

А. В. Горобець, П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан

**Флуоровмісні мембрани з антибактеріальними властивостями***(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картелем)**Отримано гідрофільні мембрани з антибактеріальною активністю в процесі іммобілізації бактерицидного агента йоду на поверхні флуоровмісних мембран, попередньо модифікованих УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону, та досліджено функціональні, транспортні й бактерицидні характеристики модифікованих мембран.*

Відомо, що однією з головних перешкод для тривалого застосування мембран є їхня схильність до біологічного забруднення та біодеструкції [1, 2]. Формування та модифікування мембран біоцидними різної хімічної будови реагентами, які мають антимікробну активність і запобігають забрудненню їх різноманітною мікрофлорою, значною мірою сприятиме збереженню їх продуктивності та подовженню тривалості їхньої експлуатації [3, 4]. Досить перспективним для створення полімерних мембран з антибактеріальними властивостями є іммобілізація на поверхні останніх йоду з високою бактерицидною дією щодо мікроорганізмів. Дезінфекційні властивості йоду — це здатність замінювати ковалентно-зв'язаний гідроген у  $-OH-$ ,  $-NH-$ ,  $-SH-$  й  $-CH-$  групах молекул, які містяться в клітинних стінках бактерій [5].

У присутності полімерів, здатних зв'язувати йод (йодофорів) з функціональними групами, що містять кисень, утворюються донорно-акцепторні комплекси. У полівініл-2-піролідон — йоді (ПВП —  $I_3$ ) йодофором є ПВП. Основна різниця між йодофором та розчином йоду полягає в тому, що йодофор підтримує дуже низьку концентрацію йоду в розчині [6, 7].

Одним із способів іммобілізації бактерицидних речовин на поверхні мембран є утворення відповідних реакційоздатних груп, які з бактерицидними полімерами утворюють полімер-полімерні комплекси, що призводить до закріплення селективного шару з антибактеріального полімеру [8]. Для ефективного прищеплення йоду до поверхні флуоровмісних мембран значний інтерес представляє модифікування мембран прищепленням ПВП з подальшим утворенням комплексу прищеплений ПВП —  $I_3$  [9].

Раніше було показано [10], що при активуванні інертної поверхні флуорополімерів для подальшої функціоналізації через прищеплення мономерів можна ефективно застосовувати фотоініційовальну прищеплену полімеризацію функціональних мономерів. Так, у публікації [10] нами розроблено методику модифікування поверхні флуоровмісних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону.

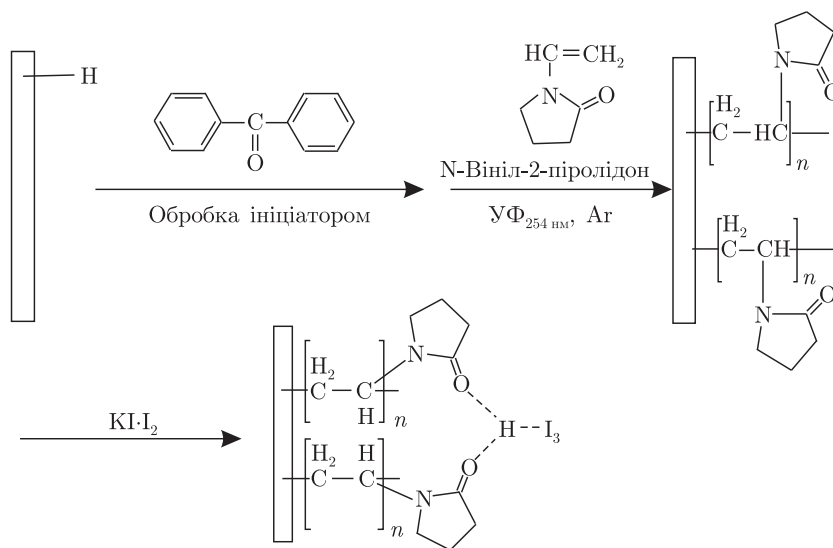
З урахуванням викладеного, нами було отримано гідрофільні мембрани з антибактеріальною активністю в процесі іммобілізації бактерицидного агента йоду на поверхні флуоровмісних мембран, попередньо модифікованих УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону, та досліджено функціональні, транспортні та бактерицидні характеристики модифікованих мембран.

**Матеріали та методи досліджень.** *Формування мембран.* Для модифікування поверхні флуоровмісних мембран використовували мембрани, сформовані з полімерів (кополімер вініліденфлуориду з тетрафлуороетиленом (Ф-42Л, Науково-виробниче об'єднання

“Пластполимер”, Росія) та кополімер вініліденфлуориду з гексафлуоропропіленом (Ф-62) (“Fluka”) методом інверсії фаз [11].

