.R.; Kuvarega, A.T.; Mamba, B.B.; Mhlana, S.D.; Dlamini, D.S. Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/PTFE membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *211*, 578–586. [\[CrossRef\]](#)
25. Zakrzewska-Trznadel, G. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste. *Desalination* **2013**, *321*, 119–130. [\[CrossRef\]](#)
26. Rana, D.; Matsuura, T.; Kassim, M.A.; Ismail, A.F. Radioactive decontamination of water by membrane processes—A review. *Desalination* **2013**, *321*, 77–92. [\[CrossRef\]](#)
27. Korolkov, I.V.; Yeszhanov, A.B.; Zdorovets, M.V.; Gorin, Y.G.; Güven, O.; Dosmagambetova, S.S.; Khlebnikov, N.A.; Serkov, K.V.; Krasnopyorova, M.V.; Milts, O.S.; et al. Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *227*, 115694. [\[CrossRef\]](#)
28. Zdorovets, M.V.; Yeszhanov, A.B.; Korolkov, I.V.; Güven, O.; Dosmagambetova, S.S.; Shlimas, D.I.; Zhatkanbayeva, Z.K.; Zhidkov, I.S.; Kharkin, P.V.; Gluchshenko, V.N.; et al. Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membranes. *Prog. Nucl. Energy* **2020**, *118*, 103128. [\[CrossRef\]](#)
29. Elkina, I.B.; Gilman, A.B.; Ugrozov, V.V.; Volkov, V.V. Separation of mineral acid solutions by membrane distillation and thermopervaporation through porous and nonporous membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8856–8863. [\[CrossRef\]](#)
30. Criscuoli, A.; Capuano, A.; Andreucci, M.; Drioli, E. Low-temperature direct contact membrane distillation for the treatment of aqueous solutions containing urea. *Membranes* **2020**, *10*, 176. [\[CrossRef\]](#)
31. Reis, B.G.; Araújo, A.L.B.; Amaral, M.C.S.; Ferraz, H.C. Comparison of Nanofiltration and Direct Contact Membrane Distillation as an alternative for gold mining effluent reclamation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2018**, *133*, 24–33. [\[CrossRef\]](#)
32. Wijekoon, K.C.; Hai, F.I.; Kang, J.; Price, W.E.; Cath, T.Y.; Nghiem, L.D. Rejection and fate of trace organic compounds (TrOCs) during membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2014**, *453*, 636–642. [\[CrossRef\]](#)
33. Eykens, L.; De Sitter, K.; Dotremont, C.; Pinoy, L.; Van der Bruggen, B. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *182*, 36–51. [\[CrossRef\]](#)

34. Wang, P.; Chung, T.-S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *J. Membr. Sci.* **2015**, *474*, 39–56. [\[CrossRef\]](#)
35. Singh, D.; Sirkar, K.K. Performance of PVDF Flat Membranes and Hollow Fibers in Desalination by Direct Contact Membrane Distillation at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *187*, 264–273. [\[CrossRef\]](#)
36. Zhao, D.; Zuo, J.; Lu, K.-J.; Chung, T.-S. Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation. *Desalination* **2017**, *413*, 119–126. [\[CrossRef\]](#)
37. Zhang, Y.; Wang, X.; Cui, Z.; Drioli, E.; Wang, Z.; Zhao, S. Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation. *Desalination* **2017**, *415*, 58–66. [\[CrossRef\]](#)
38. Panwar, V.; Lee, C.; Ko, S.Y.; Park, J.O.; Park, S. Dynamic mechanical, electrical, and actuation properties of ionic polymer metal composites using PVDF/PVP/PSSA blend membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *135*, 928–937. [\[CrossRef\]](#)
39. Khayet, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *164*, 56–88. [\[CrossRef\]](#)
40. Naidu, G.; Jeong, S.; Vigneswaran, S.; Hwang, T.M.; Choi, Y.J.; Kim, S.H. A review on fouling of membrane distillation. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 10052–10076. [\[CrossRef\]](#)
41. Khayet, M.S.; Matsuura, T. *Membrane Distillation: Principles and Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; ISBN 9780444531261.
42. Wang, X.; Yu, J.; Sun, G.; Ding, B. Electrospun nanofibrous materials: A versatile medium for effective oil/water separation. *Mater. Today* **2016**, *19*, 403–414. [\[CrossRef\]](#)
43. Hou, D.; Lin, D.; Ding, C.; Wang, D.; Wang, J. Fabrication and characterization of electrospun superhydrophobic PVDF-HFP/SiNPs hybrid membrane for membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *189*, 82–89. [\[CrossRef\]](#)
44. Li, X.; García-Payo, M.C.; Khayet, M.; Wang, M.; Wang, X. Superhydrophobic polysulfone/polydimethylsiloxane electrospun nanofibrous membranes for water desalination by direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2017**, *542*, 308–319. [\[CrossRef\]](#)
45. Korolkov, I.V.; Gorin, Y.G.; Yeszhanov, A.B.; Kozlovskiy, A.L.; Zdorovets, M.V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *205*, 55–63. [\[CrossRef\]](#)
46. Cui, Z.; Drioli, E.; Lee, Y.M. Recent progress in fluoropolymers for membranes. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 164–198. [\[CrossRef\]](#)
47. Barsbay, M.; Güven, O. Grafting in confined spaces: Functionalization of nanochannels of track-etched membranes. *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, *105*, 26–30. [\[CrossRef\]](#)
48. Kong, Y.; Lin, X.; Wu, Y.; Chen, J.; Xu, J. Plasma polymerization of octafluorocyclobutane and hydrophobic microporous composite membranes for membrane distillation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 191–199. [\[CrossRef\]](#)
49. Wu, Y.; Kong, Y.; Lin, X.; Liu, W.; Xu, J. Surface-modified hydrophilic membranes in membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **1992**, *72*, 189–196. [\[CrossRef\]](#)
50. Elmarghany, M.R.; El-Shazly, A.H.; Rajabzadeh, S.; Salem, M.S.; Shouman, M.A.; Sabry, M.N.; Matsuyama, H.; Nady, N. Triple-layer nanocomposite membrane prepared by electrospinning based on modified PES with carbon nanotubes for membrane distillation applications. *Membranes* **2020**, *10*, 15. [\[CrossRef\]](#)
51. Xiao, Z.; Guo, H.; He, H.; Liu, Y.; Li, X.; Zhang, Y.; Yin, H.; Volkov, A.V.; He, T. Unprecedented scaling/fouling resistance of omniphobic polyvinylidene fluoride membrane with silica nanoparticle coated micropillars in direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2020**, *599*, 117819. [\[CrossRef\]](#)
52. Li, J.; Guo, S.; Xu, Z.; Li, J.; Pan, Z.; Du, Z.; Cheng, F. Preparation of omniphobic PVDF membranes with silica nanoparticles for treating coking wastewater using direct contact membrane distillation: Electrostatic adsorption vs. chemical bonding. *J. Membr. Sci.* **2019**, *574*, 349–357. [\[CrossRef\]](#)
53. Hou, D.; Christie, K.S.S.; Wang, K.; Tang, M.; Wang, D.; Wang, J. Biomimetic superhydrophobic membrane for membrane distillation with robust wetting and fouling resistance. *J. Membr. Sci.* **2019**, *599*, 117708. [\[CrossRef\]](#)
54. Ma, T.; Janot, J.; Balme, S. Track-Etched Nanopore/Membrane: From Fundamental to Applications. *Small Methods* **2020**, *4*, 2000366. [\[CrossRef\]](#)
55. Gancarz, I.; Bryjak, M.; Kujawski, J.; Wolska, J.; Kujawa, J.; Kujawski, W. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *151*, 233–242. [\[CrossRef\]](#)

