

РОЗРОБЛЕННЯ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН З АНТИБАКТЕРІАЛЬНОЮ АКТИВНІСТЮ МЕТОДОМ „LAYER BY LAYER” З ВИКОРИСТАННЯМ ГУАНІДИНВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

В.В. Коновалова, Г.А. Побігай, С. Г. Бартош, А.Ф. Бурбан, М. Л. Брюнінг*

Національний університет «Києво-Могилянська академія», Київ

*Мічиганський державний університет, США

e-mail: vita@ukma.kiev.ua

З метою посилення боротьби з біозабрудненням, нанофільтраційні мембрани були отримані шляхом модифікування промислових ультрафільтраційних полісульфонових мембран методом „layer by layer”. Поліелектролітний комплекс утворювався по черговим нанесенням поліаніону – полістиренсульфонату та полігуанідину або полібігуанідину як полікатіонних біоцидних полімерів. Модифікування мембран підтверджено методом ІЧ-спектроскопії та дзета-метрії. Досліджено антибактеріальні та транспортні характеристики модифікованих мембран.

Ключові слова: біозабруднення мембран, нанофільтрація, „layer by layer”, модифікування мембран, полігексаметиленгуанідин.

Вступ

Нанофільтрація (НФ) займає надзвичайно важливе місце в сучасних мембранних технологіях. В більшості випадків НФ застосовується в технології водоочищення, подібно зворотному осмосу, але порівняно вища проникність нанофільтраційних мембран при нижчих робочих тисках є значною перевагою при її застосуванні [1-2]. Суттєво ускладнюють процес експлуатації всіх типів мембран такі фактори як зміна характеристик мембран протягом тривалого їх використання, біологічне забруднення поверхні та недостатня селективність, що пов'язано з умовами формування та функціонування мембран. Тож розробка стійких до біообростання мембран при вищих продуктивності та селективності могли б значно розширити області застосування нанофільтрації [3].

З метою розв'язання цих проблем особливу увагу надають модифікуванню промислових мембран з використанням хімічних, фізичних та фізико-хімічних процесів [4]. В результаті модифікування мембрана може набути бажаних характеристик без погіршення при цьому її інших властивостей (механічної міцності, стійкості до різноманітних середовищ, проникності та ін.). Тому актуальним є створення нових нанофільтраційних мембран з покращеними функціональними властивостями шляхом поверхневого модифікування вже існуючих промислових мембран. Це дозволить уникнути довготривалих та дорогих стадій синтезу нового полімеру і розроблення методик отримання мембран на його основі.

Існуючі засоби по боротьбі з забрудненням мембран включають попередню обробку сировини [5], періодичну промивку мембран [6], включення антибактеріальних металічних частинок в мембрани [7-9] та модифікування поверхні амонійними групами [10-14].

В даній роботі проводили модифікування поверхні мембран методом „layer by layer”, який базується на по черговій пошаровій адсорбції полікатіонів та поліаніонів (рис.1). Даний метод модифікування мембран є простим у виконанні та добре контрольованим [15-17]. Використання при цьому полікатіонних біоцидних полімерів, таких як полігуанідин та полібігуанідин, дає змогу отримати плівки з антибактеріальними властивостями.

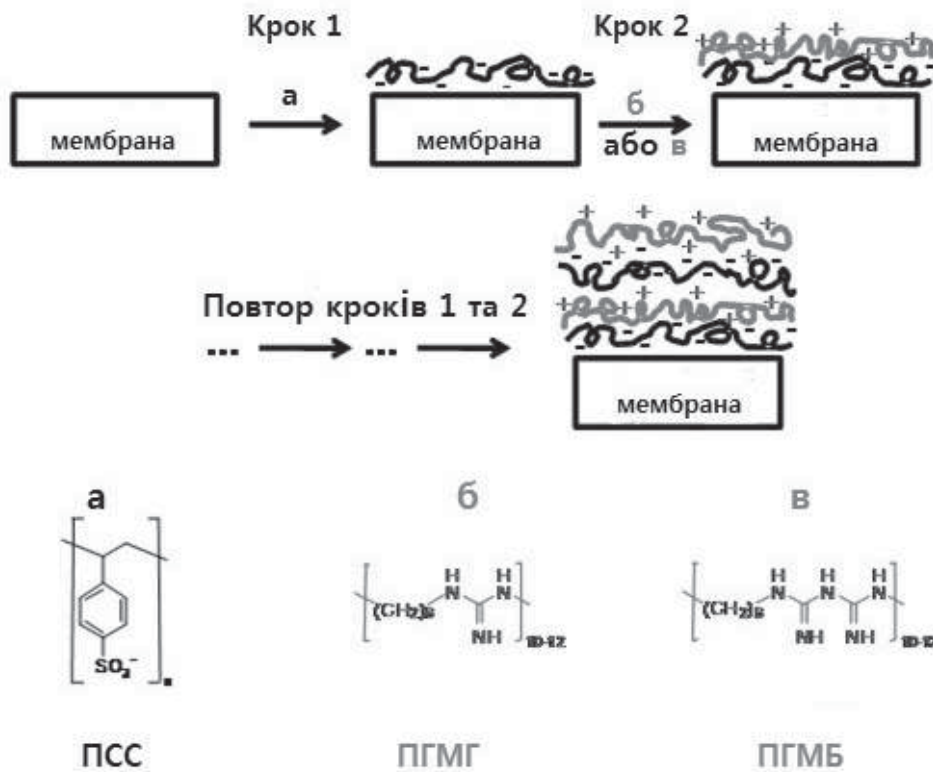


Рис. 1. Схема модифікування полімерних мембран методом „layer by layer” з використанням (а) полістиренсульфонату (ПСС), та (б) полігексаметилегуанідин хлориду (ПГМГ) або (в) полігексаметиленбігуанідин хлориду (ПГМБ).

