

В.В. Коновалова, І.С. Колесник, А.Ф. Бурбан, С.М. Царик

МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛІДЕНФЛУОРИДНИХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИНКАМИ МАГНЕТИТУ

Національний університет «Києво-Могилянська академія»
вул. Сковороди, 2, Київ, 04070, Україна, E-mail: v.konvalova@ukma.edu.ua

Зважаючи на хімічну стійкість та інертність полімера, полівініліденфлуоридні мембрани широко використовуються у процесах концентрування, розділення та фракціонування речовин різної хімічної природи. Через гідрофобність поверхні дані мембрани найбільш схильні до забруднення, що суттєво знижує термін їхньої експлуатації. Дана робота присвячена розробці методики модифікування поверхні полівініліденфлуоридних мембран водорозчинними полімерами, що містять аміногрупи: поліетиленіміном (ПЕІ) розгалуженої структури та поліліламіногідрохлоридом лінійної структури. Перевагою та новизною даного методу є простота модифікації (в одну стадію) та використання дешевих і неагресивних реагентів. Прищеплений до поверхні мембран полімер був використаний як спейсер для іммобілізації наночастинок магнетиту. Магнітні наночастинок, закріплені на полімерному спейсері, при накладанні зовнішнього магнітного поля створюють коливання в дифузійному примембранному шарі та викликають додаткову турбулізацію. Модифікація мембран поліетиленіміном та поліліламіногідрохлоридом підтверджена методом ІЧ-спектроскопії. Іммобілізація наночастинок магнетиту на мембранах підтверджена методом сканувальної електронної мікроскопії. Поверхневі властивості модифікованих мембран досліджені за допомогою електрокінетичного аналізу. Показано, що прищеплення розгалуженого спейсера ПЕІ вдвічі збільшує дзета-потенціал поверхні мембран у порівнянні з лінійним. Транспортні властивості магнітоактивних мембран вивчені у процесі ультрафільтрації розчинів БСА. Досліджена залежність об'єму потоку через мембрани від прикладеного тиску при різних концентраціях білка. Показано, що іммобілізація наночастинок магнетиту на мембрані та їхній рух у примембранному шарі під впливом магнітного поля знижує ефект концентраційної поляризації.

Ключові слова: полівініліденфлуоридна мембрана, наночастинок магнетиту, ультрафільтрація, концентраційна поляризація

ВСТУП

Процес ультрафільтрації широко використовується у медичній і харчовій галузях промисловості. Одержання високоякісних вакцин, сироваток, ферментів та антибіотиків неможливе без застосування ультрафільтраційних мембран. За допомогою ультрафільтрації можна одночасно здійснювати процеси концентрування та очищення білків, гормонів, антибіотиків, ферментів тощо. При цьому не лише збільшується вихід готового продукту і поліпшується його якість, а й різко скорочується кількість стадій технологічного процесу.

Основна причина зниження продуктивності ультрафільтраційних мембран є концентраційна поляризація, що супроводжується утворенням осаду або гелю, адсорбцією розчиненої речовини на поверхні мембрани та проникненням розчиненої

речовини в пори мембрани. В ідеальному випадку на швидкість потоку фільтрату повинен впливати лише мембранний опір. Однак мембрана переважно пропускає певні компоненти у процесі розділення, що призводить до накопичення молекул, нездатних проникати через мембрану, поблизу її поверхні. Таким чином, біля поверхні мембрани виникає висококонцентрований шар, який перешкоджає масоперенесенню. Цей шар створює великий додатковий опір потоку суміші, що інколи призводить навіть до повного припинення процесу розділення [1].

Існують такі методи зниження концентраційної поляризації: турбулізація суміші, що розділяється; збільшення температури; дія ультразвукових коливань та модифікування поверхні мембрани, що дозволяє змінити її властивості. Поверхня мембрани відіграє важливу роль у мембранних процесах, тому її модифікування

дає змогу змінити гідрофільність, заряд, що в свою чергу призводить до можливості зниження концентраційної поляризації та забруднення. Так, створення «розумних систем», чутливих до дії різних чинників (температури, рН, йонної сили розчину, магнітного та електричного полів, опромінення тощо), дає змогу суттєво впливати на процеси масоперенесення крізь полімерні мембрани і покращувати їхні транспортні та селективні характеристики [2]. Особливий інтерес представляють нанокompatитні мембрани, який зумовлений тим, що при переході у нанорозмірний стан відбувається зміна багатьох фундаментальних властивостей речовини [3]. Для отримання нанокompatитних мембран використовуються різні наночастинки, такі як титан оксид (TiO₂) [4], мезопористий сіліцій діоксид (SiO₂) [5], алюміній оксид (Al₂O₃) [6], цирконій оксид (ZrO₂) [7], цинк оксид (ZnO), аргентум (Ag) [8], цеоліт [9], а також багаточастинні карбонові нанотрубки [10].