56. Effati, E.; Pourabbas, B. One-pot synthesis of sub-50nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles. *Powder Technol.* **2012**, *219*, 276–283. [\[CrossRef\]](#)
57. Golshaei, P.; Güven, O. Chemical modification of PET surface and subsequent graft copolymerization with poly(N-isopropylacrylamide). *React. Funct. Polym.* **2017**, *118*, 26–34. [\[CrossRef\]](#)
58. Korolkov, I.V.; Mashentseva, A.A.; Gueven, O.; Niyazova, D.T.; Barsbay, M.; Zdorovets, M. V The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *107*, 150–157. [\[CrossRef\]](#)
59. Roux, S.; Demoustier-Champagne, S. Surface-initiated polymerization from poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1347–1359. [\[CrossRef\]](#)
60. Mulder, M. Transport in Membranes. In *Basic Principles of Membrane Technology*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1996; pp. 210–279.
61. Ahmed, F.E.; Lalia, B.S.; Hashaikh, R. Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2017**, *535*, 89–93. [\[CrossRef\]](#)
62. García-Payo, M.C.; Izquierdo-Gil, M.A.; Fernández-Pineda, C. Wetting Study of Hydrophobic Membranes via Liquid Entry Pressure Measurements with Aqueous Alcohol Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 420–431. [\[CrossRef\]](#)
63. Chamani, H.; Yazgan-Birgi, P.; Matsuura, T.; Rana, D.; Hassan Ali, M.I.; Arafat, H.A.; Lan, C.Q. CFD-based genetic programming model for liquid entry pressure estimation of hydrophobic membranes. *Desalination* **2020**, *476*, 114231. [\[CrossRef\]](#)
64. Xu, J.; Li, M.; Zhao, Y.; Lu, Q. Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *302*, 136–140. [\[CrossRef\]](#)
65. Arkles, B. *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*; Gelest: Derbyshire, UK, 2015; Volume 1, ISBN 9788578110796.
66. Rahman, I.A.; Padavettan, V. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 132424. [\[CrossRef\]](#)
67. Kutuzau, M.; Kozlovskiy, A.; Borgekov, D.; Kenzhina, I.; Zdorovets, M.; Chernik, A.; Alisienok, O.; Shumskaya, A.; Kaniukov, E. Optimization of PET Ion-Track Membranes Parameters. *Mater. Today Proc.* **2019**, *7*, 866–871. [\[CrossRef\]](#)
68. Donelli, I.; Freddi, G.; Nierstrasz, V.A.; Taddei, P. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1542–1550. [\[CrossRef\]](#)
69. Bae, G.Y.; Jang, J.; Jeong, Y.G.; Lyoo, W.S.; Min, B.G. Superhydrophobic PLA fabrics prepared by UV photo-grafting of hydrophobic silica particles possessing vinyl groups. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 584–587. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
70. Doren, A.; Genet, M.J.; Rouxhet, P.G. Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 337–341. [\[CrossRef\]](#)
71. Browne, M.M.; Lubarsky, G.V.; Davidson, M.R.; Bradley, R.H. Protein adsorption onto polystyrene surfaces studied by XPS and AFM. *Surf. Sci.* **2004**, *553*, 155–167. [\[CrossRef\]](#)
72. Nakayama, Y.; Takahagi, T.; Soeda, F.; Ishitani, A.; Kosugi, N.; Kuroda, H. A study of XPS O1s spectrum of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 1813–1821. [\[CrossRef\]](#)
73. Wang, H.; Zhou, H.; Gestos, A.; Fang, J.; Niu, H.; Ding, J.; Lin, T. Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane. *Soft Matter* **2013**, *9*, 277–282. [\[CrossRef\]](#)
74. Lagutchev, A.S.; Song, K.J.; Huang, J.Y.; Yang, P.K.; Chuang, T.J. Self-assembly of alkylsiloxane monolayers on fused silica studied by XPS and sum frequency generation spectroscopy. *Chem. Phys.* **1998**, *226*, 337–349. [\[CrossRef\]](#)
75. Fleury, M.; Deschamps, H. Viscosity and Electrical Conductivity of Aqueous NaCl Solutions with Dissolved CO₂. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 3129–3133. [\[CrossRef\]](#)
76. Tirado, M.; Grosse, C. Conductivity dependence of the polarization impedance spectra of platinum black electrodes in contact with aqueous NaCl electrolyte solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *222*, 293–299. [\[CrossRef\]](#)

77. Gryta, M.; Tomaszewska, M.; Karakulski, K. Wastewater treatment by membrane distillation. *Desalination* **2006**, *198*, 67–73. [[CrossRef](#)]
78. Yang, Y.; Liu, Q.; Wang, H.; Ding, F.; Jin, G.; Li, C.; Meng, H. Superhydrophobic modification of ceramic membranes for vacuum membrane distillation. *Chin. J. Chem. Eng.* **2017**, *25*, 1395–1401. [[CrossRef](#)]
79. Wang, R.; Shi, L.; Tang, C.Y.; Chou, S.; Qiu, C.; Fane, A.G. Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *355*, 158–167. [[CrossRef](#)]

Publisher’s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Влияние наночастиц кремния на производительность ПЭТФ трековых мембран в мембранной дистилляции растворов солей

Илья В. Корольков^{1,2}, Ажар Куандыкова¹, Арман Б. Есжанов^{1,2}, Олгун Гювен³,
Евгений Г. Горин^{1,2}, Максим В. Здоровец^{1,2,4}

¹Евразийский Национальный Университет им Л.Н.Гумилева, 010008, ул.Сатпаева 5, Нур-Султан, Казахстан; mzdorovets@gmail.com

²Институт ядерной физики 050032, ул. Ибрагимова 1, Алматы, Казахстан; i.korolkov@inp.com

³Факультет химии, Hacettepe University, 06800 Бейтепе, Анкара, Турция; guven@hacettepe.edu.tr

⁴Уральский федеральный университет, 620002, ул. Мира 19, Екатеринбург, Россия; mzdorovets@gmail.com

* Корреспонденция: i.korolkov@inp.com; Тел.: +7-705-179-9083

Абстракт: В статье описана очистка воды от солей методом мембранной дистилляции (МД) с использованием трековых мембран. Трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) были гидрофобизированы путем иммобилизации гидрофобных винил-кремниевых наночастиц. Кремниевые наночастицы (НЧ) синтезировали золь-гель методом, добавление ПАВ приводило к образованию НЧ со средним размером 40 нм. Термоинициатор, закрепленный на поверхности мембран, позволял прикреплять НЧ триэтоксивинилсилана к поверхности мембраны. Для дальнейшего повышения гидрофобности этоксигруппы фторировали. Морфологию и химическую структуру приготовленных мембран охарактеризовали с помощью СЭМ, ИК-, РФЭС спектроскопии и теста на газопроницаемость. Гидрофобные свойства оценивали по краевому углу смачивания (КУС) и критическому давлению проникновения (LEP). Мембраны с КУС 125-143° были протестированы в мембранной дистилляции прямого контакта с концентрации NaCl 30 г/л. Мембраны показали производительность от 2,2 до 15,4 кг/м²ч при значениях очистки соли 93-99 %.

Ключевые слова: очистка воды; гидрофобная модификация; трековые мембраны; мембранная дистилляция; силаны; кремниевые наночастицы

1. Введение

Поиск эффективных и доступных способов очистки воды является актуальной задачей в связи с уменьшением запасов питьевой воды, ростом населения и индустриализацией [1]. Организация Объединенных Наций сообщила, что около 700 миллионов человек в настоящее время живут в странах с дефицитом воды. Ожидается, что к 2025 г. 1,8 млрд человек будут проживать в регионах с дефицитом воды [2]. Среди загрязнителей воды наибольшее значение имеют неорганические соли, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, пестициды и фенолы. Наиболее эффективными методами очистки воды являются мембранные технологии, включающие осмос, фильтрацию и мембранную дистилляцию (МД) [3].

МД рассматривался как один из наиболее перспективных методов благодаря следующим преимуществам, таким как мягкие условия эксплуатации, высокие показатели очистки, низкое рабочее давление, меньшая чувствительность к загрязнению и низкие требования к температуре к очищаемому раствору [4–8]. МД может быть реализован в пяти типах

конфигураций: МД с воздушным зазором, вакуумный МД, МД с продувочным газом, МД с пермеатным зазором и МД прямого контакта (DCMD). Несмотря на некоторые ограничения, наиболее изученным типом является метод прямого контакта из-за его простоты и доступности [3,9–14]. Данный метод может успешно применяться для очистки воды от солей [15–19], тяжелых металлов [20–22], красителей [23,24], радиоактивных отходов [25–28], растворов кислот [29], мочевины [30], в очистке сточных вод в горнодобывающих предприятиях [31,32].

Мембранная дистилляция — это процесс, основанный на тепловом воздействии, в котором мембрана служит барьером для проникновения жидкости, но является средой для переноса пара. Таким образом, мембраны, используемые в МД, должны быть гидрофобными, чтобы предотвратить утечку жидкости [33], а эффективность процесса МД во многом зависит от характеристик используемой мембраны. В МД обычно используют коммерчески доступные полуволокнистые и плоские полимерные мембраны на основе поли(тетрафторэтилена), поли(винилиденфторида) и полипропилена [34–38]. Однако смачивание, засорение и высокая потребность в тепловой энергии таких мембран являются основными недостатками для успешного применения в МД [8,39,40]. Для преодоления этих недостатков можно использовать другие типы мембран [11, 41–45], например, неволокнистые, многослойные, композитные мембраны, трековые мембраны и методы модификации, такие как плазменная, термическая, лазерная обработка, послойная обработка, сшивание, покрытие и прививочная полимеризация гидрофобных соединений [46–50]. Метод модификации мембран с использованием наночастиц кремнезема также рекомендован как метод получения супергидрофобных или омнифобных мембран. Однако на сегодняшний день имеется лишь несколько работ, посвященных использованию модифицированных плоских мембран в МД [51–53]. Разработка метода иммобилизации гидрофобных наночастиц кремния для получения мембран, пригодных для МД, является актуальной задачей.

В данной статье мы рассматриваем ковалентное присоединение наночастиц диоксида кремния, несущих связь $\text{C}=\text{C}$ на своей поверхности, путем термоиндуцированной прививки на предварительно модифицированные трековые мембраны (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с азобис(2-амидинопропан) дигидрохлоридом (АВАР) и последующую модификацию с фторсодержащим силаном. Трековые мембраны имеют правильную геометрию пор с возможностью регулирования их количества на единицу площади и распределение пор по размерам при малой толщине и низкой извилистости. Их уникальные свойства могут привести к повышению селективности и эффективности процесса МД и сделать их пригодными для потенциального применения в МД [27,28,54]. Исследования по иммобилизации наночастиц кремния на трековые мембраны для использования в МД, что способствовало бы уменьшению загрязнения и смачивания мембран, пока не разработаны.