*Модифікування мембран.* Модифікування поверхні флуоровмісних мембран проводили шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону (“Fluka”) [10]. Отримані мембрани витримували у розчині фотоініціатора — бензофенону (“Fluka”) з масовою концентрацією 4% впродовж 20 хв, потім мембрани поміщали в кварцовий фотохімічний реактор, в який наливали розчин мономера N-вініл-2-піролідону (масова концентрація 1–30%), та проводили опромінення зразка впродовж 5–30 хв при  $(40 \pm 5)$  °C в атмосфері аргону. Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей мембрани з прищепленим ПВП обробляли водно-спиртовим (70 : 30) розчином KI · I<sub>2</sub> (“Fluka”) концентрацією  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/л для утворення комплексу ПВП — I<sub>3</sub>. Після закінчення реакції мембрану відмивали бідистильованою водою від мономера й гомополімера та від надлишкового й адсорбованого йоду в апараті Сокслета протягом 6 год.

Схема модифікації поверхні мембран:



Ступінь прищеплення (СП) модифікованих мембран визначали гравіметрично, згідно з співвідношенням:

$$\text{СП} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100\%,$$

де  $W_0$  — маса початкової мембрани;  $W_t$  — маса модифікованої мембрани.

*Методики визначення характеристик мембран.* Для вивчення транспортних характеристик отриманих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточно-го типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, США). Робочий тиск 0,1 МПа.

З метою визначення коефіцієнта затримання ( $R$ ) мембран використовували водні розчини поліетиленгліколю (ПЕГ) (“Fluka”) з молекулярними масами 10 000, 20 000 й 35 000 з масовою концентрацією 2,5 кг/м<sup>3</sup>, які пропускали через початкові та модифіковані мембрани. Концентрацію ПЕГ у початковому розчині та фільтраті визначали за допомогою інтерферометра ЛІР-2; бактерицидну активність мембран — фільтруванням суспензії грамнегативної бактерії *Escherichia coli* BE 101 та грампозитивної бактерії *Staphylococcus aureus*

ССМ 209 у стерильному фізіологічному розчині NaCl через досліджувану мембрану. Контролем слугувала немодифікована мембрана [12].

Наявність прищепленого ПВП та комплексу ПВП — I<sub>3</sub> вивчали на початкових і модифікованих мембранах методом ІЧ спектроскопії (спектрометр Tensor 37, Bruker).

Структуру мембран досліджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Сухі мембрани були покриті золотом та зняті за допомогою мікроскопа S-3400N (Oxford).

Гідрофільність мембран вивчали вимірюванням крайових кутів змочування її поверхні водою методом сидячої краплі [10].

**Результати та їх обговорення.** Відомо, що прищеплення полімерів до поверхні флуоромісних мембран значно впливає на їх транспортні та селективні характеристики. Це пов'язано з перекриванням пор прищепленими полімерними шарами та зменшенням їх ефективного радіуса. На підставі досліджень розділювальних властивостей мембран відносно водних розчинів ПЕГ з різними молекулярними масами нами отримано дані, за допомогою яких можна опосередковано зробити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран (табл. 1). Було також виявлено, що при модифікуванні мембран ПВП відбувається зменшення їх водопроникності ( $J_V$ ) та збільшення  $R$  ПЕГ. Спостерігалось зменшення крайового кута змочування мембран водою, що дало змогу стверджувати істотну гідрофілізацію поверхні модифікованих мембран порівняно з немодифікованими. При вивченні впливу природи флуоромісного полімеру на ступінь прищеплення ПВП показано, що кількість прищепленого ПВП на поверхні мембрани, сформованої з полімеру Ф-62 більша, ніж на поверхні мембрани з полімеру Ф-42 (див. табл. 1). Даний висновок можна пояснити високою стійкістю Ф-42 до ультрафіолетового опромінення, що ускладнює утворення макрорадикалів на поверхні мембран. Це зумовлює значно менший ступінь прищеплення ПВП порівняно з мембраною, сформованою з полімеру Ф-62 [10].

Як видно з результатів, наведених у табл. 1, прищеплення ПВП до поверхні мембран приводить до значної їх гідрофілізації. Крім того, спостерігається падіння водопроникності модифікованих мембран у порівнянні з немодифікованими, що, ймовірно, зумовлене перекриванням пор мембрани прищепленими ланцюгами ПВП. З останнім може бути також пов'язане чітко виражене збільшення  $R$  ПЕГ різних молекулярних мас з їх водних розчинів на модифікованих мембранах щодо немодифікованих. Часткова зміна водопроникності та  $R$  ПЕГ мембран, модифікованих комплексом ПВП — I<sub>3</sub> порівняно з ПВП, може відбуватися за рахунок ущільнення структури селективного модифікованого шару в результаті утворення комплексу ПВП — I<sub>3</sub>.