У наведеній роботі представлений новий підхід до зниження концентраційної поляризації шляхом створення магніто-активних мембран. Полівініліденфлуоридні мембрани модифікували за допомогою прищеплення до поверхні функціонального полімера та іммобілізації на ньому наночастинок магнетиту Fe₃O₄. Рух наночастинок у магнітному полі збільшує інтенсивність перемішування у примембранному шарі і, як наслідок, приводить до зменшення концентраційної поляризації [11].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

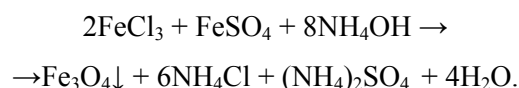
Матеріали і методи. У роботі використовували промислові полівініліденфлуоридні мембрани (ПВДФ) Microdyn Nadir (Німеччина) з cut-off 150 кДа. Поліетиленімін (PEI) та поліаліламінігдрохлорид (ПААГХ) (Sigma-Aldrich) з молекулярною масою приблизно 25 кДа прищеплювали до поверхні мембран як полімерний спейсер. Для синтезу наночастинок магнетиту Fe₃O₄ використовували ферум(III) хлорид шестиводний, ферум(II) сульфат дев'ятиводний, розчин амоніаку 25 %. Для стабілізації наночастинок магнетиту Fe₃O₄ використовували натрій поліакрилат з молекулярною масою 4.5 кДа (Sigma-Aldrich). Для ультрафільтраційного

аналізу модифікованих мембран використовували розчини бичачого сироваткового альбуміну БСА (Sigma Aldrich, США).

Методика модифікування полівініліденфлуоридних мембран. Модифікування полівініліденфлуоридних мембран здійснювали в одну стадію. Для цього мембрани поміщали у 0.5 % розчини поліетиленіміну або поліаліламінігдрохлориду на основі 1 моль/л карбонатного буферного розчину з рН 11. Зразки витримували при 55 °С протягом 20 год. У процесі модифікування відбувається дегідрофлуорування та приєднання полімера до поверхні мембрани (рис. 1).

Після модифікування мембрани ретельно промивали дейонізованою водою не менше п'яти разів. У результаті модифікування кінцевими реакційноздатними групами є аміногрупи. Механізм модифікування полівініліденфлуоридних мембран PEI зображено на рис. 1. Механізм модифікування поверхні ПВДФ мембрани ПААГХ аналогічний описаному вище.

Методика синтезу наночастинок магнетиту. Для синтезу магнітних наночастинок використовували реакцію лужного гідролізу висококонцентрованих розчинів солей Fe²⁺ та Fe³⁺ у співвідношенні 1:2. Для цього 5 мл 2 моль/л розчину FeSO₄ та 20 мл 1 моль/л розчину FeCl₃ розчиняли у дистильованій воді. Суміш солей поміщали у 250 мл 25 % розчину амоніаку при інтенсивному перемішуванні у постійному магнітному полі до утворення зелено-чорної суміші. Реакція відбувається за рівнянням:



Для функціоналізації поверхні наночастинок Fe₃O₄ карбоксильними групами отриману суспензію промивали дейонізованою водою до нейтрального рН за допомогою магнітної преципітації та додавали 1 % водний розчин поліакрилату натрію з ММ 4.5 кДа у співвідношенні 4:3. Суспензію перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хв. Стабілізацію наночастинок проводили в ультразвуковій бані впродовж 15 хв.