Матеріали і методи

Формування поліелектролітних багатошарових плівок полягало у почерговому зануренні ультрафільтраційних поліетерсульфонових (PES) мембран (50kDa, Microdyn-Nadir) в розчині полістиренсульфонату (ПСС, Sigma-Aldrich, $M_w = 70,000$ Da) та полігексаметилегуанідину (ПГМГ, Україна) або полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ, Вантоцил ІВ, Arch Biocides) та промивці дистильованою водою протягом 3 хвилин після адсорбції кожного полімеру. Час адсорбції становив 10 хвилин для початкового ПСС шару та 5 хвилин для кожного наступного. Для цього використовували 0.02М ПСС в 0.5 М NaCl, та pH=5,7. Розчин поліетиленметилгуанідину містив 1.0 % ПГМГ (0.169 М) в 0.5 М NaCl, і pH =7,4. ПГМБ був адсорбований з розчину, що містив, 1% ПГМБ (0.15 М) в 0.5 М NaCl з pH=5,4.

Значення дзета-потенціалу поверхні ПЕС мембран визначали за допомогою електрокінетичного аналізатора Anton Paar Electro Kinetic Analyzer.

ІЧ-спектроскопію сформованих методом „layer by layer” плівок на Al-захищеному Si проводилися з використанням спектрометра Nicolet Magna-IR 560 при 80°. УФ/озоново очищені пластини з алюмінієвим покриттям використовували як фон зразка. Товщина сформованих плівок на захисній пластині була визначена обертовим аналізатором еліпсометрії (J.A. Woollam model M44) з кутом падіння 75° та становила 30±2 нм для 6 бішарів. Товщина визначалась з трьох точок на кожному Al -захищеному субстраті.

Для дослідження транспортних властивостей мембран використовували циліндричну ультрафільтраційну комірку непроточного типу (Millipore) Amicon 8050. Дослідження проводили при кімнатній температурі та робочому тиску 200 кПа. Коефіцієнти затримання (R) були визначені для розчинів 0.01 М NaCl або CaCl₂ та MgSO₄ за рівнянням:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%,$$

де C_f і C_p є концентрацією солей у початковому розчині та пермеаті, відповідно.

Концентрацію електролітів визначали кондуктометрично.

Для визначення антибактеріальної активності використовували штам грам-негативних бактерій *Escherichia coli* НВ 101, з Української Колекції Мікроорганізмів. Бактерії вирощували на агарі, що містив Nutrient Broth No.1 (Fluka).

Суспензію мікроорганізмів готували в стерилізованому фізичному розчині. 50мл суспензій, що містили $4 \div 5 \cdot 10^5$ клітин/мл були розведені в 50 мл фізіологічного розчину і відфільтровані через досліджувану мембрану при кімнатній температурі та робочому тиску 200 кПа. Після фільтрації, мембрани інкубували на середовищі Endo Agar (Fluka) протягом 24 годин при 37°C . Бактерицидну активність розраховували як:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100\% ,$$

де N_1 та N_2 є кількістю життєздатних колоній на контрольній та модифікованій мембранах, відповідно.

Як контроль використовували немодифіковану ПЕС мембрану.

Фільтрація певного об'єму суспензії бактерій дозволяє кількісно трансформувати бактерії на мембранній поверхні як клітинний осад. На рис. 2 показано зразки таких клітинно-забруднених мембран після їх інкубації на поживному середовищі. Відсутність колонієутворюючих одиниць на поверхні модифікованих мембран свідчить про високу антибактеріальну активність їх поверхні.