Таблиця 1

| Полімер                    | СППВП, % | $J_V$ , л · м <sup>2</sup> /год | $R$ , %              |                      |                      | Кут змочування, град |
|----------------------------|----------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                            |          |                                 | ПЕГ <sub>10000</sub> | ПЕГ <sub>20000</sub> | ПЕГ <sub>35000</sub> |                      |
| Ф-42Л                      | 0        | 160                             | 0                    | 15                   | 40                   | 100                  |
| Ф-42Л+ПВП                  | 7,3      | 142                             | 24                   | 62                   | 92                   | 40                   |
| Ф-42Л+ПВП — I <sub>3</sub> | 7,3      | 139                             | 27                   | 66                   | 93                   | 39                   |
| Ф-62                       | 0        | 160                             | 0                    | 0                    | 18                   | 107                  |
| Ф-62+ПВП                   | 18,0     | 137                             | 14                   | 32                   | 69                   | 38                   |
| Ф-62+ПВП — I <sub>3</sub>  | 18,0     | 133                             | 17                   | 33                   | 70                   | 37                   |

Примітка. Концентрація бензофенону 4%; тривалість УФ-опромінення 20 хв; концентрація N-вініл-2-піролідону 20%; тривалість іммобілізації йоду 20 хв.

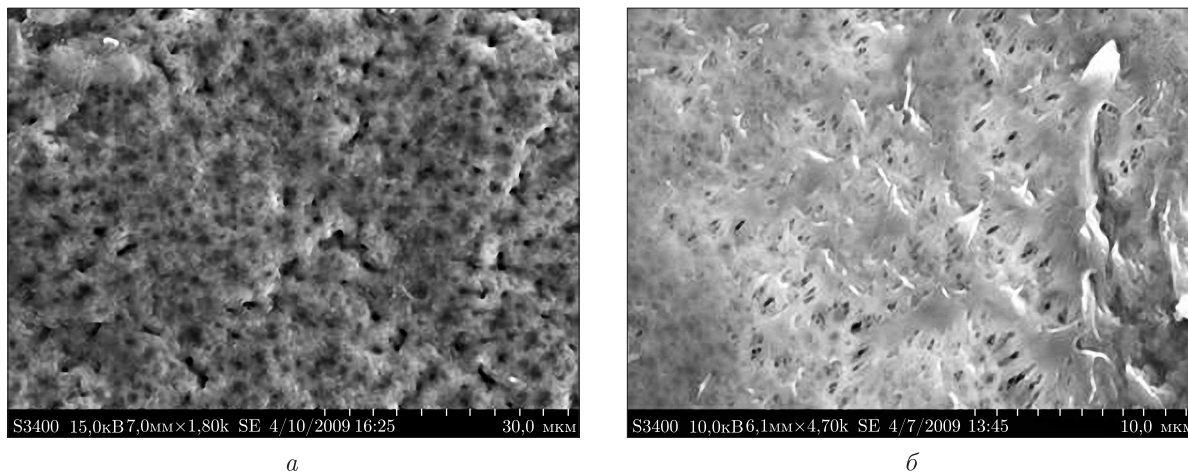


Рис. 1. СЕМ мікрофотографії поверхневого шару флуоровмісних мембран:  
 а — немодифікована мембрана; б — мембрана з прищепленим ПВП

Пористу структуру немодифікованої мембрани ілюструє рис. 1, а. Пориста структура майже проглядається на рис. 1, б, проте вже спостерігається хвилюподібне нашарування прищепленого ПВП.

Аналіз ІЧ-спектрів немодифікованих та модифікованих мембран дозволяє зробити висновки про хімічне прищеплення ПВП до поверхні флуоровмісних мембран. Так, на ІЧ-спектрах мембран з досліджуваних полімерів видно, що поява смуги поглинання при частоті  $1640\text{ см}^{-1}$ , відповідає валентним коливанням С=О-груп у ПВП. Крім того, спостерігається зростання інтенсивності піку поглинання при  $2950\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням зв'язків С–Н [12].