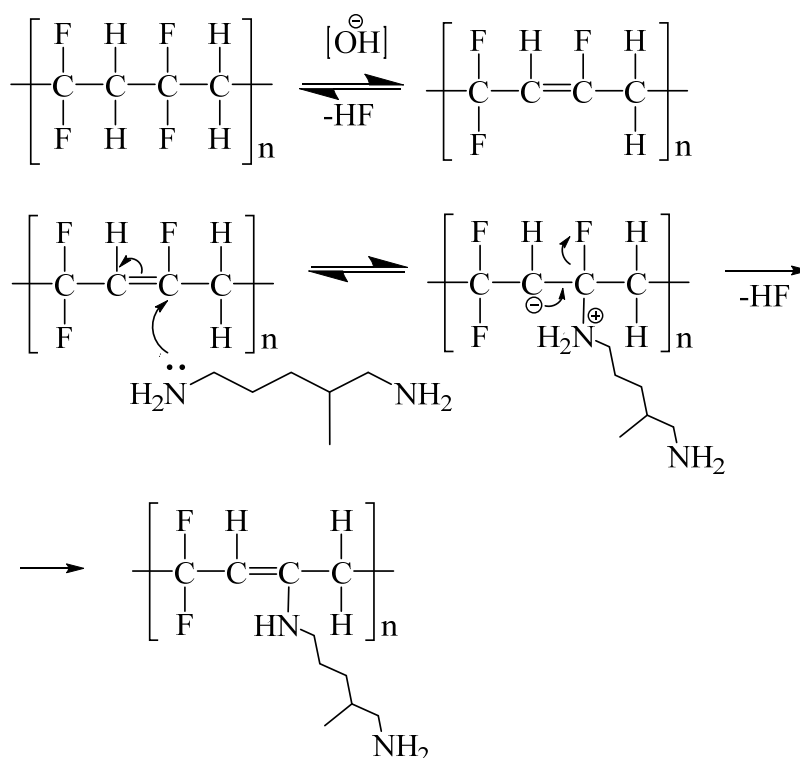


Рис. 1. Механізм модифікування полівініліденфлуоридних мембран поліетиленіміном [12]

Методика іммобілізації наночастинок магнетиту на поверхню модифікованої мембрани. Модифіковану мембрану з кінцевими аміногрупами (рис. 2) поміщали у циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США), додавали 10 мл суспензії наночастинок магнетиту, функціоналізованих карбоксильними групами,

з концентрацією 4 г/л. Реакцію утворення пептидного зв'язку ініціювали за допомогою 1-етил-3-(3-диметиламінопропіл)карбодіімід гідрохлориду (EDAC). Мембрану інкубували впродовж 15 год. Після прищеплення наночастинок до поверхні мембрану промивали дейонізованою водою.

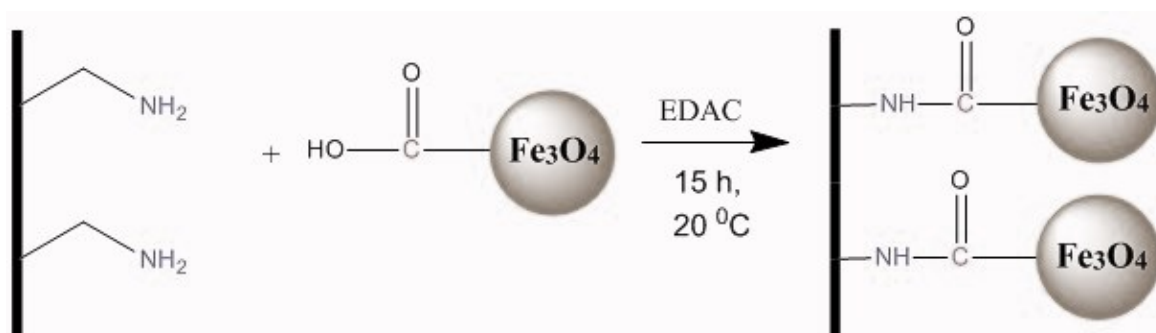


Рис. 2. Схема прищеплення наночастинок магнетиту, функціоналізованих карбоксильними групами, до поверхні мембрани з кінцевими аміногрупами

Дослідження транспортних та поверхневих характеристик магніто-активних мембран. Зображення поверхні модифікованих та немодифікованих мембран були отримані на скануючому електронному мікроскопі JSM 6700F. Поверхню мембран попередньо вкривали нанорозмірним шаром платини.

ІЧ-спектроскопічні дослідження поверхневих шарів мембран до і після модифікування проводили з використанням ІЧ-спектрометра Tensor37 BRUKER методом багаторазового порушеного повного відбиття.

Вимірювання ζ -потенціалу поверхні мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі Anton-Paar EKA Streaming Potential Meter (Австрія) відносно водного $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину хлориду калію.

Ультрафільтрацію водних розчинів БСА проводили у стандартній циліндричній комірці непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США). Комірка обладнана магнітною мішалкою, що створює перемішування над мембраною та задає постійне магнітне поле. Напруженість магнітного поля мішалки становить 300 мТ. Дослідження проводили при перемішуванні 350 ± 10 об/хв та температурі 293 ± 2 К. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого азоту та варіювали у діапазоні від 100 до 400 кПа. Концентрацію альбуміну змінювали від 0.1 до 0.5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Полівініліденфлуорид широко застосовується у виробництві ультрафільтраційних мембран завдяки механічній стійкості, хімічній та термостабільності [13]. Однак, головним його недоліком є гідрофобність поверхні. Використана методика прищеплення полімерного спейсера має особливі переваги. Модифікування поверхні мембрани проходить в одну стадію і не вимагає особливих та агресивних умов її проведення. Як відомо з літератури [14], витримування ПВДФ у лужному розчині призводить до реакції відщеплення флуору та водню з утворення подвійного зв'язку в ланцюзі ПВДФ, подальше нуклеофільне заміщення аміногрупою приводить до прищеплення полімерного спейсера до поверхні мембрани.

