

10. *Walbiner M., Fisher H.* Rate constants for the addition of the benzyl radical to C<sub>60</sub> in solution // *J. Phys. Chem.* – 1993. – 97 (19). – P. 4880–4881.
11. *Туманский Б. Л.* Исследование методом ЭПР радикальных реакций C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> // *Изв. АН. Сер. химия.* – 1996. – № 10. – С. 2396–2406.
12. *Liangbing G., Shaohua H., Xiang Z. et al.* Fullerenes as a tert-Butylperoxy Radical Trap, Metal Catalyzed Reaction of tert-Butyl Hydroperoxide with Fullerenes, and Formation of the First Fullerene Mixed Peroxides C<sub>60</sub>(O)(OO<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> and C<sub>70</sub>(OO<sup>t</sup>Bu)<sub>10</sub> // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – 124 (45). – P. 13384–13385.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 21.03.2008*

УДК 541.18

© 2008

**Т. В. Мурланова, П. В. Вакулук, В. В. Нижник**

## **Імобілізація хітозану на поверхні трекових мембран**

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)*

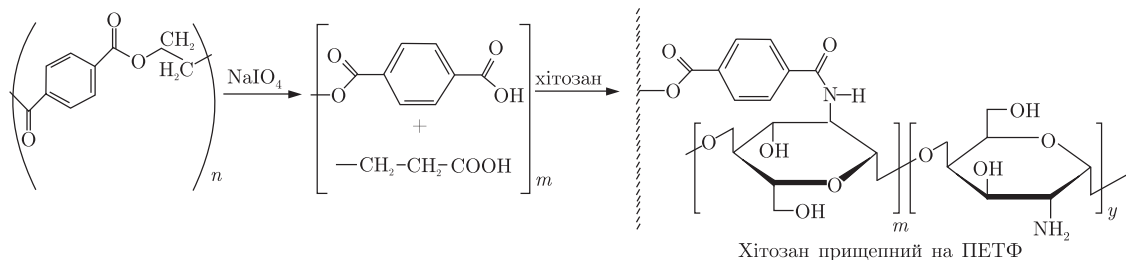
*A method for the chitosan immobilization on the surface of track polyethyleneterephthalate membranes with a preliminary treatment of their surface by a water solution of sodium periodate is developed. The produced membranes have antibacterial characteristics stable in time.*

Трекові мембрани, які характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру, знаходять застосування при водоочищенні [1]. Значними недоліками є їх гідрофобність, схильність до біологічного забруднення та біодеструкції [2, 3]. Поява бактерій на поверхні мембран викликає падіння їх проникності через блокування пор та спричинює вторинне забруднення очищеної води продуктами метаболізму [4]. Для запобігання вказаних явищ проводять дослідження по розробці методів формування та модифікування мембран біоцидними реагентами різної хімічної природи [4, 5].

Враховуючи викладене, авторами даного повідомлення було отримано поліетилентерефталатні мембрани з антибактеріальною активністю, шляхом імобілізації на їх поверхні природного полімеру хітозану. Хітозан є біологічно активним полімером завдяки наявності в складі його макромолекул функціональних груп, що мають позитивний заряд, який згубно впливає на мікроорганізми. Цей полімер є нетоксичним і ефективним при очищенні та знезараженні води [5].

**Матеріали і методи досліджень.** Нами використано трекові поліетилентерефталатні (ПЕТФ) мембрани з діаметром пор 0,05 мкм (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія), а також хітозан — полі-β-(1,4)-N-ацетил-D-глюкозамін з молекулярною масою 400 кДа ("Fluka").

Імобілізацію хітозану на поверхню мембран проводили за такою методикою: відмиті етанолом мембрани витримували в 0,1 моль/л розчині NaIO<sub>4</sub> при 60–90 °С протягом 0,5–3 год (у середовищі повітря або в атмосфері аргону), після чого мембрани обробляли 2% розчином хітозану в оцтовій кислоті при кімнатній температурі протягом 0,5–24 год. Загальна схема імобілізації хітозану має вигляд



Ступінь прищеплення (СП, %) хітозану до поверхні мембран розраховували за формулою:

$$\text{СП} = \frac{M_{\text{модиф}} - M_0}{M_0} \cdot 100\%,$$

де  $M_0$  — маса вихідної мембрани;  $M_{\text{модиф}}$  — маса модифікованої мембрани.

Дослідження хімічного складу поверхневих шарів мембран проводили методом ІЧ спектроскопії на спектрометрі TENSOR 37, BRUKER методом БПВВ. Для контролю зміни водонепроникності при модифікуванні мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200, (виробництво “Millipore Corporation”, США). Заряд поверхні мембран визначали на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH) ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин KCl). Бактерицидну активність мембран досліджували відносно культури грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ 101.