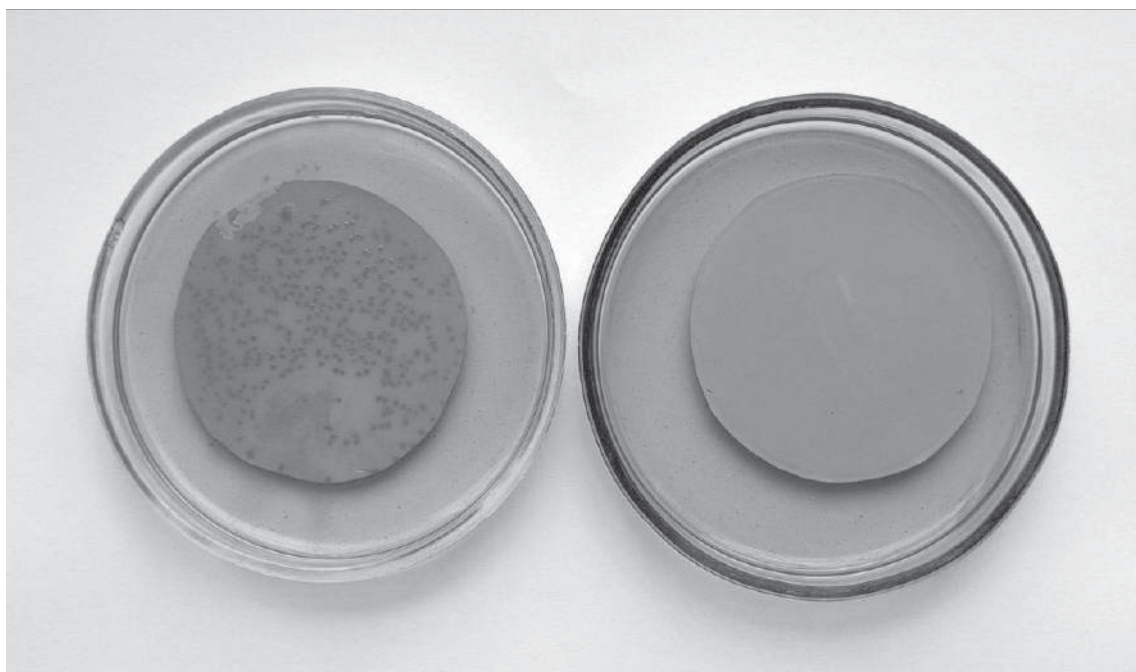


Рис. 2. Мікробний ріст на поверхні немодифікованої ПЕС мембрани та модифікованої ПГМБ.

Результати та їх обговорення

Утворення поліелектролітного комплексу пошаровою адсорбцією (ПСС/ПГПМГ) або (ПСС/ПГМБ) контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії. ІЧ-спектри (ПСС/ПГМГ) та (ПСС/ПГМБ) плівок при 3600-2800 та 1800-1000 cm^{-1} представлені на рис.3 та рис.4, відповідно. Інтенсивність поглинання збільшується при нанесенні кожного наступного шару, тим самим підтверджуючи факт адсорбції та рівномірне утворення поліелектролітного комплексу.

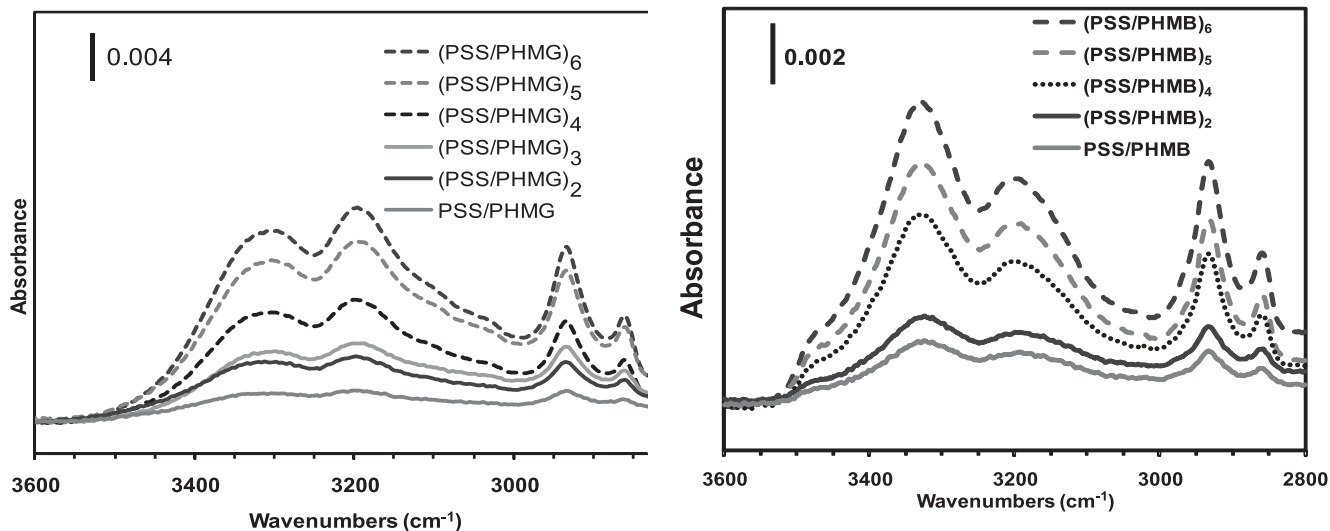


Рис. 3. ІЧ-спектр (ПСС/ПГМГ)_x та (ПСС/ПГМБ)_x плівок, адсорбованих на алюміній-захищених силікатних пластинах при довжині хвилі 2800 -3600 cm^{-1} .

Результати ІЧ-спектроскопії (ПСС/ПГМГ) і (ПСС/ПГМБ) плівок, утворених на алюміній-захищених силікатних пластинах показали сильні абсорбційні смуги на 1500-1700 cm^{-1} , 1100-1250 cm^{-1} , і 2800-3500 cm^{-1} . Типи коливань, що відповідають цим смугам, представлені у вигляді таблиці 1.

Таблиця 1. Піки смуг ІЧ поглинання для (ПСС/ПГМГ) та (ПСС/ПГМБ) плівок

Довжина хвилі (cm^{-1})	Природа коливань	Функціональні групи
3320	ν^s (H-N-H)	гуанідин
3180	ν (N-H)	гуанідин
2800-3000	ν^s (H-N ⁺ -H)	гуанідин
1550-1640	ν^{as} (NCN)	гуанідин
1588	ν (C=N)	гуанідин
1550	ν (C=N)	бігуанідин
1400-1500	ν (C-N) + δ (N-H)	гуанідин
1120-1250	ν (OSO)	сульфонат

На рис. 4. показані залежності інтенсивності поглинання смуг від кількості (ПСС/ПГМГ) бішарів для двох специфічних ІЧ-абсорбцій, 1643 cm^{-1} і 1009 cm^{-1} , що характеризують ПГМГ та ПСС, відповідно. Спектр (ПСС/ПГМБ) плівок демонструє схожу до (ПСС/ПГМГ) залежність. Інтенсивність поглинання підвищується з кожним наступним шаром. За винятком третього нанесеного бішару, плівки показують приблизно лінійне збільшення товщини плівки з кількістю нанесених шарів.