Як видно з ІЧ-спектра немодифікованої ПВДФ мембрани (рис. 3), найбільш інтенсивні та широкі смуги поглинання знаходяться в інтервалі $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ та відносяться до валентних та деформаційних коливань $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-F})$ і $\delta(\text{C-H})$. Так, смуги поглинання при $877, 1174\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням С-Ф зв'язку $-\text{CF}_2$ -групи, смуги поглинання $838, 1420\text{ см}^{-1}$ – деформаційним С-Н коливанням $-\text{CH}_2$ -групи, 1070 см^{-1} – валентним коливанням С-С зв'язків та 2976 см^{-1} – валентним асиметричним коливанням С-Н зв'язків $-\text{CH}_2$ -групи.

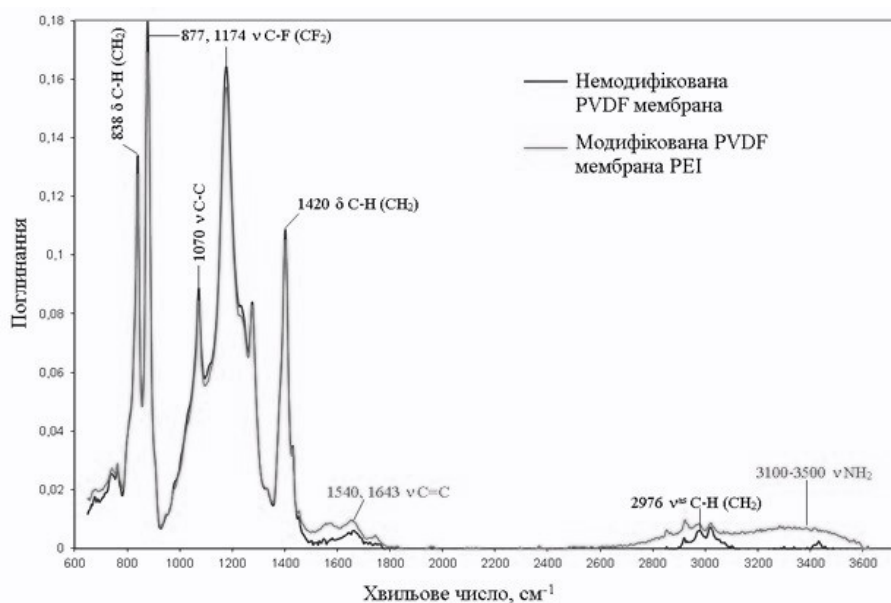


Рис. 3. ІЧ-спектр немодифікованої ПВДФ мембрани та мембрани, модифікованої поліетиленіміном

У результаті іммобілізації на мембранах ПЕІ в ІЧ-спектрі з'являється широка смуга поглинання в області 3100–3500 cm^{-1} , яка є характерною для валентних коливань N-H зв'язків аміногруп. Також у спектрі модифікованої мембрани з'являються слабкоінтенсивні смуги поглинання при 1540 та 1643 cm^{-1} , які відносяться, відповідно, до валентних коливань спряжених та ізольованих C=C зв'язків. Також варто зазначити, що після модифікування інтенсивність смуг поглинання при 877, 1174 cm^{-1} послаблюється, що свідчить про дегідрофлуорування ПВДФ мембрани.

Вимірювання ζ -потенціалу є інформативним методом дослідження

поверхневих властивостей мембран, оскільки цей параметр є дуже чутливим до будь-яких змін заряду. Залежність полівініліденфлуоридних мембран, оброблених ПЕІ та ПААГХ, від рН підтверджує модифікування поверхні мембран. Із зменшенням рН ζ -потенціал збільшується, що пояснюється збільшенням позитивного заряду на атомі нітрогену у кислому середовищі (рис. 4). ζ -потенціал ПВДФ мембрани після модифікування ПЕІ в 2 рази вищий, ніж після модифікування ПААГХ, що свідчить про збільшення кількості аміногруп на поверхні при прищепленні поліетиленіміну.