**Результати та їх обговорення.** Для ефективної іммобілізації хітозану інертну поверхню поліетилентерефталатних мембран потрібно активувати, тобто утворити на ній відповідні реакційноздатні групи, що комплементарні до аміногруп хітозану, зокрема групи кислотного характеру [6, 7]. З цією метою було проведено активування поверхні мембран перйодатом натрію.

Аналіз ІЧ-спектрів поверхні мембран показує зростання інтенсивності валентних коливань зв'язку C = O карбоксильної групи на частоті  $1713,34 \text{ см}^{-1}$ , що є наслідком додаткової появи цих груп при її активуванні перйодатом натрію. Показано, що полімераналогічні перетворення поверхні поліетилентерефталату внаслідок її обробки окисним реагентом  $\text{NaIO}_4$  приводять до появи на ній карбоксильних полярних груп, здатних до взаємодії з аміногрупами хітозану. Для мембран, активованих в середовищі аргону спостерігали більшу інтенсивність піків поглинання. Це узгоджується з роботами по модифікуванню поверхні полімерів, у яких показано, що в інертній атмосфері активність функціональних груп зростає [8].

У результаті проведення іммобілізації хітозану на активованих мембранах на ІЧ-спектрах поверхні мембрани з'являється смуга поглинання  $3273,19 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням зв'язаної NH-групи N-однозаміщених амідів, а смуги  $2967$  та  $2905 \text{ см}^{-1}$  (валентні асиметричні коливання  $\text{CH}_3$ -групи при бензольному кільці) збільшують свою інтенсивність. Порівняння ІЧ-спектрів поверхні мембрани з іммобілізованим хітозаном та вихідного хітозану показує, що відбувається зміщення смуги валентних коливань вільної аміногрупи на частоті  $3436,47 \text{ см}^{-1}$  на частоту  $3273,19 \text{ см}^{-1}$ , яка відповідає зв'язаній NH-групі N-однозаміщених амідів і є наслідком хімічного прищеплення макромолекул хітозану до поверхні активованої ПЕТФ мембрани.

Вплив умов попереднього активування розчином перйодату натрію на ступінь прищеплення хітозану ілюструє табл. 1. Дані таблиці показують, що іммобілізація хітозану на поверхні активованих мембран відбувається ефективніше, якщо процес активування про-

водити в атмосфері аргону. Встановлено, що на ПЕТФ мембранах активованих в атмосфері аргону при 70 °С протягом 60 хв, ступінь прищеплення хітозану є максимальним і становить 9,49%. Поява максимуму ступеня прищеплення на залежностях від часу та температури є результатом врівноваження двох процесів — адсорбції та десорбції хітозану на поверхні мембран. Підвищення температури і збільшення тривалості модифікування призводять до часткової деструкції мембрани і втрати маси зразка (див. табл. 1).

У табл. 2 наведено дані по зміні величини водопроникності мембран після іммобілізації хітозану на їх поверхні. Дані табл. 2 показують, що найбільша зміна водопроникності спостерігається при максимальному прищепленні хітозану, однак при цьому робочі характеристики мембрани залишаються достатніми для експлуатації.

З даних таблиць були обрані оптимальні умови іммобілізації хітозану на поверхні ПЕТФ мембран: температура 70°С, 0,1 моль/л розчин NaIO<sub>4</sub>, тривалість активування 1 год., атмосфера аргону. Результати вимірювання  $\xi$ -потенціалу поверхні модифікованих та немодифікованих мембран показують, що при іммобілізації хітозану відбувається зміна електроповерхневих властивостей мембран (рис. 1).

Поверхня вихідної мембрани має невеликий негативний заряд. Після іммобілізації хітозану протягом 30 хв. відбувається перезарядка поверхні і вона набуває позитивного заряду. Він більший для мембран, активованих в атмосфері аргону (крива 1). Зі збільшенням тривалості модифікування поверхневий заряд з часом перестає змінюватись. Це є наслідком насичення поверхні та пор мембрани хітозаном.

Дослідження антибактеріальних властивостей модифікованих мембран показує, що вони при достатній іммобілізації на них хітозану характеризуються 100% бактерицидною активністю.

Бактерицидність залежно від тривалості витримування в розчині хітозану:

$\tau$ , год: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 24,0;

бактерицидність, %: 0; 23; 52; 83; 100; 100; 100.