2. Материалы и методы

2.1 Реактивы

Триэтоксивинилсилан (ТЭВС), 2,2'-азобис(2-метилпропион-амидин) гидрохлорид (АВАР), N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид (EDC), пентафторфенол (PFP), 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордецилтриэтоксисилан (ПФДТС), изопропанол были использованы производства Sigma Aldrich. Все другие химические вещества и растворители, такие как оксидол, хлорид натрия, лаурилсульфат натрия, водный раствор аммиака, этанол, уксусная кислота, гидроксид натрия и метанол имели чистоту ч.д.а. Реагенты перед использованием очищали перекристаллизацией, перегонкой или колоночной хроматографией. Во всех экспериментах использовалась деионизированная вода (18,2 МОм), полученная от деионизатора Аквилон D301.

2.2 Синтез наночастиц кремния

Синтез наночастиц кремния со связями C=C основан на золь-гель методе, описанном в [55]. Для уменьшения среднего размера наночастиц было исследовано добавление поверхностно-активных веществ. 0,0005 М - 0,006 М лаурилсульфата натрия растворяли в 30 мл деионизированной воды. Затем по каплям добавляли 3 мл триэтоксивинилсилана при интенсивном магнитном перемешивании в течение 1 часа. После этого с помощью капельной воронки по каплям добавляли 3 мл гидроксида аммония (25%), продолжая интенсивное магнитное перемешивание. Полученный раствор может быть прозрачным или мутным в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества при щелочном pH. Если полученный раствор прозрачен, добавляли уксусную кислоту для доведения pH до нейтрального, что приводит к осаждению наночастиц кремния на поверхность, модифицированными виниловыми группами. Частицы отделяли от смеси центрифугированием (6000 об/мин), несколько раз промывали водой. Затем НЧ диспергировали в этаноле. Полученный раствор наночастиц кремния в этаноле впоследствии использовали для модификации ПЭТФ ТМ.

2.3 Получение трековых мембран и их модификация наночастицами кремния

Трековые мембраны получали облучением пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (толщиной 12 мкм) ионами Кг на ускорителе ДЦ-60 (Нур-Султан, Казахстан) с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом ионов $1 \cdot 10^8$ ион/см². Затем образцы фотосенсибилизировали по 30 мин с каждой стороны и химически вытравливали в 2,2 М растворе NaOH при 85 °С в течение определенных периодов времени для получения мембран с размерами пор 247, 300, 350 и 410 нм. Химическое травление также приводило к гидролизу сложноэфирных групп ПЭТФ с разрывом основной цепи полимера и образованием групп -COOH и -OH на концах цепи [56,57]. Модификацию ПЭТФ ТМ проводили по схеме, представленной на рис. 1.

На первом этапе 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)гидрохлорид (АВАР) ковалентно связывали с COOH-концевыми группами ПЭТФ [58]. Трековые мембраны на основе ПЭТФ выдерживали в спиртовом растворе 0,2 М пентафторфенола (PFP) и 0,1 М N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимида (EDC) в течение 2,5 часов. Затем мембраны выдерживали в течение 20 ч в 20%-ном водно-спиртовом растворе (50% об.) АВАР, последовательно промывали в тетрагидрофуране, сушили аргонном и сразу использовали для дальнейшей прививки наночастиц кремния (были получены ПЭТФ ТМ-АВАР).

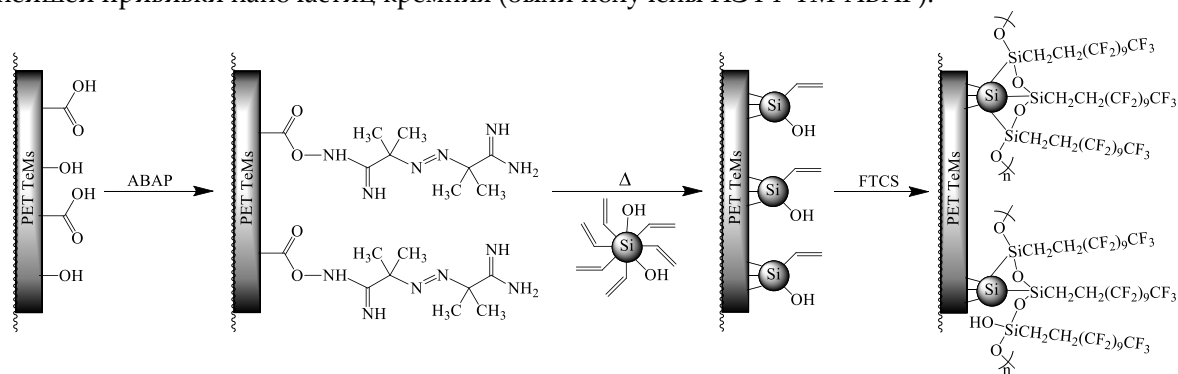


Рисунок 1. Схема модификации ПЭТФ трековых мембран

На втором этапе, раствор приготовленных НЧ Si в этаноле пропускали через мембраны с обеих сторон с помощью вакуумного насоса для заполнения каналов наночастицами кремния. Мембраны с НЧ Si погружали в раствор 0,2% АВАР в этаноле. Раствор продували аргонном и выдерживали при 75°С в течение 3 ч для инициации прививки НЧ Si на поверхность ПЭТФ ТМ. После реакции мембраны промывали этанолом для удаления непривитых НЧ и сушили (получены ПЭТФ ТМ-Si).

На третьем этапе подготовленные мембраны модифицировали 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриэтоксисиланом (ПФДТС). ПФДТС в диапазоне концентраций от 1 до 20 мМ смешивали в о-ксилоле, мембраны выдерживали в этом растворе от 1 до 24 ч. После реакции мембраны промывали в чистом о-ксилоле для очистки поверхности от непрореагировавших ПФДТС (получены ПЭТФ ТМ-Si-F).

2.4 Методы характеристики

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Agilent Cary 600 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне сканирования от 400 до 4000 см⁻¹ и разрешении 0,24 см⁻¹ для оценки химических изменений на каждой стадии модификации мембраны. РФЭС регистрировали на спектрометре Thermo Scientific K-Alpha (Уральский центр коллективного пользования «Современные нанотехнологии», Екатеринбург, Россия) при давлении в аналитической камере 2·10⁻⁶ Па и ниже. Обработку данных проводили в программе Advantage. Морфологию и размер пор мембран характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-7500F. Размер пор мембран оценивали по измерению газопроницаемости при давлении 20 кПа [59]. Гидрофобность мембран характеризовалась измерениями контактного угла смачивания (КУС) и критического давления проникновения (LEP).

КУС измеряли из пяти различных положений образца с использованием цифрового микроскопа с увеличением 1000х методом статической капли воды. LEP определяли согласно рекомендациям, описанным в [60–62]. Образец диаметром 1,25 см был зажат внутри герметичной камеры и постепенно увеличивали давление. Для оценки LEP использовали пипетку с диаметром капилляра 0,7 мм.

2.5 Мембранная дистилляция

Мембранная дистилляция использовалась для определения производительности гидрофобизированных ПЭТФ ТМ и степени очистки соли. Схема представлена на рис. 2. Эта система состоит из четырех термопар типа Т (Т1, Т2, Т3, Т4). Мембрану помещали в ячейку для процесса МД, скорость потока на стороне пермеата и концентрата контролировали и поддерживали постоянной на уровне 227±3 мл/мин и 453±3 мл/мин соответственно с помощью перистальтических насосов Easy load Cole-Parmer Masterflex L/s 77200-62. Разность температур сохранялась на уровне 70°C. Производительность пермеата измеряли путем взвешивания массы жидкости, собранной на стороне пермеата через фиксированные интервалы времени (30 с) на весах (±0,01 г). В качестве концентрата был выбран раствор NaCl с концентрации 30 г/л, так как это средняя соленость морской воды. Эффективность степени очистки соли оценивали кондуктометрически с использованием кондуктометра Hanna Instruments HI2030-01.

Производительность оценивалась по формуле:

$$J = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (2)$$

где J – производительность (г/м²ч), Δm – масса воды, полученная на пермеате (г) в единицу времени Δt (ч) и эффективной площади мембраны A (м²).

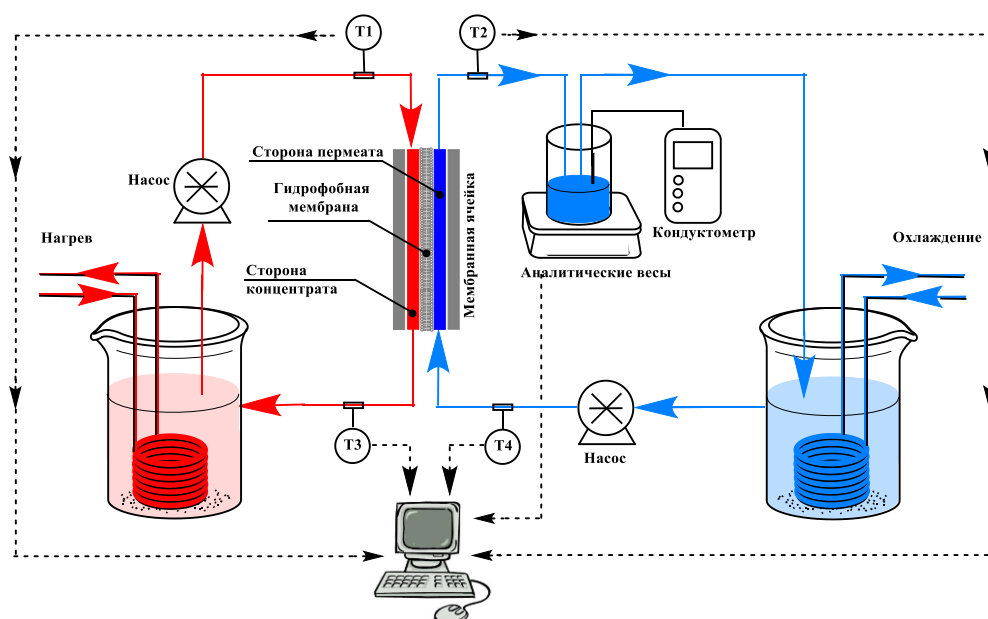


Рисунок 2. Схема мембранной дистилляции

3. Результаты и обсуждения

3.1 Синтез наночастиц кремния

Первоначально винилкремниевые наночастицы (НЧ Si) были синтезированы золь-гель методом в различных условиях (температура 40 и 60°, концентрация NH_4OH от 25 до 5%). СЭМ анализ использовали для контроля среднего размера НЧ. Перед СЭМ анализом НЧ кремния иммобилизовали на поверхности трековых мембран путем фильтрации коллоидных растворов. Результаты представлены на рис. 3. Данные о среднем размере НЧ, полученные из СЭМ изображений, собраны в таблице 1.