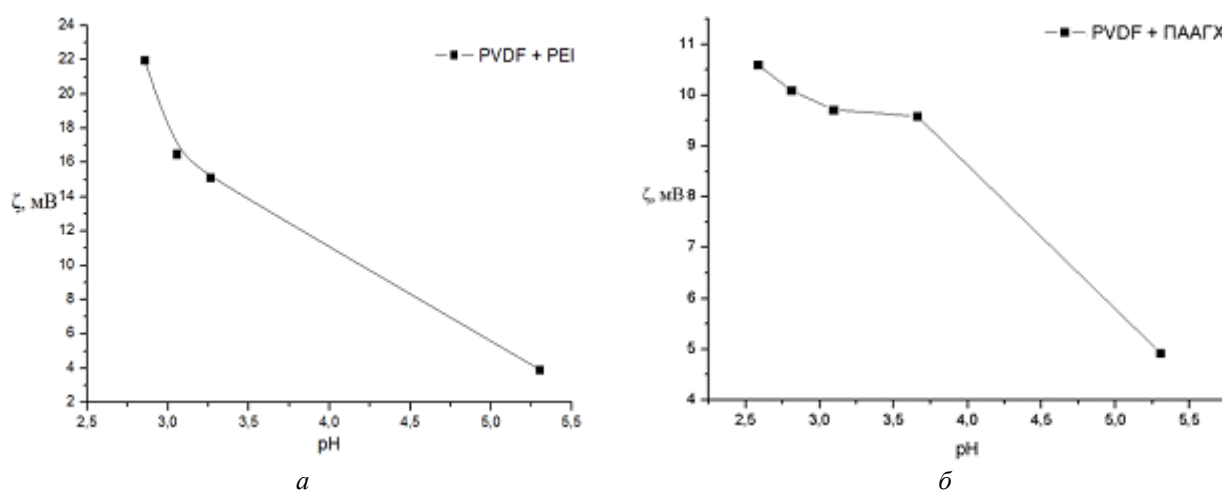


Рис. 4. Залежність ζ -потенціалу від рН: а – полівініліденфлуоридної мембрани, модифікованої поліетиленіміном; б – полівініліденфлуоридної мембрани, модифікованої поліаліламінігдрохлоридом

Іммобілізація наночастинок магнетиту на поверхні мембрани. Для підтвердження іммобілізації наночастинок магнетиту на поверхні мембрани застосовували сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ) модифікованих та немодифікованих наночастинок полівініліденфлуоридних мембран. Електронні фотографії поверхні мембран представлені на рис. 5. Поверхня немодифікованої полівініліденфлуоридної мембрани має класичну структуру полімерної плівки, отриманої методом інверсії фаз. Поверхня пронизана порами, що мають досить широкий розподіл за розмірами.

Поверхня модифікованої мембрани щільно вкрита шаром наночастинок

гексагональної структури, притаманної оксиду феруму. Розмір наночастинок варіюється від 10 до 20 нм. Наночастинок утворюють певні скупчення на поверхні мембрани. Дані скупчення не є показником неоднорідності покриття поверхні, у цьому випадку вони можуть утворюватися внаслідок складної підготовки зразків до мікроскопічного дослідження.

Ультрафільтрація БСА на магнітоактивних полівініліденфлуоридних мембранах. Для іммобілізації наночастинок магнетиту на поверхню полівініліденфлуоридних мембран використовували спейсери: поліетиленімін розгалуженої структури та поліаліламінігдрохлорид

лінійної структури. Залежності об'ємного потоку розчинів високомолекулярного бічачого сироваткового альбуміну (БСА)

різної концентрації від прикладеного тиску представлені на рис. 6.