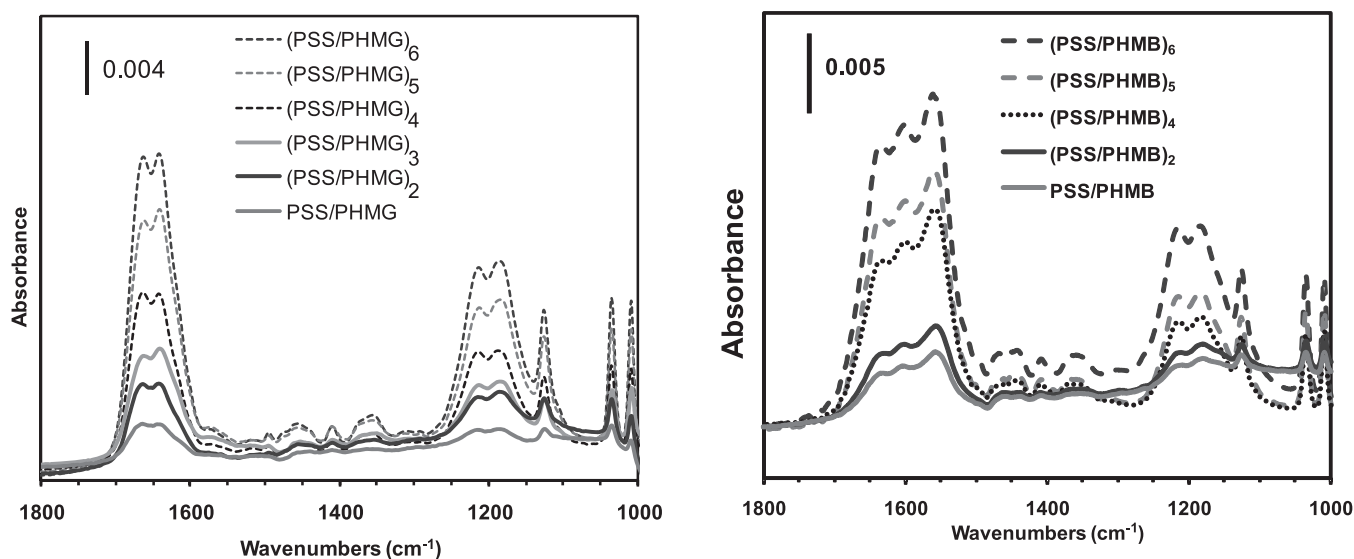


Рис. 4. ІЧ-спектр 1-6 бішарів (ПСС/ПГМГ) та (ПСС/ПГМБ) плівок, адсорбованих на алюміній-захищених силікатних пластинах при довжині хвилі $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

Дослідження дзета-потенціалу поверхні модифікованих мембран

Затримування іонів при нанофільтрації залежить від Доннанівського ефекту, який є функцією фіксованого заряду мембрани. Рис.5. показує зміну дзета-потенціалу модифікованих ПЕС мембран в залежності від кількості адсорбованих ПСС/ПГМГ або ПСС/ПГМБ шарів.

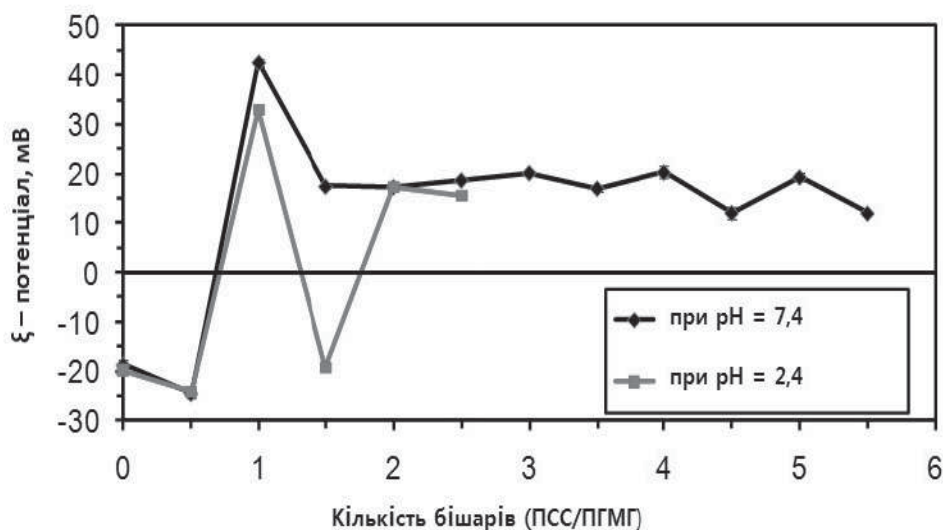


Рис. 5. Дзета-потенціал поверхні ПЕС/(ПСС/ПГМГ)_x мембранних шарів.