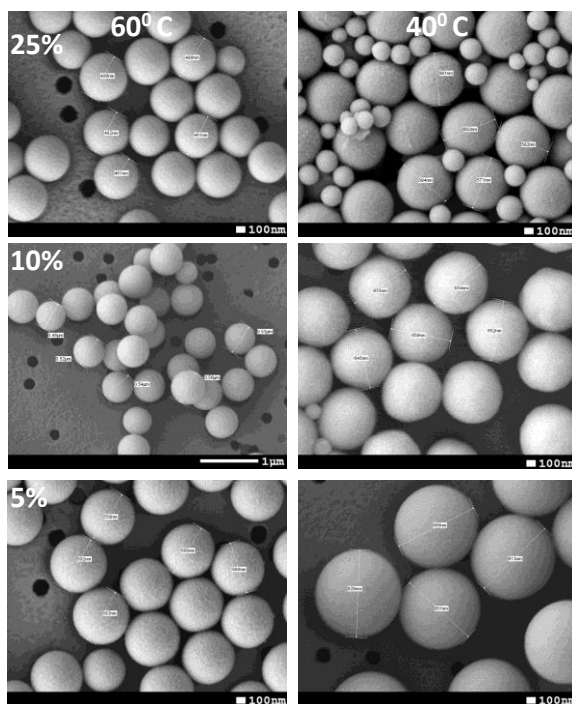


Рисунок 3. СЭМ изображения наночастиц кремния Si, синтезированных при разных температурах и концентрациях NH_4OH (без ПАВ)

Таблица 1. Средний размер наночастиц кремния, полученных в разных условиях (без ПАВ)

Концентрация NH_4OH , %	Температура, °	Средний размер наночастиц кремния, нм	КУС, °
-	-	-	49±5*
25	60	450±9	117±6
10	60	524±8	118±6
5	60	547±7	120±5
25	40	577±50	120±5
10	40	600±43	121±6
5	40	900±42	121±6

* - исходный ПЭТФ ТМ

Видно, что средний размер НЧ велик по сравнению с размером пор мембран. Снижение концентрации аммиака и температуры приводит к увеличению размера НЧ. Кроме того, наблюдается увеличение размера и распределения НЧ при 40°C по сравнению с 60°C. Изменения температуры или концентрации аммиака не приводили к значительному уменьшению размера частиц, сравнимого с размерами пор мембран. Тем не менее, судя по значениям КУС, ПЭТФ ТМ с НЧ Si обладает высокими гидрофобными свойствами, и изменение условий реакции практически не влияет на КУС. Однако такие крупные НЧ легко вымываются с гладкой поверхности ПЭТФ ТМ при мембранной дистилляции прямого контакта (через 2 ч обработки мембран в воде при 70°C практически все НЧ вымываются). Поэтому для уменьшения размера НЧ использовали поверхностно-активное вещество. На рис. 4 представлены СЭМ-изображения полученных НЧ с добавлением в реакцию лаурилсульфата натрия (0,0005 М, 0,0008 М, 0,0015 М, 0,002 М, 0,003 М и 0,006 М).

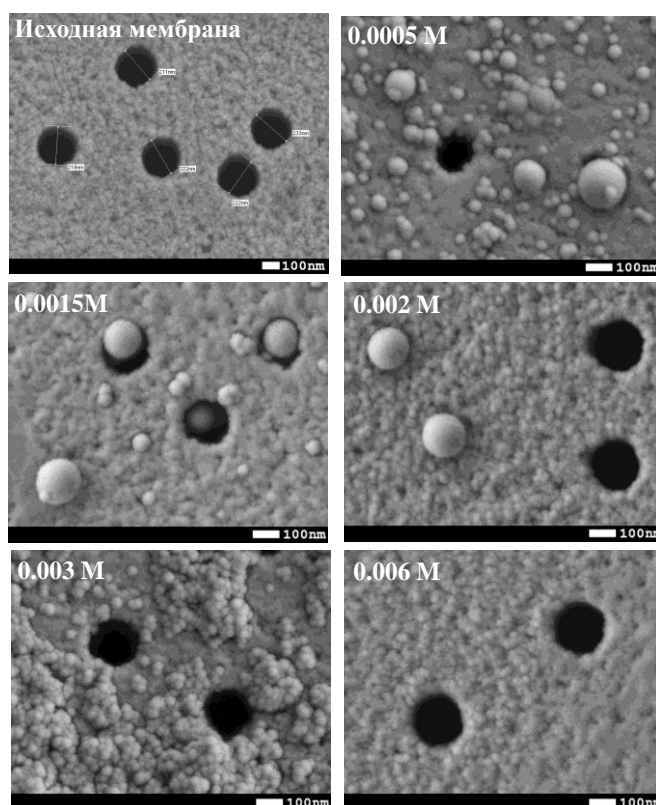


Рисунок 4. СЭМ изображения исходной ПЭТФ ТМ и модифицированной наночастицами кремния ПЭТФ-Si при различной концентрации поверхностно-активного вещества

Микрофотографии СЭМ показывают, что чем выше концентрация поверхностно-активных веществ, тем меньше размер наночастиц. В то же время при концентрации ПАВ 0,0005 М, 0,0008 М, 0,0015 М и 0,002 М можно отметить образование крупных частиц наряду с мелкими, таким образом, наблюдается большая дисперсия НЧ по размерам. При концентрации 0,003 М средний размер НЧ составляет 40 ± 4 нм, увеличение концентрации ПАВ до 0,006 М приводит к образованию НЧ со средним размером 23 ± 3 нм. Видно, что при этой концентрации морфология поверхности мембран изменилась незначительно. В таблице 2 показано, что краевой угол смачивания ПЭТФ ТМ зависит от концентрации поверхностно-активного вещества. С увеличением концентрации ПАВ происходило снижение КУС. Это может быть связано с менее шероховатой морфологией поверхности полученной мембраны. Также снижение КУС может быть связано с тем, что ПАВ остается на поверхности НЧ. Однако, как видно из ИК спектров и результатов РФЭС (рис. 8, 9), пики, относящиеся к лаурилсульфату натрия, обнаружены не были. Таким образом, 0,003 М ПАВ оказалась оптимальной концентрацией с учетом размера НЧ и значения КУС для получения ПЭТФ ТМ. Полученные таким образом наночастицы в дальнейшем использовали для прикрепления их на ПЭТФ ТМ.

Таблица 2. КУС ПЭТФ ТМ модифицированный наночастицами кремния, полученный при различной концентрации ПАВ

Концентрация ПАВ, М	КУС, °
0.0005	117 \pm 6
0.0008	114 \pm 6
0.0015	109 \pm 4
0.002	98 \pm 5
0.003	98 \pm 5
0.006	71 \pm 5

* КУС исходной ПЭТФ ТМ - 49 \pm 5

3.2 Получение гидрофобных мембран

Гидрофобизацию ПЭТФ ТМ проводили по схеме, представленной на рисунке 1. Сначала, на поверхность наносили термоинициатор АВАР путем реакции с концевыми карбоксильными группами ПЭТФ ТМ [58]. Затем через поры мембраны прокачивали этанольный раствор синтезированных наночастиц кремния (40 нм). Винил-кремниевые наночастицы были привиты к ПЭТФ ТМ в результате реакции виниловых групп кремниевых НЧ через радикальные центры, образующиеся при термическом разложении АВАР на поверхности ПЭТФ. Ковалентное связывание винил-кремниевых наночастиц на поверхности ПЭТФ ТМ предотвратит вымывание НЧ в процессе эксплуатации. Для повышения гидрофобных свойств приготовленных мембран дополнительно вымачивали их в растворе ПФДТС методом гидролиза. Изучено влияние концентрации ПФДТС и времени реакции на значения краевого угла смачивания. Результаты представлены на рисунке 5. Оптимальными условиями для достижения наибольшего значения КУС являются 20 мМ ПФДТС в течении 24 часа.