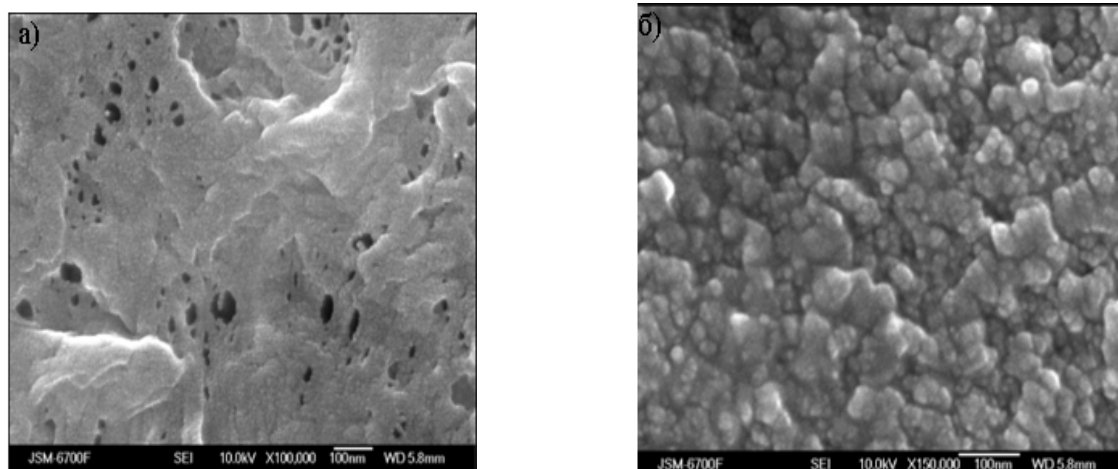


Рис. 5. СЕМ-зображення: *а* – немодифікованої полівініліденфлуоридної мембрани; *б* – ПВДФ мембрани, модифікованої наночастинками магнетиту

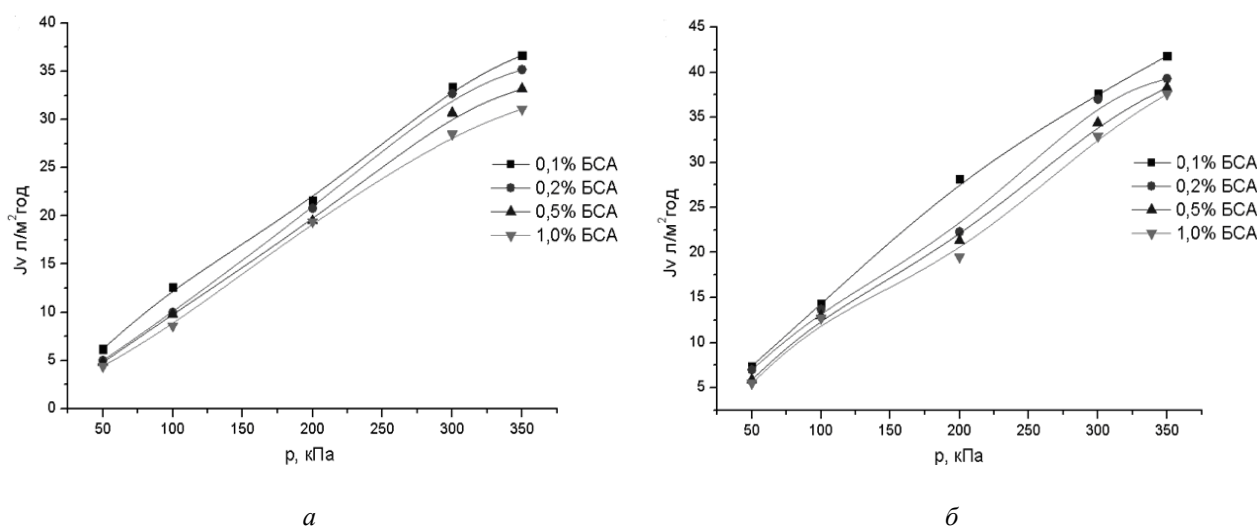


Рис. 6. Залежність об'ємного потоку (J_v) від тиску (p) для полівініліденфлуоридних мембран, модифікованих наночастинками магнетиту з використанням спейсерів: *а* – поліетиленімін; *б* – поліаліламінігдрохлорид

З наведених залежностей видно, що при тисках більше 350 кПа граничні значення об'ємного потоку не досягаються. Залежність об'ємного потоку від прикладеного тиску має лінійний характер і майже не залежить від концентрації альбуміну. Об'ємний потік не виходить на плато для всіх концентрацій БСА, що свідчить про те, що в дифузійній області не утворюється гелевий шар. А отже, іммобілізація наночастинок магнетиту в примембранному шарі та їх рух у магнітному полі вирівнює концентраційний профіль

розчиненої речовини і таким чином знижує ефект концентраційної поляризації.

ВИСНОВКИ

Розроблено методику модифікування поверхні полівініліденфлуоридних мембран полімерами, що містять аміногрупи. Для модифікування поверхні були обрані різні поліаміни: поліетиленімін розгалуженої структури та поліаліламінігдрохлорид лінійної структури. Модифікування поверхні відбувається в одну стадію та не потребує

особливих умов. Визначені оптимальні умови прищеплення полімерів до поверхні: температура 55 °С, рН 11, тривалість 20 год, концентрація модифікуючого розчину 0.5 мас. %. Прищеплений до поверхні мембран полімер використовували як спейсер для іммобілізації наночастинок магнетиту. Модифікацію мембран підтверджено методами ІЧ-спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та електрокіне-

тичним аналізом. Транспортні властивості магнітоактивних мембран вивчали в процесі ультрафільтрації розчинів БСА.

