
БИОАКТИВНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТОГО СТЕКЛА

© 2019 г. Т. А. Цыганова^{1,3,*}, Д. С. Шевченко², О. С. Магомедова², О. В. Рахимова²

¹ИХС РАН, 199034 Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²СПбГЭТУ, 197376 Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

³СПб НЦ РАН, 199034 Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 5

*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.18 г.

После доработки 25.02.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

В статье представлены результаты исследований структурных параметров (удельной поверхности, удельный объем пор и диаметр пор) и прочностных характеристик биоактивной мембраны (микротвердость). Мембрана получена на основе высококремнеземного пористого стекла путем модифицирования полиоксомолибдатом кремния. Проведено моделирование прочностных характеристик мембраны в условиях максимального давления вакуумного водоструйного насоса 300 кПа.

Ключевые слова: пористое стекло, пористые фильтры, биоактивные мембраны, полиоксометаллаты, молибдат аммония, коэффициент Пуассона

DOI: 10.1134/S0132665119040139

ВВЕДЕНИЕ

Перед современным материаловедением стоит фундаментальная проблема — получение биоактивных композиционных материалов с заранее заданным комплексом свойств. К подобным объектам можно отнести мембранные фильтры, предназначенные для очистки воды от микроорганизмов. Актуальность разработки альтернативных методов обеззараживания воды связана с наличием исследований, доказывающих, что рост онкологических и сердечнососудистых заболеваний является следствием обеззараживания воды с использованием процедуры хлорирования [1]. В настоящее время самыми эффективными фильтрами для водоподготовки являются мембранные фильтры осмотического действия [2].

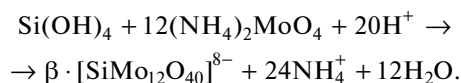
Пористые стекла (ПС), получаемые выщелачиванием двухфазных щелочноборосиликатных (ЩБС) стекол, являются идеальными матрицами для создания биоактивных мембран, поскольку биологически инертны, обладают хорошей продольной упругостью (модуль Юнга, $E = 23.9$ ГПа) [3], имеют поверхность, легко поддающуюся модификации [4–6]. Модифицированные ПС применяются в различных областях: направленный транспорт лекарственных препаратов [6], биосовместимые композиции для ортопедии и травматологии [8], нанопористые материалы с магнитными свойствами [9], носители катализаторов [10], искусственные фотосинтетические системы [11], сенсорные элементы для микрофлюидных чипов для детектирования протекания иммунных реакций [12, 13]. Использование ПС в качестве матриц мембранных фильтров хорошо иллюстрирует работа [14], в которой представлены результаты кинетиче-

ских исследований по диффузии толуола проникать через стеклянный модифицированный фильтр с метилметакрилатными трансплантатами на слое вторичного кремнезема в зависимости от фотооблучения и значения показателя рН, доказывающие влияние указанных факторов на диаметр пор. Полученные в [14] данные позволяют сделать вывод о возможности использования композиционных материалов на основе ПС для селективной фильтрации.

Цель данной работы – синтез биоактивной мембраны на основе высококремнезема ПС, исследование ее структурных параметров, измерение микротвердости и устойчивости к разрушению в реальных условиях эксплуатации. Поверхность ПС модифицированы полиоксомолибдатом кремния, фунгицидные свойства которого были ранее доказаны по отношению к грибу рода *Candida*, вида *Candida albicans*, штамм 920 [15].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения композиционного материала была проведена обработка высококремнеземного ПС состава (мас. %) $95.5\text{SiO}_2 \cdot 4.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ [16] в виде дисков размером 20×2 мм в водном растворе, содержащем 10% молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при рН 1.2. В качестве катализатора использовали соляную кислоту, значение водородного показателя рН раствора, содержащего комплексообразующий реагент, измеряли с помощью рН-метра Sartorius PP-15. Образование полиоксомолибдата кремния, представляющего собою насыщенный гетерополианион (ГПА) структуры типа Кеггина $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, где X – гетероатом кремния с тетраэдрической координацией, а М – атом молибдена [17], происходит за счет взаимодействия молибдат-иона с гелем “вторичного” кремнезема в поровом пространстве ПС [18]:



Следует отметить, что подобные структуры ГПА отличаются высокой термодинамической устойчивостью к процессу вторичной диссоциации ($K_{\text{ГД}} > 100$) [19]. При переходе из раствора в кристаллическое состояние ГПА, не изменяя своего строения, образуют кластерные соединения размером от 2.5 нм, в которых являются элементарным звеном кристаллической решетки. Ранее было установлено, что образование полиоксомолибдата кремния происходит за счет взаимодействия “вторичного” кремнезема с молибдатом аммония как внутри пор ПС, так и на поверхности пористых образцов [20].