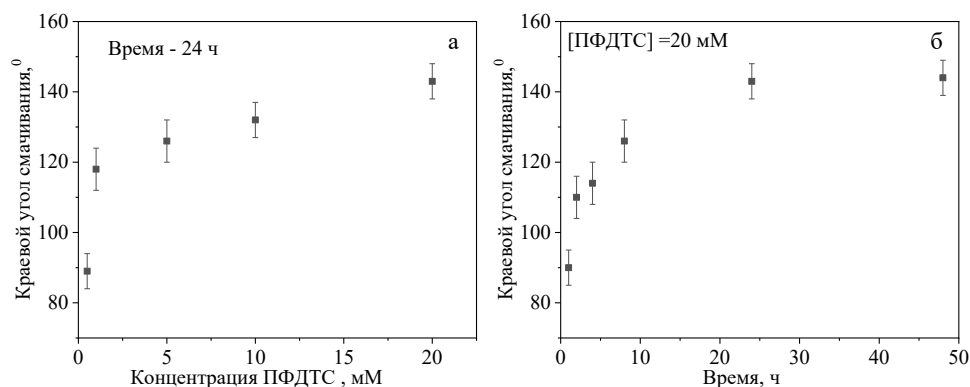


Рисунок 5. Краевой угол смачивания ПЭТФ ТМ – ПФДТС при различной концентрации ПФДТС и времени реакции (общий размер пор исходной мембраны 247 нм)

Каждая стадия химической модификации контролировалась методами газопроницаемости, значениями краевого угла смачивания, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. В ходе эксперимента были гидрофобизированы мембраны с различными диаметрами пор: 247, 300, 350 и 410 нм. Значения КУС, LEP, изменений диаметра пор и других параметров приведены в таблице 3. Результаты измерений КУС из 3 разных положений для каждого образца ПЭТФ ТМ представлены на рисунке 6.

Увеличение степени прививки привело к увеличению КУС с 49° для исходной ПЭТФ ТМ до 143° для модифицированных ПЭТФ-Si-F. Контактный угол зависит как от химической природы, так и от шероховатости поверхности [63,64]. Метод, примененный в данной работе, позволяет изменять оба параметра.

Анализ ранее опубликованных работ по использованию НЧ кремния для гидрофобизации мембран показывает нам, что КУС ПВДФ мембран можно увеличить до 150-160° [51,52] и до 150° для полилактида [65].

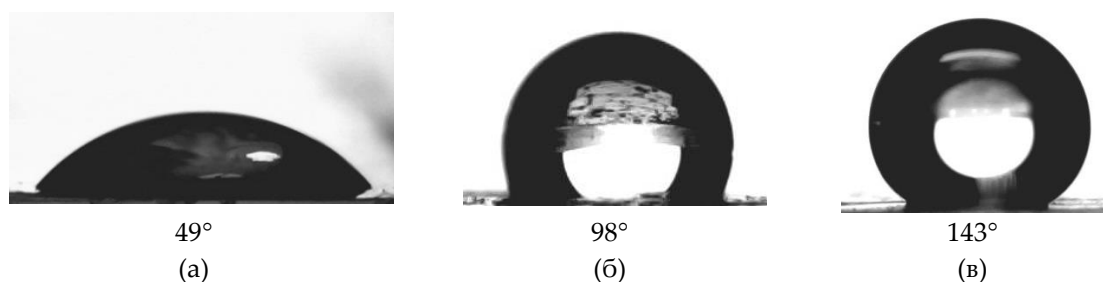


Рисунок 6. Краевой угол смачивания исходной ПЭТФ ТМ (а), ПЭТФ ТМ – Si (б), ПЭТФ ТМ-ПФДТС (в)

Таблица 3. Значения краевого угла смачивания и размеров пор для кремниевых и кремнийфторированных ПЭТФ-Si и ПЭТФ-ПФДТС на различных стадиях модификации

Образец	Краевой угол смачивания, °	Диаметр пор, нм	LEP _{эксп} , бар	LEP _{модель} GP-CFD, бар
Исходная ПЭТФ ТМ	49±5	247±5	-	-
ПЭТФ ТМ – АВАР	54±6	247±4	-	-
ПЭТФ ТМ-Si	98±5	167±6	3.2	3.4
ПЭТФ ТМ-ПФДТС	143±6	152±6	>4.3	9.7
ПЭТФ ТМ-ПФДТС *	135±6	201±5	>4.3	6.4
ПЭТФ ТМ-ПФДТС **	132±5	263±5	4.1	4.3
ПЭТФ ТМ-ПФДТС ***	125±5	315±6	3.5	3.4

ПЭТФ ТМ с исходными диаметрами пор 300 нм*, 350 нм** и 410 нм***

LEP оценивали экспериментально и с использованием модели комбинации вычислительной гидродинамики и генетического программирования (CFD-GP), разработанной Чамани [62]. Была обнаружена хорошая корреляция между экспериментальными данными и моделью CFD-GP. Экспериментальная установка, используемая для экспериментального анализа LEP, не позволяет повысить давление более чем на 4,3 бар, поэтому для некоторых образцов экспериментальные LEP превышали максимальное значение давления. По данным КУС и LEP все мембраны с различным диаметром пор можно использовать в МД в связи с рекомендациями [33]. Также следует отметить, что при плотности пор $1 \cdot 10^8$ пор/см² мембраны с диаметром пор более 400 нм приводят к перекрытию пор и снижению прочности [66]. Поэтому нельзя было использовать мембраны с большим диаметром пор.

Стабильность гидрофобизированного слоя исследовали, выдерживая модифицированные мембраны в воде при температуре 75 °С, что сравнимо с условиями процесса мембранной дистилляции. Были выявлены незначительные изменения КУС (рис. 7) и отсутствие изменений LEP.

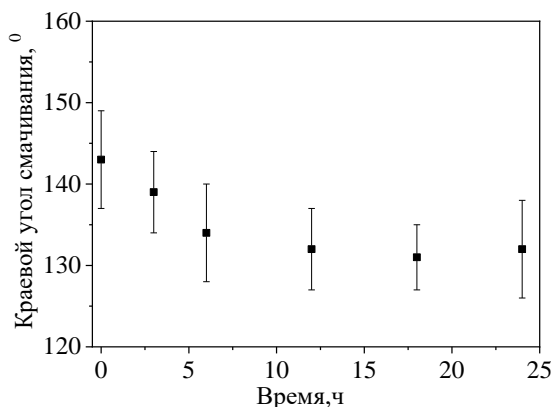


Рисунок 7. Изменения краевого угла смачивания ПЭТФ ТМ-ПФДТС после выдерживания в воде при 75°C

Изменения химической структуры при модификации контролировали с помощью ИК спектроскопии с использованием НПВО приставки. Основные полосы поглощения для исходных ПЭТФ ТМ (рис. 8) определяются при 2970 см⁻¹ (бензольное кольцо С-Н), 2912 см⁻¹ (алифатический С-Н), 1713 см⁻¹ (группа С=О), 1615, 1470, 1430, 1409 см⁻¹ (ароматические колебания углеродного скелета), 1340 см⁻¹ (О-СН), валентные колебания связей С(О)-О эфирных групп (1238 см⁻¹), 1096 см⁻¹ (С-О), 1017 см⁻¹ (С-С-С) и 970 см⁻¹ (О-СН₂) [45,67]. После модификации с помощью АВАР в ИК спектрах не наблюдалось значительных изменений. После иммобилизации наночастиц кремния на ПЭТФ ТМ появились новые пики при 1080 и 1132 см⁻¹ (валентные колебания Si-O-Si) и 1602 см⁻¹ (валентные колебания С=С) [68]. При прививке НЧ Si на поверхность пик при 1602 см⁻¹ уменьшился, что видно из рис. 7б.

Это указывает на реакцию связей С=С по мере протекания прививочной полимеризации. Для количественной оценки значения индексов соотношения полос I_{1602}/I_{1410} рассчитывали на основе интенсивности соответствующих пиков (I). Индекс отношения полос I_{1602}/I_{1410} для ПЭТФ ТМ-Si составляет 2,88, тогда как для образцов с привитым ПЭТФ ТМ-Si составляет 1,43.

Успешная модификация поверхности с помощью ПФДТС была подтверждена появлением пиков при 1150 и 1204 см⁻¹, приписываемых симметричному растяжению CF₂ и CF₃ [52].