Немодифіковані мембрани є негативно зарядженими, і тому початковий дзета-потенціал їх поверхні дорівнює -20 mV. Нанесення першого ПСС шару відбувається за рахунок гідрофобно-гідрофобних взаємодій між мембраною та полістиренсульфонатом і призводить до зростання величини негативного заряду на поверхні та зниження дзета-потенціалу. Наступна адсорбція ПГМГ при рН 7,4 змінює дзета-потенціал з -25 мВ до $+43$ мВ, який відповідає повній зміні заряду поверхні мембрани під час полікатионної адсорбції. Проте, всі подальші кроки по нанесенню поліаніонних та полікатионних шарів при рН 7,4, до утворення 5,5 бішарових плівок показують дзета-потенціал поверхні близько 20 мВ. Відсутність перезарядки поверхні після нанесення ПСС може свідчити про недостатню поліелектролітну адсорбцію, проте дані зі зниженням потоку після нанесення кожного шару, а також ІЧ-спектри плівок свідчать про рівномірне утворення поліелектролітного комплексу на поверхні мембрани. Ймовірно поясненням послідовних позитивних дзета-потенціалів поверхні є дифузія полікатиону крізь плівку. Тому зміна рН може також вплинути на дзета-потенціал ПСС/ПГМГ плівок шляхом зміни ступеню протонування гуанідинних груп ПГМГ. Для збільшення густини заряду ПГМГ груп, ми осаджували плівки при рН 2.4, і, як результат, дзета-потенціал після нанесення другого ПСС шару становив -20 мВ. Проте надалі, для плівок, що містили 2 і 2,5 бішари, дзета-потенціали становили додатні величини і були схожі на ті, що і на плівках, осаджених при рН 7.4, і залишалися на рівні близько 20 мВ.

Дослідження транспортних властивостей модифікованих мембран

Коефіцієнт водопроникності для ПЕС мембран, вкритих різною кількістю (ПСС/ПГМГ) та (ПСС/ПГМБ) бішарів представлені на рис.6. Як і очікувалось, потік розчинника різко знижується із збільшенням кількістю адсорбованих бішарів, але, навіть, після нанесення 4 бішару, водопроникність мембран була близько до типової комерційної нанофільтраційної мембрани. Нанесення першого бішару призвело до більшого зниження потоку для ПСС/ПГМБ ніж для ПСС/ПГМГ, але при подальшій адсорбції бішарів, потоки були приблизно однаковими для обох систем. Максимальна продуктивність можлива при нанесенні кількох бішарів, проте висока НФ селективність й антибактеріальні властивості, ймовірно, досягаються за оптимальної кількості бішарів для конкретного випадку.

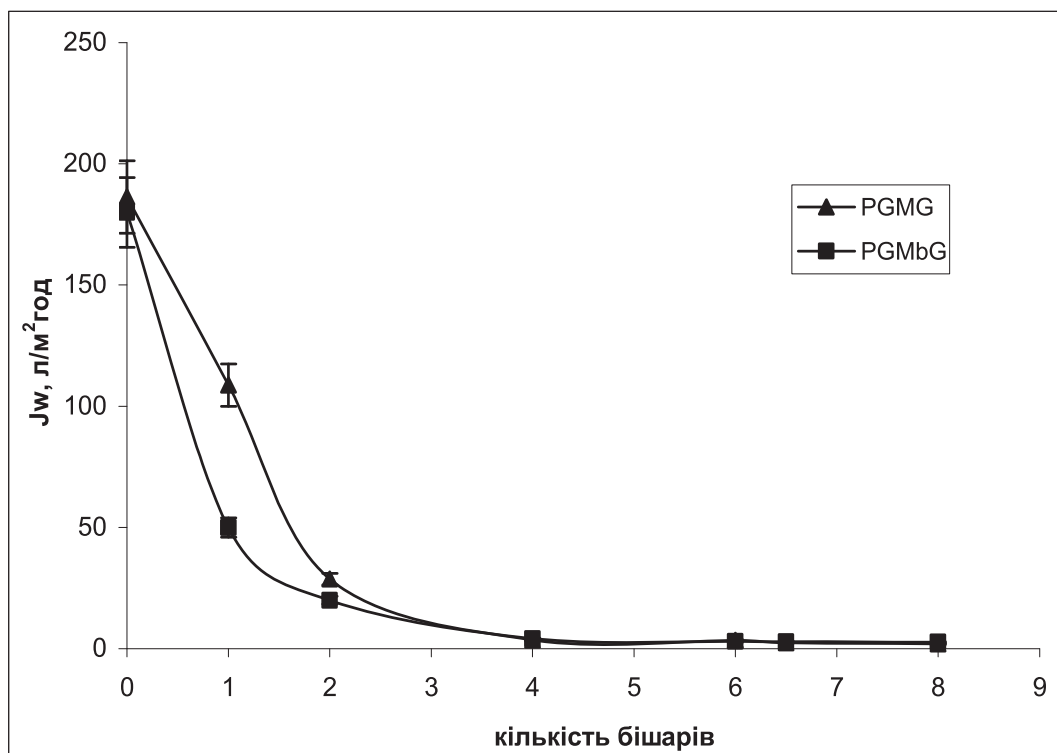


Рис. 6. Водопроникність модифікованих (ПСС/ПГМГ)_x- та (ПСС/ПГМБ)_x- ПЕС ультрафільтраційних мембран ($\Delta P=200$ кПа).

Затримувальна здатність отриманих мембран стосовно електролітів типу 1:1, 2:2, та 1:3 представлена в таблиці 2. Коефіцієнт солезатримання зростає із ростом величини заряду затримувального йону, що є характерним для заряджених мембран.