Подальшим етапом нашої роботи було вивчення антибактеріальних властивостей отриманих мембран при іммобілізації йоду, в процесі утворення комплексу ПВП —  $I_3$ , залежно від концентрації розчину  $KI \cdot I_2$ . При цьому флуоровмісні мембрани з прищепленим ПВП (ступінь прищеплення ПВП 7,3%) поміщали у розчини  $KI \cdot I_2$ . Дослідження показали, що вже при концентрації розчину  $KI \cdot I_2\ 10^{-3}$  моль/л бактерицидна активність модифікованих мембран становить 100%.

ФП-ПВП —  $I_3$  мембрани проявляють 100% бактерицидну активність як до грамнегативної бактерії *Escherichia coli* BE, так і до грампозитивної бактерії *Staphylococcus aureus* ССМ 209 вже після 10 хв модифікування, що, ймовірно, пов'язано зі швидким досягненням динамічної рівноваги утворення комплексу ПВП —  $I_3$  (табл. 2).

Як видно з табл. 2, мембрани характеризуються високою бактерицидною активністю відносно штаму грамнегативної бактерії *Escherichia coli* BE впродовж тривалого часу.

Таблиця 2

| Характеристика флуоровмісних мембран                       | Полімер |                   |      |                  |     |    |
|--|---------|-------------------|------|------------------|-----|----|
|  | Ф-42Л   | Ф-42Л+ПВП — $I_3$ | Ф-62 | Ф-62+ПВП — $I_3$ |     |    |
| Тривалість збереження антибактеріальних властивостей, доба | 0       | 50                | 60   | 0                | 50  | 60 |
| Бактерицидна активність*, %                                | 0       | 100               | 88   | 0                | 100 | 93 |

\* *Escherichia coli* BE.

Незначне зниження їх активності можна пояснити частковим руйнуванням комплексу ПВП – I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Таким чином, в результаті виконаних експериментальних досліджень нами отримано селективні гідрофільні мембрани з флуоровмісних полімерів, що проявляють антибактеріальні властивості як до грамнегативних, так і до грампозитивних бактерій.

1. *Baker J. S., Dudley L. Y.* Biofouling in membrane systems: A review // *Desalination*. – 1998. – **118**. – P. 81–90.
2. *Tashiro E.* Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules // *Macromol. Mater. Eng.* – 2001. – **286**, No 2. – P. 63–87.
3. *Tiller J. C., Lee S. B., Lewis K.* Polymer surface derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborn bacteria // *Biotechnol. and Bioeng.* – 2002. – **79**, No 7. – P. 465–471.
4. *Tiller J. C., Liao C. J., Lewis K.* Designing surface that kill bacteria on contact // *Appl. Biolog. Sci.* – 2001. – **98**, No 11. – P. 5981–5985.
5. *Flemming H.-C., Schaule G.* Biofouling on membranes – a microbiological approach // *Desalination*. – 1988. – No 70. – P. 95–103.
6. *Hendley J. O.* PVP-IODINE. Povidone Iodine Antiseptic Agent // *Int. Spec. Products*. – 2004. – No 1. – P. 30.
7. *Rackur H.* New aspects of mechanism of action of povidone-iodine // *J. Hosp. Infect.* – 1985. – No 6. – P. 13–23.
8. *Taniguchi M., Belfort G.* Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type // *J. Membrane Sci.* – 2004. – **231**. – P. 147–157.
9. *Uyama Y., Kato K., Ikada Y.* Surface modification of polymers by grafting // *Adv. Polym. Sci.* – 1998. – **137**. – P. 1–39.
10. *Горобець А. В., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф.* Модифікування поверхні флуоровмісних мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону // *Полімер. журн.* – 2008. – **30**, № 2. – С. 158–162.
11. *Горобець А. В., Вакулюк П. В., Бутенко К. В., Бурбан А. Ф.* Формування мембран із флуоровмісних полімерів // *Наук. зап. Хімічні науки і технології.* – 2007. – **66**. – С. 19–26.
12. *Деклар. пат. на корисну модель, UA29307U* Україна. Спосіб отримання флуоровмісних мембран / А. Ф. Горобець, П. В. Вакулюк, В. В. Коновалова, А. Ф. Бурбан. – Заявл. 05.09.2007; Опубл. 10.01.2008; Бюл. № 1.

Національний університет “Києво-Могилянська академія”

Надійшло до редакції 22.04.2009

**A. V. Gorobets, P. V. Vakuliuk, A. F. Burban**

### **Fluor-containing membranes with antibacterial properties**

*We describe a convenient method for the fabrication of antibacterial hydrophilic membranes. These membranes are prepared by immobilizing an antibacterial agent (iodine) on the surface of fluor-containing membranes which were modified by the UV-initiated grafting of N-vinylpyrrolidone. An investigation of functional, transport, and bactericidal properties of those membranes is also reported.*