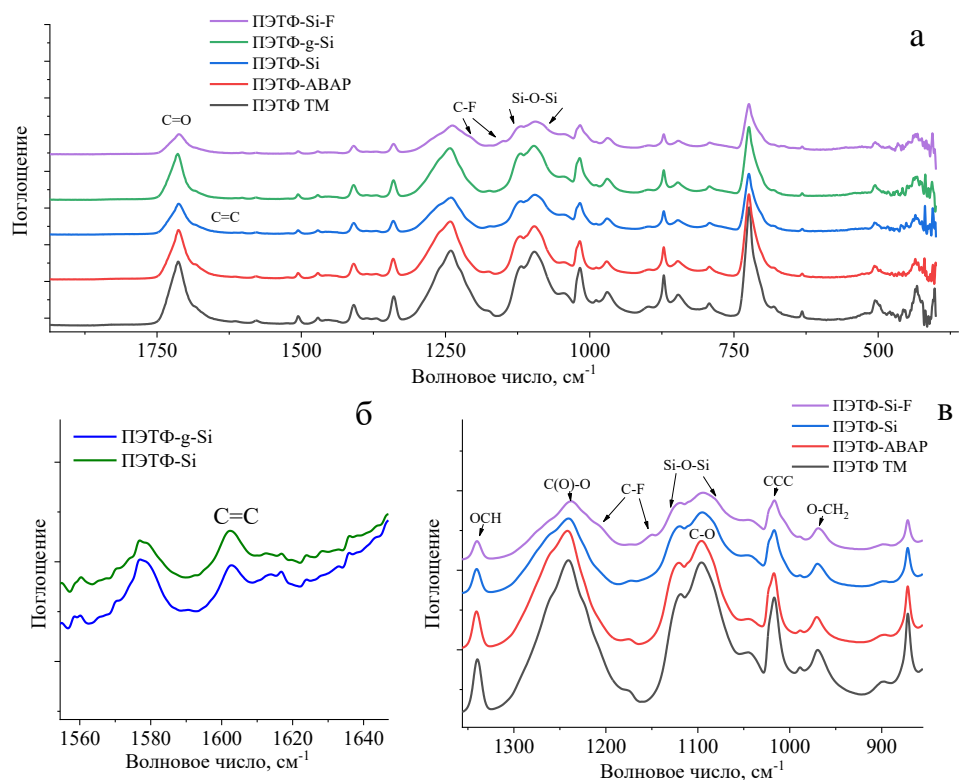


Рисунок 8. ИК-спектры ПЭТФ ТМ при различных стадиях модификации при диапазоне длин волн с 1800 до 400 см^{-1} (а) с 1560 до 1640 см^{-1} (б) и с 1350 до 940 см^{-1} (в)

Химическая структура поверхности и элементный анализ мембран также изучались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС может анализировать химический состав верхнего слоя (~10 нм) мембран. Элементный состав, полученный из обзорных РФЭС спектров ПЭТФ ТМ на каждой стадии модификации, представлен в таблице 4. Исходная ПЭТФ ТМ состоит из 72,5% С и 27,5% О, модификация АВАР привела к появлению азота в количестве 2,6%. Было обнаружено, что мембраны ПЭТФ-Si-F содержат 4,1% Si и 2,5% F. Типичные РФЭС спектры высокого разрешения представлены на рисунке 9. Спектры Si_{2p} высокого разрешения (рис. 9в) состоят из одного пика при 102,5 эВ, относящийся к Si-O-Si, и F_{1s} (рис. 9г) также состоит из одного пика, относящегося к C-F. Пики C_{1s} исходных ПЭТФ ТМ относятся к C-C/C-H при 284,6 эВ, C-O/C-OH при 286,5 эВ и C=O при 288,7 эВ [69–71]. Покрытие ПФДТС привело к появлению двух дополнительных пиков при 291,4 эВ и 293,9 эВ, соответствующих CF_2 (1,6%) и CF_3 (0,3%) соответственно. Соотношение интенсивностей пиков CF_2 и CF_3 в РФЭС-спектрах близко к атомному соотношению, изображенному в молекуле ПФДТС. Результаты спектров согласуются с ранее опубликованными работами, касающимися силиановых и фторсодержащих силиановых покрытий различных материалов [72,73].

Таблица 4. Элементный состав поверхности ПЭТФ ТМ

Образец	Атомная концентрация, %					Высокое разрешение доли C_{1s} , %				
	%									
	C	O	N	Si	F	C-C/C-H	Si-O-C/C-O-C	C=O	C-F ₂	C-F ₃
Исходная ПЭТФ ТМ	72.5	27.5	-	-	-	66.1	19.8	14.1	-	-
ПЭТФ ТМ-АВАР	75.1	22.3	2.6	-	-	66.8	19.4	13.8	-	-
ПЭТФ ТМ-Si	63.9	27.9	0.8	4.1	-	67.1	18.9	14	-	-
ПЭТФ ТМ-Si-F	63.9	27.9	-	5.7	2.5	64.6	19.0	13.5	1.6	0.3

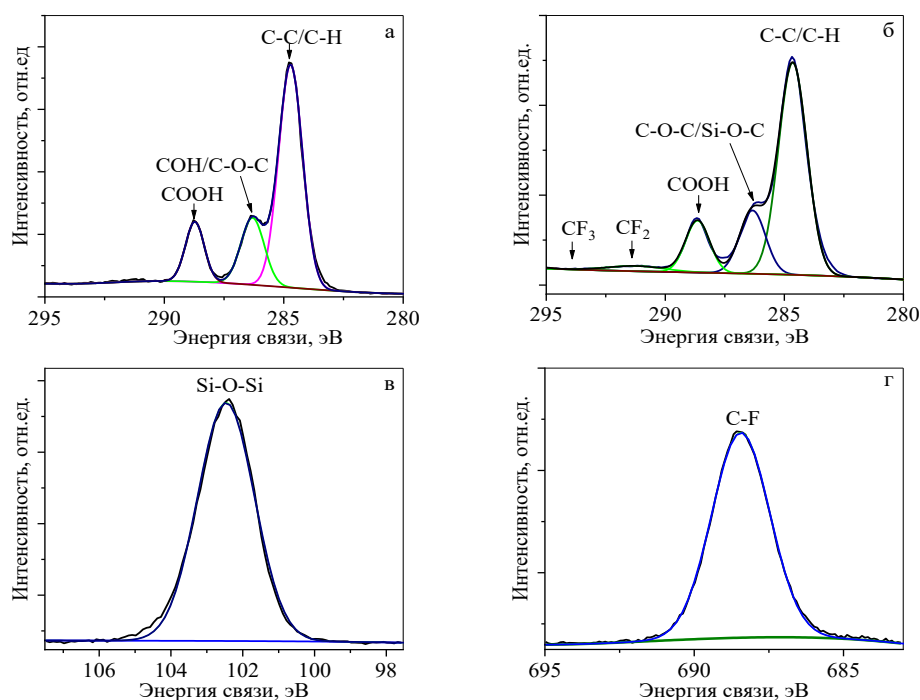


Рисунок 9. РФЭС спектры высокого разрешения C1s (а,б), Si2p (в) и F1s(г); исходной ПЭТФ ТМ (а) и модифицированной ПЭТФ-Si-F (б,в,г)

3.3 Мембранная дистилляция

Мембранную дистилляцию с использованием гидрофобных ПЭТФ ТМ, приготовленных в оптимальных условиях, с различными размерами пор 201, 263 и 315 нм проводили в режиме прямого контакта. На рис. 10а показано влияние диаметра пор на производительность воды.

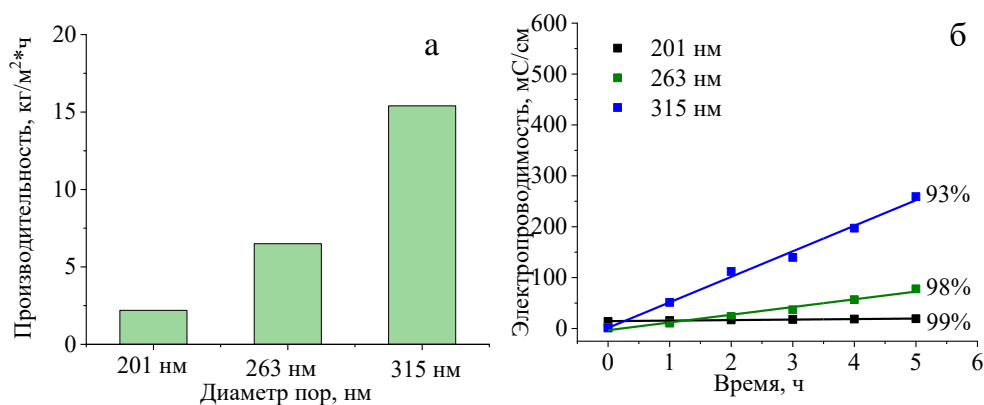


Рисунок 10. Изменение производительности (а) и электропроводности (б) в процессе МД с использованием гидрофобизированных ПЭТФ-Si-F с различными диаметрами пор (концентрация NaCl – 30 г/л, температура 70°C)

Средняя производительность для мембран с эффективным диаметром пор (по газопроницаемости) 210 нм составляет 2,2 кг/м²ч, 263 нм - 6,5 кг/м²ч и 315 нм - 15,4 кг/м²ч. Увеличение производительности напрямую связано с увеличением пористости мембраны. Степень очистки соли оценивали путем измерения электропроводности [45] со стороны пермеата (рис. 10б). Известно, что проводимость чувствительна к малейшему изменению концентрации соли [74,75]. Мы наблюдали небольшое увеличение проводимости со временем

для мембран с диаметром пор 201 и 263 нм и более интенсивное увеличение для мембран с диаметром пор 315 нм. Установлено, что степень очистки соли составляет 99%, 98% и 93% для гидрофобизированной мембраны с диаметром пор 201, 263 и 315 нм соответственно.

На рис. 11а представлены СЭМ изображения высушенных мембран ПЭТФ ТМ-Si-F после мембранной дистилляции без промывки. На поверхности мембран присутствует большое количество загрязнений. После промывки в теплой воде в течение 8 ч большая часть загрязнений смылась; однако наночастицы кремния сохранялись на поверхности мембраны. Краевой угол смачивания мембран незначительно изменилась от $132^{\circ} \pm 5$ до $127^{\circ} \pm 6$.