Значення коефіцієнтів затримування солей не показують чіткої залежності росту селективності зі збільшенням кількості нанесених бішарів. Так, найвищі значення коефіцієнта затримки характерні для мембран з нанесеними 6-ма шарами. Причому, має значення природа верхнього шару нанесеного на мембрану. Коефіцієнт затримування більший, якщо верхнім шаром є полігуанідинові полімери (6 бішарів) ніж полістиренсульфонат (6.5 бішарів). Як видно з даних таблиці, модифіковані ПСС/ПГМГ мембрани мають високу затримку щодо фосфатів. Затримування солей NaCl та MgSO₄ є вищим для ПСС/ПГМБ плівок, ніж для ПСС/ПГМГ плівок. У всіх випадках, коефіцієнт затримування менший 50%, проте слід враховувати, що фільтрація в закритій комірці проводиться при досить високій концентраційній поляризації, яка обмежує затримування.

Таблиця 2. Коефіцієнт затримання (R, %) електролітів типу 1:1, 2:2 та 1:3 для модифікованих мембран ПЕС/([ПСС /ПГМГ]_n) та ПЕС/([ПСС /ПГМБ] n)

Кількість бішарів	R, %					
	NaCl		MgSO ₄		(NH ₄) ₃ PO ₄	
	ПГМБ	ПГМГ	ПГМБ	ПГМГ	ПГМБ	ПГМГ
4	25.7±2.5	23.7±1.3	32.5±2.4	15.7±2.1	28.3±2.6	31.8±2.2
6	36.5±3.2	23.5±2.1	40.6±2.3	18±2.6	38.9±2.1	47.8±3.2
6.5	21.2±2.5	14.4±2.5	29.5±2.4	25.2±2.5	20.7±3.2	25.5±2.5
8	30.4±2.5	16.7±3.2	31±2.2	20±3.2	25.7±3.5	26.2±2.7

Нанофільтрація застосовується в технології водоочищення та водопідготовки для часткового знесолення води. На відміну від зворотньо-осмотичних мембран, які характеризуються майже 100-відсотковою солезатримкою, НФ мембрани здатні до селективного розділення йонів, за рахунок заряду поверхні. Для нанофільтраційного очищення води дуже важливе значення має затримка мембраною солей жорсткості. Тому актуальним є дослідження затримувальної здатності слабких електролітів в присутності сильних. Як видно з даних таблиці 3, коефіцієнти затримування CaCl₂ близькі до попередніх значень затримки MgSO₄, але в присутності сильного електроліту NaCl затримка по йонах Ca²⁺ зростає, особливо для мембран з нанесеними шістьма шарами і сягає приблизно 50%. Це пояснюється тим, що в присутності сильного електроліту поліелектролітний комплекс нанесений на поверхню мембрани стискається і його ущільнення призводить до росту селективності.

Таблиця 3. Коефіцієнт затримання (R, %) Ca²⁺ для модифікованих мембран ПЕС/([ПСС /ПГМГ]_n) та ПЕС/([ПСС /ПГМБ] n)

Кількість бішарів	R, %			
	CaCl ₂		CaCl ₂ +NaCl	
	ПГМБ	ПГМГ	ПГМБ	ПГМГ
4	24.8±2.1	24.2±2.7	31.8±2.2	28.9±2.1
6	31.6±2.4	23.9±2.0	47±2.5	49.2±2.2
6.5	12 ±1.5	15.6±1.4	18.3±3.2	20±2
8	20.4±2.4	15.4±2.3	24±2.4	18.1±2.3

(Примітка: CaCl₂+NaCl – коефіцієнт затримування йонів Ca²⁺ в присутності сильного електроліту NaCl)

Дослідження антибактеріальної активності мембран

Сучасні публікації порівнюють бактеріальну активність різних олігомерів, що мають кінцеві гуанідинові групи [11]. Так, мінімальна концентрація інгібування олігомерів, що містять в своєму ланцюгу лише дві гуанідинові кінцівки, в розчині складає 140- 180 ppm. Після модифікування такими олігомерами трекових мембран з розміром пор 0,05мкм, останні демонструють 100% бактерицидну активність при концентрації модифікуючого розчину 1000 ppm. Використані в наших дослідженнях ПГМГ та ПГМБ містять значно вищу щільність гуанідинних одиниць, і тому забезпечують високу бактеріальну активність.

Дослідження антибактеріальних властивостей отриманих мембран показали, що бактерицидна активність модифікованих мембран зростає зі збільшенням поліелектролітних бішарів, що пояснюється збільшенням концентрації бактерицидного агенту на поверхні мембрани. Як і очікувалось, присутність двох гуанідинових груп в молекулі гексаметиленбігуанідину підвищує його антимікробну дію, тому (ПСС/ПГМБ) плівки показали вищу антибактеріальну активність ніж (ПСС/ПГМГ), незалежно від кількості шарів в плівці, і (ПСС/ПГМБ) плівки з більш, ніж 4 бішарами досягають 100% бактерицидної активності. ПСС/ПГМГ підтримують в середньому 90% активність для плівок з більш, ніж 4-ма бішарами.