Таблиця 1. Вплив умов активування ПЕТФ мембран розчином NaIO<sub>4</sub> на ступінь прищеплення хітозану (витримування в розчині хітозану 120 хв)

$\tau$ , хв	СП хітозану, %							
	для повітря				для аргону			
	60 °С	70 °С	80 °С	90 °С	60 °С	70 °С	80 °С	90 °С
30	0,48	3,76	2,48	1,89	2,76	4,07	3,08	2,32
60	1,73	5,35	4,06	1,72	3,14	9,49	8,79	6,88
120	1,12	4,72	3,24	1,24	3,39	6,26	5,84	5,53
180	0,98	3,44	2,76	1,12	2,83	5,40	4,32	3,47

Таблиця 2. Вплив умов активування ПЕТФ мембран розчином NaIO<sub>4</sub> на їх водопроникність (витримування в розчині хітозану 120 хв)

$\tau$ , хв	$J_v$ , л/м <sup>2</sup> · год							
	для повітря				для аргону			
	60 °С	70 °С	80 °С	90 °С	60 °С	70 °С	80 °С	90 °С
30	102,93	96,92	96,92	90,41	70,41	56,92	53,42	80,42
60	88,97	88,55	90,91	96,49	72,93	41,07	42,35	76,37
120	91,99	89,71	92,14	101,16	61,27	47,02	48,70	80,85
180	93,09	89,90	96,90	129,42	69,38	45,13	51,24	96,49

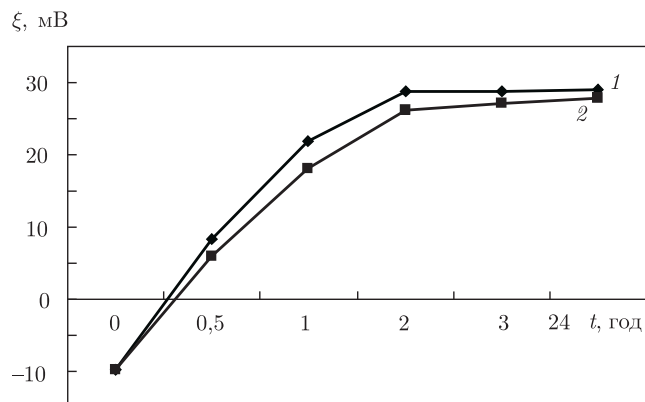


Рис. 1.  $\xi$ -потенціал поверхні мембран від тривалості іммобілізації хітозану:  
1 — активування в атмосфері аргону; 2 — з доступом повітря

Ця властивість зберігається 60 днів, протягом яких на модифікованих хітозаном мембранах ріст тестових культур *E. coli* HB 101 не спостерігався.

Таким чином, у результаті виконаних експериментальних досліджень отримано заряджені поліетилентерефталатні мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що проявляють антибактеріальні властивості, які залишаються стабільними тривалий час при відносно незмінній водопроникності. Цей метод іммобілізації може бути рекомендований для запобігання забрудненню мембран у процесах водоочищення та фракціонування.

1. *Papra A., Hicke H.-G., Paul D.* Synthesis of Peptides onto the Surface of Poly(ethylene terephthalate) Particle Track Membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – **74**. – P. 1669–1674.
2. *Li J., Maekawa Y., Yamaki T., Yoshida M.* Chemical Modification of a Poly(ethylene terephthalate) Surface by the Selective Alkylation of Acid Action // *Macromol. Chem. Phys.* – 2002. – **203**, No 17. – P. 2470–2474.
3. *Launay A., Thominet F., Verdu J.* Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate): a Kinetic Study // *Polym. Degrad. and Stabil.* – 1994. – **46**. – P. 319–324.
4. *Huh M. W., Kang I.-K., Lee D. H., et al.* Surface Characterization and Antibacterial Activity of Chitosan-Grafted Poly(ethylene terephthalate) Prepared by Plasma Glow Discharge // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – **81**. – P. 2769–2778.
5. *Alimuniar A., Zainuddin R.* An economical technique for producing chitosan // *Advances in Chitin and Chitosan* / Ed. by C. J. Brine, P. A. Sanford, J. P. Zikakis. – London: Elsevier, 1992. – P. 1201–1203.
6. *Zhang X., Bai R.* Immobilization of Chitosan on Nylon 6, 6 and PET Granules Through Hydrolysis Pretreatment // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – **90**. – 3973–3979.
7. *Bratskaya S., Marinin D., Nitschke M. et al.* Polypropylene Surface Functionalization with Chitosan // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 2004. – **18**, No 10. – 1173–1186.
8. *Sacak M., Celtik M.* Hydrogen Peroxide Initiated Grafting of Acrylamide onto Poly(ethylene terephthalate) Fibers in Benzyl Alcohol // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – **59**. – P. 1191–1194.