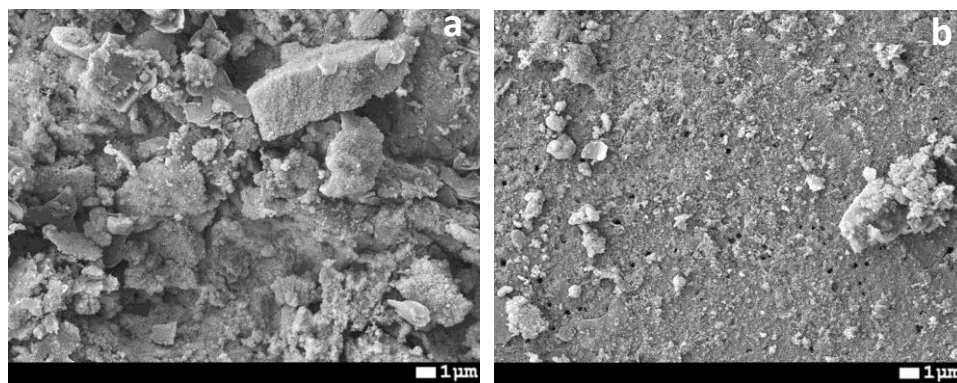


Рисунок 11. Микрофотографии СЭМ поверхности ПЭТФ-Si-F после МД (а) и после промывки (б)

Результаты показывают возможность использования НЧ кремния для гидрофобизации ПЭТФ ТМ и применения их в очистке воды методом мембранной дистилляции. По сравнению с ранее полученными результатами по гидрофобизации ПЭТФ ТМ [11,45,54] предлагаемый метод позволяет достичь более высокой проницаемости при соответствующей степени защиты от солей.

4. Заключение

В данном исследовании показано, что применение метода иммобилизации гидрофобных наночастиц кремния на поверхность ПЭТФ ТМ позволяет существенно изменить их гидрофобные свойства. КУС увеличилась с 49 до 143° для мембран с диаметром пор 152 нм, до 135° , 132° и 125° для мембран с диаметром 201, 263 и 315 нм соответственно. Были гидрофобизированы мембраны с большим начальным диаметром пор (410 нм), что позволило увеличить значение LEP до 3,5 бар. СЭМ-анализ показал изменения морфологии поверхности после модификации, РФЭС и ИК спектроскопия подтвердили успешность модификации мембран. Испытание мембран в мембранной дистилляции показало максимальную производительность $15,4 \text{ кг/м}^2\text{ч}$ при степени очистки 93%, $6,5 \text{ кг/м}^2\text{ч}$ при 98% и $2,2 \text{ кг/м}^2\text{ч}$ при 99%. Результаты показали высокий потенциал возможности использования полученных мембран в мембранной дистилляции.

Вклад авторов: «Концептуализация, И.В.К. и М.В.З.; методология, А.Б.Е.; проверка, Е.Г.Г.; формальный анализ, И.В.К.; исследование, А.К.; написание – черновой вариант, И.В.К.; написание-обзор и редактирование, М.В.З. и О.Г.; надзор, О.Г. и М.В.З.; администрация проекта, М.В.З.; привлечение финансирования, М.В.З.

Финансирование: Исследование «Получение трековых мембран с заданными свойствами для мембранной дистилляции и прямого осмоса» (грант № AP05132110) выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Конфликт интересов: «Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов».

Список литературы

1. FAO *Coping with water scarcity An action framework for agriculture and food security*; 2012;
2. Water scarcity Available online: <https://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>.
3. González, D.; Amigo, J.; Suárez, F. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80*, 238–259.
4. Hamzah, N.; Leo, C.P. Fouling prevention in the membrane distillation of phenolic-rich solution using superhydrophobic PVDF membrane incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *167*, 79–87.
5. Hubadillah, S.K.; Tai, Z.S.; Othman, M.H.D.; Harun, Z.; Jamalludin, M.R.; Rahman, M.A.; Jaafar, J.; Ismail, A.F. Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: A mini review on preparation, characterization, and applications. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *217*, 71–84.
6. Siyal, M.I.; Lee, C.K.; Park, C.; Khan, A.A.; Kim, J.O. A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. *J. Environ. Manage.* **2019**, *243*, 45–66.
7. Foureaux, A.F.S.; Moreira, V.R.; Lebron, Y.A.R.; Santos, L.V.S.; Amaral, M.C.S. Direct contact membrane distillation as an alternative to the conventional methods for value-added compounds recovery from acidic effluents: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 116251.
8. Naidu, G.; Tijing, L.; Johir, M.A.H.; Shon, H.; Vigneswaran, S. Hybrid membrane distillation: Resource, nutrient and energy recovery. *J. Memb. Sci.* **2020**, *599*, 117832.
9. Ashoor, B.B.; Mansour, S.; Giwa, A.; Dufour, V.; Hasan, S.W. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. *Desalination* **2016**, *398*, 222–246.
10. Cassard, H.M.; Park, H.G. How to select the optimal membrane distillation system for industrial applications. *J. Memb. Sci.* **2018**, *565*, 402–410.
11. Korolkov, I. V.; Yeszhanov, A.B.; Gorin, Y.G.; Zdorovets, M. V Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 1–7.
12. Song, L.; Li, B.; Sirkar, K.K.; Gilron, J.L. Direct Contact Membrane Distillation-Based Desalination: Novel Membranes, Devices, Larger-Scale Studies, and a Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2307–2323.
13. Subramanian, N.; Qamar, A.; Alsaadi, A.; Gallo, A.; Ridwan, M.G.; Lee, J.-G.; Pillai, S.; Arunachalam, S.; Anjum, D.; Sharipov, F.; et al. Evaluating the potential of superhydrophobic nanoporous alumina membranes for direct contact membrane distillation. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *533*, 723–732.
14. Shirazi, M.M.A.; Kargari, A.; Tabatabaei, M. Evaluation of commercial PTFE membranes in desalination by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2014**, *76*, 16–25.
15. Zuo, J.; Bonyadi, S.; Chung, T.S. Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **2016**, *497*, 239–247.
16. McGaughey, A.L.; Gustafson, R.D.; Childress, A.E. Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **2017**, *543*, 143–150.
17. Banat, F.A.; Simandl, J. Desalination by Membrane Distillation: A Parametric Study. *Sep. Sci. Technol.* **1998**, *33*, 201–226.
18. Larbot, A.; Gazagnes, L.; Krajewski, S.; Bukowska, M.; Wojciech Kujawski Water desalination using ceramic membrane distillation. *Desalination* **2004**, *168*, 367–372.
19. Alklaibi, A.M.; Lior, N. Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination* **2005**, *171*, 111–131.

20. Jia, F.; Yin, Y.; Wang, J. Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Prog. Nucl. Energy* **2018**, *103*, 20–27.
21. Jia, F.; Li, J.; Wang, J.; Sun, Y. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy* **2017**, *103*, 363–368.
22. Lou, X.Y.; Ji, Z.G.; Xu, Z.; Bai, A.P.; Resina-Gallego, M. Separation and recycling of concentrated heavy metal wastewater by tube membrane distillation integrated with crystallization. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10*.
23. Criscuoli, A.; Zhong, J.; Figoli, A.; Carnevale, M.C.; Huang, R.; Drioli, E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. *Water Res.* **2008**, *42*, 5031–5037.
24. Khumalo, N.P.; Nthunya, L.N.; De Canck, E.; Dereese, S.; Verliefde, A.R.; Kuvarega, A.T.; Mamba, B.B.; Mhlanga, S.D.; Dlamini, D.S. Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/PTFE membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *211*, 578–586.
25. Zakrzewska-Trznadel, G. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste. *Desalination* **2013**, *321*, 119–130.
26. Rana, D.; Matsuura, T.; Kassim, M.A.; Ismail, A.F. Radioactive decontamination of water by membrane processes - A review. *Desalination* **2013**, *321*, 77–92.
27. Korolkov, I. V.; Yeszhanov, A.B.; Zdorovets, M. V.; Gorin, Y.G.; Güven, O.; Dosmagambetova, S.S.; Khlebnikov, N.A.; Serkov, K. V.; Krasnopyorova, M. V.; Milts, O.S.; et al. Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *227*, 115694.
28. Zdorovets, M.V.; Yeszhanov, A.B.; Korolkov, I.V.; Güven, O.; Dosmagambetova, S.S.; Shlimas, D.I.; Zhatkanbayeva, Z.K.; Zhidkov, I.S.; Kharkin, P.V.; Gluchshenko, V.N.; et al. Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membranes. *Prog. Nucl. Energy* **2020**, *118*, 103128.
29. Elkina, I.B.; Gilman, A.B.; Ugrozov, V. V.; Volkov, V. V. Separation of mineral acid solutions by membrane distillation and thermopervaporation through porous and nonporous membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8856–8863.
30. Criscuoli, A.; Capuano, A.; Andreucci, M.; Drioli, E. Low-temperature direct contact membrane distillation for the treatment of aqueous solutions containing urea. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10*, 1–12.
31. Reis, B.G.; Araújo, A.L.B.; Amaral, M.C.S.; Ferraz, H.C. Comparison of Nanofiltration and Direct Contact Membrane Distillation as an alternative for gold mining effluent reclamation. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2018**, *133*, 24–33.
32. Wijekoon, K.C.; Hai, F.I.; Kang, J.; Price, W.E.; Cath, T.Y.; Nghiem, L.D. Rejection and fate of trace organic compounds (TrOCs) during membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **2014**, *453*, 636–642.
33. Eykens, L.; De Sitter, K.; Dotremont, C.; Pinoy, L.; Van der Bruggen, B. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *182*, 36–51.
34. Wang, P.; Chung, T.-S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *J. Memb. Sci.* **2015**, *474*, 39–56.
35. Singh, D.; Sirkar, K.K. Performance of PVDF Flat Membranes and Hollow Fibers in Desalination by Direct Contact Membrane Distillation at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *187*, 264–273.
36. Zhao, D.; Zuo, J.; Lu, K.-J.; Chung, T.-S. Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation. *Desalination* **2017**, *413*, 119–126.
37. Zhang, Y.; Wang, X.; Cui, Z.; Drioli, E.; Wang, Z.; Zhao, S. Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation. *Desalination* **2017**, *415*, 58–66.