Исследование параметров пористой структуры ПС и композита, полученного в результате описанной выше обработкой (ПС-композит) проводилось по изотермам адсорбции–десорбции азота при помощи анализатора текстурных характеристик “Сорбтометр-М”. По полученным изотермам адсорбции проводили расчет удельной поверхности по стандартной методике Brunauer–Emmett–Teller (БЭТ) и построение распределения пор по размерам по методу Barrett–Joyner–Halenda. Электронная микроскопия пористых мембран выполнялась на микроскопе Hitachi S-570 с одновременным элементным анализом (Bruker Quantax 200 with DX system).

Микротвердость композиционного материала измеряли по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 100 г. Расчеты микротвердости проводились по формуле

$$HV = \frac{2F \sin \alpha}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

Таблица 1. Характеристики исходного ПС и композиционного материала на его основе

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор*, см ³ /г	Диаметр пор, нм	Микротвердость HV ₁₀₀ , МПа
ПС	228	0.157	4.6	81.8
ПС-композит	188	0.164	3.5	431

*Примечание. Удельный объем пор [см³/г], определяли из соотношения плотностей пористого и исходного образца, $V_{уд} = 1/\rho_{п} - 1/\rho$, где $\rho_{п}$ – плотность пористого образца, ρ – плотность исходного образца.

где d – диаметр пирамидального отпечатка (мм), F – нагрузка (кгс), α – угол при вершине правильной четырехгранной алмазной пирамидки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены параметры пористой структуры и микротвердость исходного ПС и полученного композитного материала. Измеренных образцов каждого вида было 4. Погрешность измерений параметров пористой структуры составляла $\pm 6\%$; погрешность определения микротвердости – 2% .

Уменьшение диаметра пор в полученном композиционном материале по сравнению с исходным ПС (табл. 1) подтверждают данные электронной микроскопии [20]. В поровом пространстве ПС присутствует полиоксомолибдат кремния, образовавшийся в процессе обработки комплексобразующим реагентом.

Сравнение микротвердости ПС-композита с микротвердостью исходного ПС (табл. 1) показывает, что образование в пористой матрице кристаллического полиоксомолибдата кремния повышает микротвердость полученного композита в 5 раз.

Моделирование прочностных характеристик полученной мембраны фильтра проводили с помощью SolidWorks 2016 Premium – программного комплекса САПР для автоматизации работ промышленного предприятия на этапах конструкторской и технологической подготовки производства. Была смоделирована упрощенная модель мембраны фильтра без учета ее пористости. Созданной модели были присвоены такие характеристики реальной пористой мембраны как: диаметр 20 мм, толщина 2 мм, модуль Юнга пористого стекла 23.9 ГПа [3, 21], коэффициент Пуассона $\mu = 0.17$ (согласно данным, приведенным в работе [22]). Данным характеристикам образца оказалось достаточно для проведения статического анализа. К модели мембраны было приложено давление, равное давлению атмосферного столба на поверхность мембраны при создании противодействия в нижней части сосуда (150 кПа – двойное значение нагрузки, создаваемое насосом, моделируемое в запас прочности) [23]. Моделирование мембраны фильтра проводили при трех нагрузках – 75, 150, 300 кПа. При расчете не учитывали вес водяного столба вследствие его пренебрежительно малого значения по сравнению с давлением, создаваемым при максимальной нагрузке вакуумного насоса. На основании проведенных расчетов были построены эпюры напряжений, исходя из которых, можно сделать вывод о том, что основные деформации приходятся на центральную часть мембраны (рис. 1), однако, данные значения внутренних напряжений (рис. 2) не выходят за пределы допустимого значения, т.е. предела нагрузки, которую создает работающий вакуумный водоструйный насос [23]. Результаты моделирования демонстрируют, что деформация (т.е. разрушение) начинается, когда нагрузка превышает 300 кПа, при условии, что максимальное давление, создаваемое вакуумным водоструйным насосом, составляет около 200 Па, что много меньше модельной нагрузки.