Досліджено залежність об'ємного потоку через мембрану від прикладеного тиску при різних концентраціях БСА. Показано, що іммобілізація наночастинок магнетиту на мембрані та їх рух у примембранному шарі за рахунок магнітного поля знижує ефект концентраційної поляризації.

Модифицирование поливинилиденфторидных мембран наночастицами магнетита

В.В. Коновалова, И.С. Колесник, А.Ф. Бурбан, С.Н. Царик

Национальный университет «Киево-Могилянская академия»
ул. Сковороды, 2, Киев, 04070, Украина, v.kovalova@ukma.edu.ua

Благодаря химической стойкости и инертности полимера, поливинилиденфторидные мембраны широко используются в процессах концентрирования, разделения и фракционирования веществ различной химической природы. Из-за гидрофобной поверхности данные мембраны наиболее подвержены загрязнению, что существенно снижает срок их эксплуатации. Данная работа посвящена разработке методики модификации поверхности поливинилиденфторидных мембран водорастворимыми полимерами, содержащими аминогруппы: полиэтиленимином на разветвленной структуре и полиалиламингидрохлоридом линейной структуры. Преимуществом и новизной данного метода является простота модификации (в одну стадию) и использование дешевых и неагрессивных реагентов. Привитый к поверхности мембраны полимер был использован как спейсер для иммобилизации наночастиц магнетита. Магнитные наночастицы, закрепленные на полимерном спейсере, при наложении внешнего магнитного поля создают колебания в диффузионном примембранном слое и вызывают дополнительную турбулизацию. Модификация мембран полиэтиленимином и полиалиламингидрохлоридом подтверждена методом ИК-спектроскопии. Иммобилизация наночастиц магнетита на мембранах подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии. Поверхностные свойства модифицированных мембран исследованы с помощью электрокинетического анализа. Показано, что прививка разветвленного спейсера ПЭИ вдвое увеличивает дзета-потенциал поверхности мембран по сравнению с линейным. Транспортные свойства магнітоактивных мембран изучены в процессе ультрафильтрации растворов БСА. Исследована зависимость объемного потока через мембраны от приложенного давления при различных концентрациях белка. Показано, что иммобилизация наночастиц магнетита на мембране и их движение в примембранном слое под воздействием магнитного поля снижает эффект концентрационной поляризации.

Ключовые слова: поливинилиденфторидная мембрана, наночастицы магнетита, ультрафильтрация, концентрационная поляризация

Modification of polyvinylidene fluoride membranes with magnetite nanoparticles

V.V. Konovalova, I.S. Kolesnyk, A.F. Burban, S.M. Tsaryk

National University of Kyiv-Mohyla Academy
2 Skovorody Str., Kyiv, 04070, Ukraine, v.konovalova@ukma.edu.ua

In view of the chemical stability and inactivity of the polymer, polyvinylidene fluoride membranes are widely used in the processes of concentration, separation and fractionation of substances of different chemical nature. Because of the hydrophobic nature of the surface, these membranes are highly exposed to contamination, which significantly reduces their useful life. This paper is devoted to the development of a method of modifying the surface of polyvinylidene fluoride membranes with water-soluble polymers containing amino groups such as polyethyleneimine of branched structure and polyallylamine hydrochloride of linear one. The advantage and novelty of this method consist in the simplicity of modification (only one stage) and the usage of cheap non-aggressive reagents. Polymer grafted to the membrane surface was used as a linker for immobilization of magnetite nanoparticles. Magnetic nanoparticles fixed on polymeric linkers create oscillations in the boundary layer and cause additional turbulization when an external magnetic field is applied. Membranes modification with polyethyleneimine and polyallylamine hydrochloride is confirmed by IR spectroscopy. Immobilization of magnetite nanoparticles onto the membrane surface is confirmed by scanning electron microscopy. Surface properties of modified membranes are studied using electrokinetic analysis. It has been shown that grafting of the branched linker increases zeta potential of the membrane surface in two times comparing with the linear one. The transport properties of magnetically active membranes were studied in the process of ultrafiltration of BSA solutions. The dependence of the volume flux through the membranes on the applied pressure at various concentrations of protein has been studied. It is shown that immobilization of magnetite nanoparticles on the membrane and their movement in the boundary layer under the influence of a magnetic field reduces the effect of concentration polarization.