38. Varij Panwar, Cheong Lee, S.Y.K. Dynamic mechanical, electrical, and actuation properties of ionic polymer metal composites using PVDF/PVP/PSSA blend membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *135*, 928–937.
39. Khayet, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *164*, 56–88.
40. Naidu, G.; Jeong, S.; Vigneswaran, S.; Hwang, T.M.; Choi, Y.J.; Kim, S.H. A review on fouling of membrane distillation. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 10052–10076.
41. Khayet, M.S.; Matsuura, T. *Membrane distillation: principles and applications*; Elsevier, 2011; ISBN 9780444531261.
42. Wang, X.; Yu, J.; Sun, G.; Ding, B. Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation. *Mater. Today* **2016**, *19*, 403–414.
43. Hou, D.; Lin, D.; Ding, C.; Wang, D.; Wang, J. Fabrication and characterization of electrospun superhydrophobic PVDF-HFP/SiNPs hybrid membrane for membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *189*, 82–89.
44. Li, X.; García-Payo, M.C.; Khayet, M.; Wang, M.; Wang, X. Superhydrophobic polysulfone/polydimethylsiloxane electrospun nanofibrous membranes for water desalination by direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **2017**.
45. Korolkov, I. V.; Gorin, Y.G.; Yeszhanov, A.B.; Kozlovskiy, A.L.; Zdorovets, M. V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *205*, 55–63.
46. Cui, Z.; Drioli, E.; Lee, Y.M. Recent progress in fluoropolymers for membranes. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 164–198.
47. Barsbay, M.; Güven, O. Grafting in confined spaces: Functionalization of nanochannels of track-etched membranes. *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, *105*, 26–30.
48. Kong, Y.; Lin, X.; Wu, Y.; Chen, J.; Xu, J. Plasma polymerization of octafluorocyclobutane and hydrophobic microporous composite membranes for membrane distillation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 191–199.
49. Wu, Y.; Kong, Y.; Lin, X.; Liu, W.; Xu, J. Surface-modified hydrophilic membranes in membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **1992**, *72*, 189–196.
50. Elmarghany, M.R.; El-Shazly, A.H.; Rajabzadeh, S.; Salem, M.S.; Shouman, M.A.; Sabry, M.N.; Matsuyama, H.; Nady, N. Triple-layer nanocomposite membrane prepared by electrospinning based on modified PES with carbon nanotubes for membrane distillation applications. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10*, 1–19.
51. Xiao, Z.; Guo, H.; He, H.; Liu, Y.; Li, X.; Zhang, Y.; Yin, H.; Volkov, A. V.; He, T. Unprecedented scaling/fouling resistance of omniphobic polyvinylidene fluoride membrane with silica nanoparticle coated micropillars in direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **2020**, *599*, 117819.
52. Li, J.; Guo, S.; Xu, Z.; Li, J.; Pan, Z.; Du, Z.; Cheng, F. Preparation of omniphobic PVDF membranes with silica nanoparticles for treating coking wastewater using direct contact membrane distillation: Electrostatic adsorption vs. chemical bonding. *J. Memb. Sci.* **2019**, *574*, 349–357.
53. Hou, D.; Christie, K.S.S.; Wang, K.; Tang, M.; Wang, D.; Wang, J. Biomimetic superhydrophobic membrane for membrane distillation with robust wetting and fouling resistance. *J. Memb. Sci.* **2019**, 117708.
54. Gancarz, I.; Bryjak, M.; Kujawski, J.; Wolska, J.; Kujawa, J.; Kujawski, W. Plasma deposited fluorinated

- films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *151*, 233–242.
55. Effati, E.; Pourabbas, B. One-pot synthesis of sub-50nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles. *Powder Technol.* **2012**, *219*, 276–283.
 56. Golshaei, P.; Güven, O. Chemical modification of PET surface and subsequent graft copolymerization with poly(N-isopropylacrylamide). *React. Funct. Polym.* **2017**, *118*, 26–34.
 57. Korolkov, I. V.; Mashentseva, A.A.; Gueven, O.; Niyazova, D.T.; Barsbay, M.; Zdorovets, M. V The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *107*, 150–157.
 58. Roux, S.; Demoustier-Champagne, S. Surface-initiated polymerization from poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1347–1359.
 59. Mulder, M. Transport in Membranes. In *Basic Principles of Membrane Technology*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996; pp. 210–279.
 60. Ahmed, F.E.; Lalia, B.S.; Hashaiekh, R. Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.* **2017**, *535*, 89–93.
 61. García-Payo, M.C.; Izquierdo-Gil, M.A.; Fernández-Pineda, C. Wetting Study of Hydrophobic Membranes via Liquid Entry Pressure Measurements with Aqueous Alcohol Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 420–431.
 62. Chamani, H.; Yazgan-Birgi, P.; Matsuura, T.; Rana, D.; Hassan Ali, M.I.; Arafat, H.A.; Lan, C.Q. CFD-based genetic programming model for liquid entry pressure estimation of hydrophobic membranes. *Desalination* **2020**, *476*, 114231.
 63. Xu, J.; Li, M.; Zhao, Y.; Lu, Q. Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *302*, 136–140.
 64. Arkles, B. *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*; 2015; Vol. 1; ISBN 9788578110796.
 65. Rahman, I.A.; Padavettan, V. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*.
 66. Kutuzau, M.; Kozlovskiy, A.; Borgekov, D.; Kenzhina, I.; Zdorovets, M.; Chernik, A.; Alisienok, O.; Shumskaya, A.; Kaniukov, E. Optimization of PET Ion-Track Membranes Parameters. *Mater. Today Proc.* **2019**, *7*, 866–871.
 67. Donelli, I.; Freddi, G.; Nierstrasz, V.A.; Taddei, P. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1542–1550.
 68. Bae, G.Y.; Jang, J.; Jeong, Y.G.; Lyoo, W.S.; Min, B.G. Superhydrophobic PLA fabrics prepared by UV photo-grafting of hydrophobic silica particles possessing vinyl groups. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 584–587.
 69. Doren, A.; Genet, M.J.; Rouxhet, P.G. Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 337–341.
 70. Browne, M.M.; Lubarsky, G.V.; Davidson, M.R.; Bradley, R.H. Protein adsorption onto polystyrene surfaces studied by XPS and AFM. *Surf. Sci.* **2004**, *553*, 155–167.
 71. Nakayama, Y.; Takahagi, T.; Soeda, F.; Ishitani, A.; Kosugi, N.; Kuroda, H. A study of XPS O1s spectrum of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 1813–1821.
 72. Wang, H.; Zhou, H.; Gestos, A.; Fang, J.; Niu, H.; Ding, J.; Lin, T. Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly(3,4-

ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane. *Soft Matter* **2013**, 9, 277–282.

73. Lagutchev, A.S.; Song, K.J.; Huang, J.Y.; Yang, P.K.; Chuang, T.J. Self-assembly of alkylsiloxane monolayers on fused silica studied by XPS and sum frequency generation spectroscopy. *Chem. Phys.* **1998**, 226, 337–349.
74. Fleury, M.; Deschamps, H. Viscosity and Electrical Conductivity of Aqueous NaCl Solutions with Dissolved CO₂. *Energy Procedia* **2009**, 1, 3129–3133.
75. Tirado, M.; Grosse, C. Conductivity dependence of the polarization impedance spectra of platinum black electrodes in contact with aqueous NaCl electrolyte solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, 222, 293–299.

Перевод выполнен в ИП «Агентство переводов «STAR Translations»», ИИН 970127451459, действующем на основании Талона №KZ79TWQ01232561 от 16.10.2020 года, переводчиком Жеренкеновой Мадинай Ойратовной.
Республика Казахстан, город Нур-Султан.



Подпись: Жеренкенова Мадина Ойратовна

Республика Казахстан, город Астана, семнадцатое октября две тысячи двадцать второго года, я, Танкеева Салтанат Булатовна, нотариус города Астана, действующая на основании государственной лицензии №21022061 от 07.07.2021 года, выданной Министерством юстиции Республики Казахстан, свидетельствую подлинность подписи, сделанной переводчиком **гр.Жеренкеновой Мадинай Ойратовной, с английского языка на русский язык на тексте документа. Личность переводчика установлена, дееспособность и полномочия проверены.**



Зарегистрировано в реестре за №897
Взыскано, согласно ст.611 НК РК,
ст.30-1 Закона РК «О нотариате»,
Нотариус: Танкеева С.Б.

НОТАРИУС

Заряды не помещены, т.е. не вносятся в реестр.
Всего пронумеровано, прошито и скреплено
печатью на одном листе
карточка / листах



ES6506841221017210846130261D

Нотариаттық іс-әрекеттің бірегей нөмірі / Уникальный номер нотариального действия