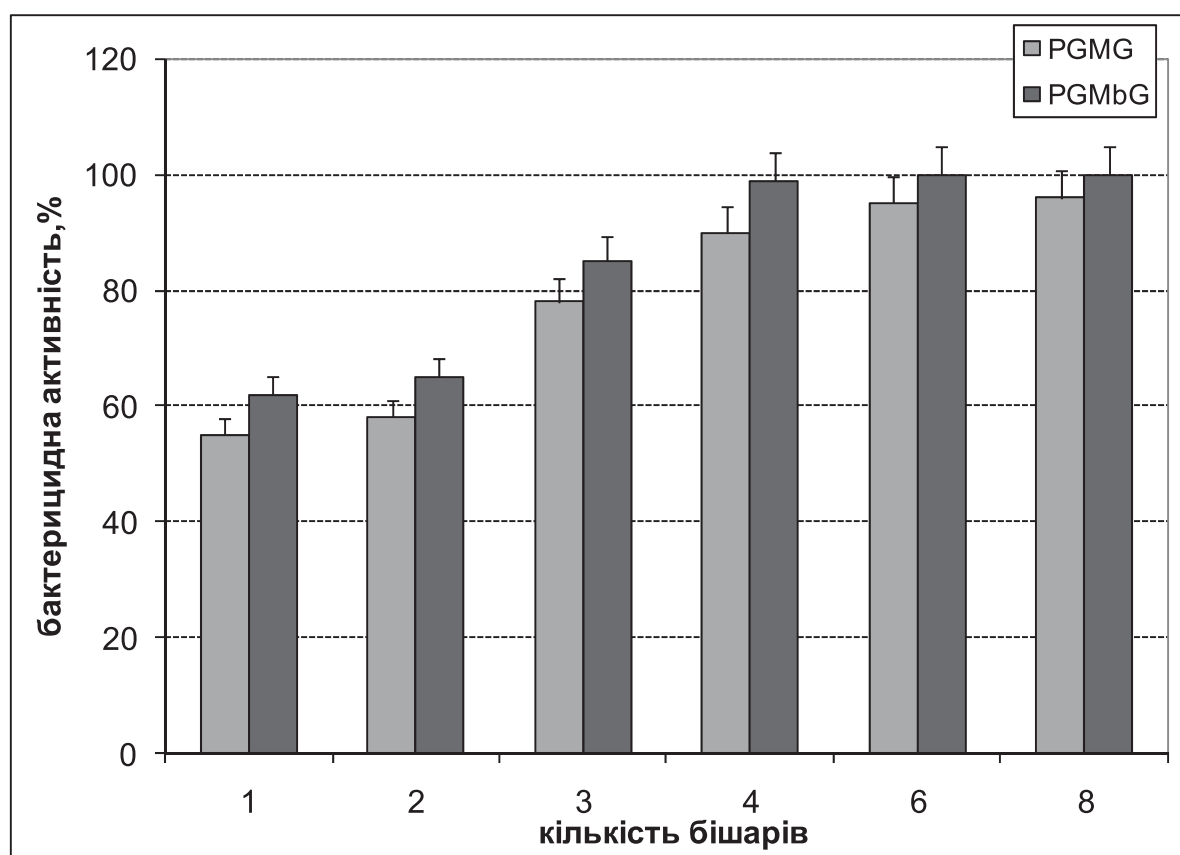


Рис. 7. Бактерицидна активність ПЕС мембран вкритих (ПСС/ПГМБ)_x та (ПСС/ПГМГ)_x плівками щодо *E. coli*.

Висновки

Відпрацьована методика модифікування поліетерсульфонових мембран поліелектролітними комплексами ПГМГ та ПГМБ з ПСС методом „layer by layer”. Модифікування мембран підтверджено методом ІЧ-спектроскопії та дзета-метрії.

Досліджені транспортні характеристики модифікованих мембран. Показано, що водопроникність мембран знижується із ростом нанесених бішарів. Формування однорідного поліелектролітного комплексу досягається при нанесенні щонайменше 4 бішарів. По значенням продуктивності мембрани відповідають нанофільтраційним.

Мембрани характеризуються селективністю щодо електролітів типу 1:1, 2:2, 2:1 та 1:3. Найкращі значення солезатримки характерні для мембран з нанесеними 6 бішарами. Мембрани, з іммобілізованим полігексаметиленбігуанідином мають вищі коефіцієнти затримання щодо солей жорсткості, а мембрани з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином – щодо фосфатів.

Дослідження антибактеріальних властивостей отриманих мембран показали, що бактерицидна активність модифікованих мембран зростає зі збільшенням поліелектролітних бішарів. Мембрани з іммобілізованим ПГМБ мають кращу бактерицидність, ніж мембрани з іммобілізованим ПГМГ.

РАЗРАБОТКА НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ МЕТОДОМ „LAYER BY LAYER” С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В.В. Коновалова, Г.А. Побегай, С. Г. Бартош, А.Ф. Бурбан, М. Л. Брюнинг

Национальный университет «Киево-Могилянская академия», Киев

*Мичиганский государственный университет, США

e-mail: vita@ukma.kiev.ua

Для борьбы с биозагрязнением были получены нанофильтрационные мембраны путем модифицирования промышленных ультрафильтрационных полисульфоновых мембран методом „layer by layer”. Полиэлектролитный комплекс получали последовательным нанесением полианиона – полистиролсульфоната и полигексаметиленгуанидина или полигексаметиленбігуанидина в качестве поликатионных биоцидных полимеров. Модифицирование мембран подтверждено методом ИК-спектроскопии и дзета-метрии. Исследовано антибактериальные и транспортные характеристики модифицированных мембран.