Keywords: polyvinylidene fluoride membrane, magnetite nanoparticles, ultrafiltration, concentration polarization

ЛІТЕРАТУРА

1. Gao W., Liang H., Ma J. et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review // *Desalination*. – 2011. – V. 272, N 1–3. – P. 1–8.
2. Guo W., Ngo H.H., Li J. A mini-review on membrane fouling // *Bioresour. Technol.* – 2012. – V. 122. – P. 27–34.
3. Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P. Nanocomposite membranes // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – V. 57, N 55. – P. 5–11.
4. Madaeni S., Ghaemi N., Alizadeh A. et al. Influence of photo-induced superhydrophilicity of titanium dioxide nanoparticles on the anti-fouling performance of ultrafiltration membranes // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257, N 14. – P. 6175–6180.
5. Huang J., Zhang K., Wang K. et al. Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V. 423–424. – P. 362–370.
6. Lee K.P., Mattia D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V. 435. – P. 52–61.
7. Thuyavan Y.L., Anantharaman N., Arthanareeswaran G. et al. Adsorptive removal of humic acid by zirconia embedded in a poly (ether sulfone) membrane // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53, N 28. – P. 11355–11364.
8. Li J.H., Shao X.S., Zhou Q. et al. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: surface hydrophilicity and antifouling performance // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 265. – P. 663–670.
9. Mir F.Q., Shukla A. Negative rejection of NaCl in ultrafiltration of aqueous solution of NaCl and KCl using sodalite octahydrate zeolite-clay charged ultrafiltration membrane // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49, N 14. – P. 6539–6546.
10. Dudchenko A.V., Rolf J., Russell K. et al. Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube-polyvinyl alcohol composite ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 468. – P. 1–10.
11. Коновалова В.В., Бурбан А.Ф., Іваненко О.І. та ін. Ультрафільтрація водорозчинних полімерів на магніто-активних мембранах // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки та технології* – 2015. – Т. 170. – С. 3–8.

12. Vitola G., Mazzei R., Fontananova E. et al. PVDF membrane biofunctionalization by chemical grafting // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 476. – P. 483–489.
13. Kang G., Cao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 463. – P. 145–165.
14. Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P. et al. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment: 1. The degradation mechanism // *Polymer.* – 2000. – V. 41, N 5. – P. 1685–1696.

REFERENCES

1. Gao W., Liang H., Ma J., Han M., Chen Z., Han Z., Li G. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination.* 2011. **272**(1–3): 1.
2. Guo W., Ngo H.H., Li J. A mini-review on membrane fouling. *Bioresour. Technol.* 2012. **122**: 27.
3. Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P. Nanocomposite membranes. *Desalin. Water Treat.* 2016. **57**(55): 5.
4. Madaeni S., Ghaemi N., Alizadeh A., Joshaghani M. Influence of photo-induced superhydrophilicity of titanium dioxide nanoparticles on the anti-fouling performance of ultrafiltration membranes. *Appl. Surf. Sci.* 2011. **257**(14): 6175.
5. Huang J., Zhang K., Wang K., Xie Z., Ladewig B., Wang H. Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties. *J. Membr. Sci.* 2012. **423–424**: 362.
6. Lee K.P., Mattia D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies. *J. Membr. Sci.* 2013. **435**: 52.
7. Thuyavan Y.L., Anantharaman N., Arthanareeswaran G., Ismail A. Adsorptive removal of humic acid by zirconia embedded in a poly (ether sulfone) membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. **53**(28): 11355.
8. Li J.H., Shao X.S., Zhou Q., Li M.Z., Zhang Q.Q. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: surface hydrophilicity and antifouling performance. *Appl. Surface Sci.* 2013. **265**: 663.
9. Mir F.Q., Shukla A. Negative rejection of NaCl in ultrafiltration of aqueous solution of NaCl and KCl using sodalite octahydrate zeolite-clay charged ultrafiltration membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. **49**(14): 6539.
10. Dudchenko A.V., Rolf J., Russell K., Duan W., Jassby D. Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube–polyvinyl alcohol composite ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2014. **468**: 1.
11. Konovalova V.V., Burbani A.F., Ivanenko O.I., Perhun P.I. Ultrafiltration of water-soluble polymers by magneto active membranes. *Naukovi zapysky NaUKMA. Chem. Sci. Tech.* 2015. **170**: 3. [in Ukrainian].
12. Vitola G., Mazzei R., Fontananova E., Giorno L. PVDF membrane biofunctionalization by chemical grafting. *J. Membr. Sci.* 2015. **476**: 483.
13. Kang G., Cao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *J. Membr. Sci.* 2014. **463**: 145.
14. Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment: 1. The degradation mechanism. *Polymer.* 2000. **41**(5): 1685.

Надійшла 26.03.2018, прийнята 14.08.2018