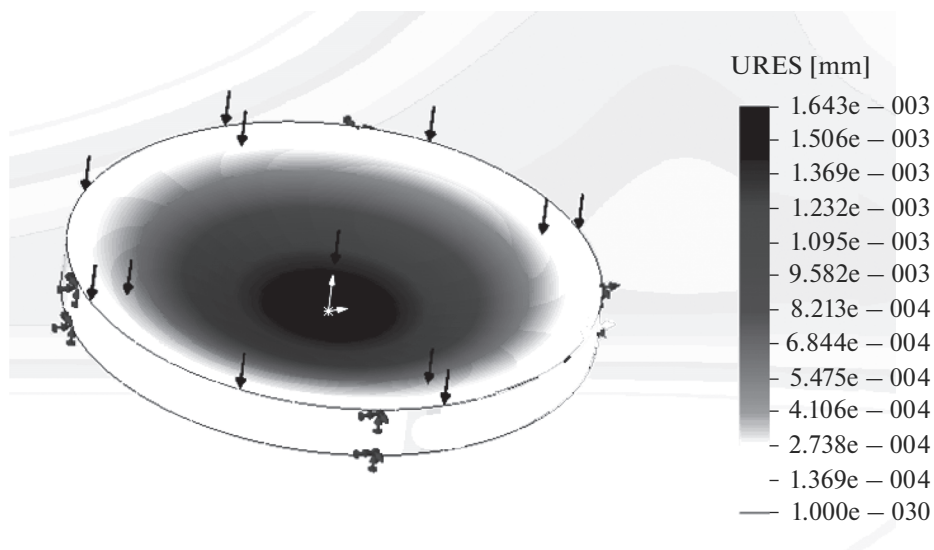


Рис. 1. Эпюры объемной деформации (URES – это результирующее перемещение).

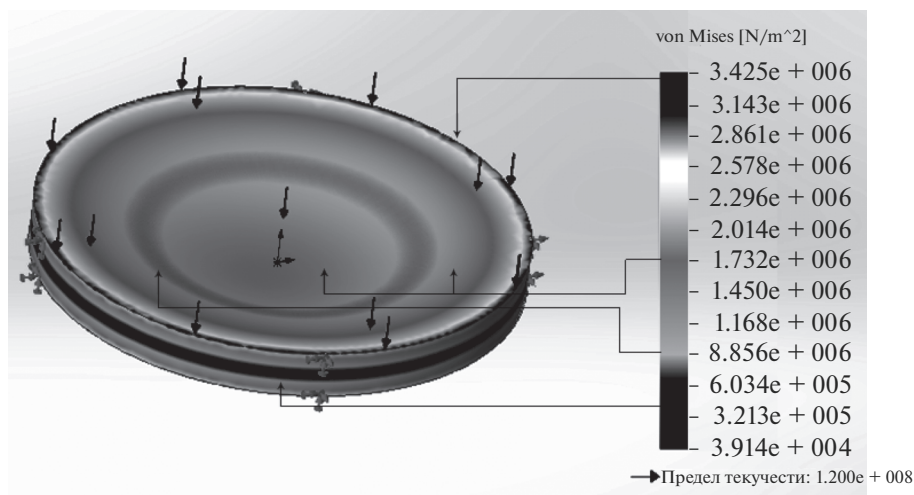


Рис. 2. Эпюры внутренних напряжений, где von Mises – эквивалентное напряжение, позволяющее оценить надежность конструкции из пластичных материалов.

Полученные данные являются доказательством возможности использования разработанной мембраны в условиях реальной эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образование кристаллического полиоксомолибдата кремния в пористой матрице ПС увеличивает микротвердость полученного композита по срав-

нению с исходным материалом в 5 раз. Результаты моделирования механических нагрузок демонстрируют высокую устойчивость мембранного фильтра к механическим нагрузкам, что является отличительной особенностью созданного мембранного фильтра с биоактивным компонентом в его порах от аналогичных.