Ключевые слова: биозагрязнение мембран, нанофильтрация, „layer by layer”, модифицирование мембран, полигексаметиленгуанидин.

DEVELOPMENT OF GUANIDINE-BASED ANTIFOULING NANOFILTRATION MEMBRANE BY LAYER BY LAYER TECHNIKE

V.V. Konovalova, G.A. Pobigai, S.G. Bartosh, A.F. Burban, M. L. Bruening

National University «Kyiv-Mohyla Academy», Kyiv

*University of Michigan, USA

e-mail: vita@ukma.kiev.ua

Commercially available polysulfone ultrafiltration membranes were modified “layer by layer” to produce nanofiltration biofouling resistant membranes. The polyelectrolyte complex was obtained through deposition of alternating polyanion (polystyrenesulfonate) layers and polycation (biocide polymers – polyhexamethylenbiguanidine and polyhexamethyleneguanidine) layers. Membrane modification was proven through IR-spectrometry and zeta-potential measurements. Antibacterial and transport properties of modified membranes were studied.

Keywords: biofouling, nanofiltration, „layer by layer”, membrane modification, polyhexamethyleneguanidine.

Список літератури:

1. *Bhattacharyya D.* An overview of Selected Membrane *Techniques* for Environmental Applications / *Bhattacharyya D., Hestekin J., Shah D., Ritchie S.* // *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* — 2002. — 33. P. 61—66.
2. *Reissmann F. G.* Ultrafiltration for the reuse of spent filter backwash water from drinking water treatment / *Reissmann F. G., Uhl W.* // *Desalination.* — 2006. — 198. — P. 225 — 235.
3. *Matthew D. Miller* Controlling the Nanofiltration Properties of Multilayer Polyelectrolyte Membranes through Variation of Film Composition / *Matthew D. Miller, Merlin L. Bruening* // *Langmuir.* — 2004. — 20. — P. 11545 — 11551.
4. *Dudley L. Y.* Pretreatment procedures to control biogrowth and scale formation in membrane systems / *Dudley L. Y., Darton E. G.* // *Desalination.* — 1997. — 110. — P. 11—20.
5. *Ma W.* The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis / *Ma W., Zhao Y., Wang L.* // *Desalination.* — 2007. — 203. — P. 256 — 259.
6. *Kwak S.-Y.* Hybrid Organic/Inorganic Reverse Osmosis (RO) Membrane for Bactericidal Anti-Fouling. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane / *Kwak S.-Y., Kim S. H., Kim S. S.* // *Environ. Sci. Technol.* — 2001. — 35. — P. 2388 — 2394.
7. *Grunlan J. C.* Antimicrobial behavior of polyelectrolyte multilayer films containing cetrimide and silver / *Grunlan J. C., Choi J. K., Lin A.* // *Biomacromolecules.* — 2005. — 6. — P. 1149 — 1153.
8. *Jensen B.* Prevention of biofilm formation by polymer modification / *Jensen B., Kohnen W.* // *J. Ind. Microbiol.* — 1995. — 15. P. 391 — 396.
9. *Lee D.* Antibacterial properties of Ag nanoparticle loaded multilayers and formation of magnetically directed antibacterial microparticles / *Lee D., Cohen R. E., Rubner M. F.* // *Langmuir.* — 2005. — 21. P. 9651 — 9659.
10. *Fu J.* Construction of anti-adhesive and antibacterial multilayer films via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan / *Fu J., Ji J., Yuan W., Shen J.* // *Biomaterials.* — 2005. — 26. P. 6684 — 6692.
11. *Rabea E. I.* Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action / *Rabea E. I., Badawy M. E. T., Stevens C. V.* // *Biomacromolecules.* — 2003. — 4. — P. 1457 — 1465.
12. *Cen L.* Surface Functionalization Technique for Conferring Antibacterial Properties to Polymeric and Cellulosic Surfaces / *Cen L., Neoh K. G., Kang E. T.* // *Langmuir.* — 2003. — 19. — P. 10295 — 10303.
13. *Nakagawa Y.* Disinfection of Water with Quaternary Ammonium Salts Insolubilized on a Porous Glass Surface / *Nakagawa Y., Hayashi H., Tawaratani T.* // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1984. — 47. — P. 513 — 518.
14. *Tiller J. C.* Designing surfaces that kill bacteria on contact / *Tiller J. C., Liao C.-J., Lewis K., Klivanov A. M.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2001, 98, 5981-5985.
15. *Harris J. J.* Layered Polyelectrolyte Films as Selective, Ultrathin Barriers for Anion Transport / *Harris J. J., Stair J. L., Bruening M. L.* // *Chem. Mater.* — 2000. — 12. — P. 1941 — 1946.
16. *Hollman A. M.* Pore Assembled Multilayers of Charged Polypeptides in Microporous Membranes for Ion Separation / *Hollman A. M., Bhattacharyya D.* // *Langmuir.* — 2004. — 20. P. 5418 — 5424.
17. *Krasemann L.* Composite membranes with ultrathin separation layer prepared by self-assembly of polyelectrolytes / *Krasemann L., Tieke B.* // *Mat. Sci. & Eng.* — 1999. — 8-9. — P. 513 — 518.
18. *Vakuliuk P.* Modified track membranes with antibacterial properties / *Vakuliuk P., Burban A., Konovalova* // *Desalination.* — 2009. — 235. P. 160 — 169.