Работа выполнена в рамках государственного задания по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (тема № 0097-2015-0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воейков В.Л., Асфарамов Р.Р., Розенталь В.М.* Опасные для здоровья побочные продукты в хлорированной воде, способы их обнаружения и устранения // Экополис 2000. Экология и устойчивое развитие города: Материалы III Междунар. конф. по программе “Экополис” М.: Изд-во РАМН, 2000. С. 226–230.
2. *Первов А.Г., Макаров Р.И., Андрианов А.П., Ефремов Р.М.* Мембраны – новые перспективы освоения рынка питьевой воды // Водоснабжение и сан. техника. 2002. № 10. С. 26–29.
3. *Цыганова Т.А.* Физико-химические процессы формирования структуры пористых стекол в кислотно-солевых растворах. *Канд. дис.* СПб. 2010. 215 с.
4. *Rodrigo Oréfiçe, Jon West, Guy LaTorre, Larry Hench, Anthony Brennan.* Effect of Long-Term In Vitro Testing on the Properties of Bioactive Glass-Polysulfone Composites // *Biomacromolecules*. 2010. № 11. P. 657–665.
5. *Mehdi Shirazi, Theo G.M. van de Ven, Gil Garnier.* Adsorption of Modified Starches on Porous Glass // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 26. P. 10829–10834.
6. *Пак В.Н., Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М.* Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2013. 129 с.
7. *Kai Cheng, Christopher C.* Landry Diffusion-Based Deprotection in Mesoporous Materials: A Strategy for Differential Functionalization of Porous Silica Particles // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 9674–9685.
<https://doi.org/0.1021/ja070598b>
8. *Свентская Н.В., Голикова П.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Белецкий Б.И.* Композиции на основе дикальций фосфата дигидрата и биоактивного стекла для ортопедии и травматологии // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. № 6. С. 64–69.
9. *Столяр С.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.А., Антропова Т.В.* Новые двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2011. Т. 9. № 2. С. 433–440.
10. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшала. Л.: Наука, 1991. 276 с.
11. *Tomoyasu Noji, Keisuke Kawakami, Jian-Ren Shen.* Oxygen-Evolving Porous Glass Plates Containing the Photosynthetic Photosystem II Pigment-Protein Complex // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 31. P. 7796–7805.
12. *Evstrapov A., Esikova N., Rudnitskaja G., Antropova T.* Porous glasses as sensor elements for microfluidic chips // *Optica Applicata*. 2010. V. 40. № 2. P. 333–340.
13. *Евстрапов А.А., Есикова Н.А., Рудницкая Г.Е., Антропова Т.В., Анфимова И.Н.* Разработка оптического сенсорного элемента для микрофлюидных чипов на основе натриевоборосиликатного пористого стекла // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20. № 1. С. 52–58.
14. *Yong Song Park, Yoshihiro Ito, Yukio Imanishi.* Photocontrolled Gating by Polymer Brushes Grafted on Porous Glass Filter // *Macromolecules*. 1998. № 31. P. 2606–2610.
15. *Шевченко Д.С., Цыганова Т.А., Рахимова О.В.* Применение для создания биоактивного мембранного фильтра на основе высококремнеземного пористого стекла. с. 152–153. // “Стекло: наука и практика”, GlasSP 2017: Сборник тезисов международной конференции, СПб.:ООО “Издательство “ЛЕМА””, 2017. С. 99–100. ISBN 978-5-00105-203-6.
16. *Магомедова О.С., Шевченко Д.С.* Оценка токсичности кремнемолибденового гетерополианиона по отношению к *Paramecium* // Сборник тезисов XVI Молодежной научной конференции, СПб.: ООО “Издательство “ЛЕМА””, 2017. С. 55–57. ISBN 978-5-00105-241-8.

17. *Поп М.Т.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1990. 223 с.
18. *Крейсберг В.А., Антропова Т.В., Калинина С.В.* Влияние состава и условий синтеза пористых стекол на их микро- и мезопористую структуры // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40. № 5. С. 664–678.
19. *Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцев Г.М., Радио С.В.* Образование полиоксометаллат-анионов в подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов Со(II) и Ni(II) // *Журн. Сибирского федерального университета*. 2012. Т. 5. № 1. С. 73–85.
20. *Цыганова Т.А., Баянов В.А., Шевченко Д.С., Рахимова О.В.* Особенности взаимодействия “вторичного” кремнезема в поровом пространстве высококремнеземного стекла с молибдатом аммония в кислой среде // *Журн. общей химии*. 2016. Т. 86. № 7. С. 1229–1230.
21. *Цехомская Т.С., Анфимова И.Н., Мазурин О.В.* Объемные изменения пористых стекол при их получении и сушке // *Физика и химия стекла*. 1989. Т. 15. № 6. С. 911–916.
22. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Сандитов Б.Д.* Коэффициент Пуассона и пластичность стекол // *Журн. технической физики*. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 150–152.
23. *Справочник химика*. Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия, 1971. Т. 5. стр. 415–419.