

УДК 532.6,544.725

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОР КАК МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИЕЙ НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ, ДИСПЕРГИРОВАННОЙ В НАНОПОРИСТОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. С. А. Бортникова<sup>a, b</sup>, А. А. Белогорлов<sup>a, b, \*</sup>, П. Г. Мингалев<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, 115409 Россия

<sup>b</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: AABelogorlov@mephi.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

В работе представлены результаты исследования гидрофобизированного силикагеля Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> с дополнительным химическим модифицированием поверхности однозвенным алкилсиланом. Материал был исследован методами низкотемпературной сорбции азота и жидкостной порометрии, в том числе дополнительными методиками жидкостной порометрии. Приведены результаты исследования системы без дополнительного модифицирования. Все результаты исследований представлены для трех температур: 20, 40, 60°C. Показано, что дополнительное химическое модифицирование позволяет увеличить долю вытекающей из пор жидкости с увеличением температуры с сохранением значительной доли не вытекшей жидкости при нормальных условиях. Из полученных результатов следует, что путем дополнительного модифицирования возможно управление процессом временной релаксации несмачивающей жидкости в пространстве нанопористой среды.

**Ключевые слова:** нанопористая среда, несмачивающая жидкость, адсорбция, жидкостная порометрия, химическая модификация поверхности, релаксация несмачивающей жидкости.

DOI: 10.31857/S1028096021060042

### ВВЕДЕНИЕ

Одна из ключевых проблем современной медицины – эффективное лечение онкологических заболеваний с минимальной вредностью для организма в целом. Существующие методы борьбы с новообразованиями, например, вводимые внутривенно цитостатики, распространяясь по кровеносной системе, блокируют деление клеток во всем организме, включая и здоровые клетки. В связи с этим активно ведется поиск новых методов и средств для доставки противоопухолевых препаратов только к пораженным клеткам. В настоящее время для решения этой задачи предполагается использование наночастиц (оксид железа и хитозан) [1], наночастиц на основе эфиров [2], а также пористых сред [3, 4].

Такие системы, как неупорядоченная нанопористая среда – несмачивающая жидкость, перспективны в технологиях поглощения, хранения и генерации механической энергии, медицине, пожаротушении [5–7]. Их уникальность заключается в следующем: если приложить избыточное

давление к такой системе, то пространство пор может быть заполнено несмачивающей жидкостью. При снятии избыточного давления жидкость может вытекать полностью или частично, или не вытекать вообще [8–19]. В работах [12–14] было показано, что на эффект вытекания могут влиять температура и доля заполненного объема. При этом жидкость при увеличении температуры могла практически полностью вытекать из пространства пор.

На основе таких эффектов, как контролируемое вытекание жидкости из пространства пор, и могут быть созданы системы доставки лекарственных средств.

В настоящей работе представлены результаты исследования нанопористой среды Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>, которая представляет из себя коммерческий образец с дополнительным химическим модифицированием. Показано, что при применении дополнительного модифицирования поверхности доля вытекшей жидкости увеличивается с увеличением температуры с сохранением значительной до-

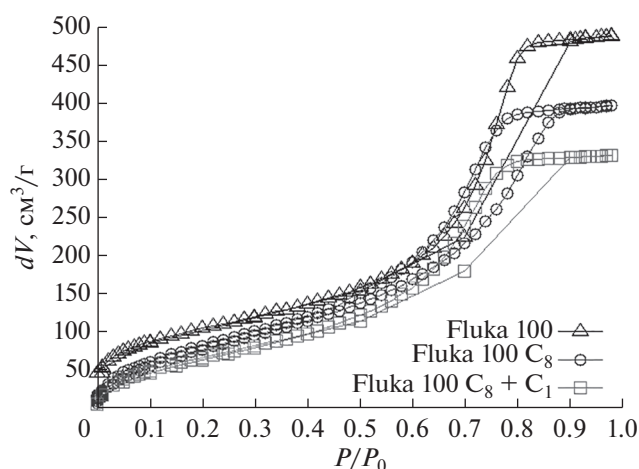


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной сорбции азота для Fluka 100, Fluka 100 C<sub>8</sub>, Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>.

ли невытекшей жидкости при нормальных условиях. При этом распределение пор по размерам относительно коммерческого образца не имеет сильных изменений (средний размер пор остается прежним). Рассмотренная система может послужить прототипом системы для адресной доставки лекарственных средств в зоны поражения.

## МАТЕРИАЛЫ

В работе исследована система нанопористая среда (Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>)–вода. Нанопористая среда Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> была получена путем дополнительного химического модифицирования поверхности коммерческого образца (гидрофобизированного силикагеля) Fluka 100 C<sub>8</sub> (#60755-50G) производства фирмы Sigma Aldrich. Модифицирование было проведено на химическом факультете МГУ.

Модификация проводилась по следующей методике. Образец помещали в ампулу и добавляли N-триметилсилилморфолин в таком количестве, чтобы он заполнил все поры и межгранульное пространство. Далее ампулу отпаивали и прогревали 24 ч при температуре 120°C. Затем порошок три раза промывали смесью метанола и уксусной кислоты (в соотношении 3 : 1). Потом промывали метанолом и сушили на воздухе.

Таблица 1. Характеристики нанопористых сред

Нанопористая среда	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{\text{пор}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\langle r \rangle$ , нм
Fluka100	0.76	367	4.7
Fluka100C <sub>8</sub>	0.61	326	3.8
Fluka100C <sub>8</sub> + C <sub>1</sub>	0.54	263	3.8

Предварительно было проведено исследование нанопористых сред методом низкотемпературной сорбции азота. Экспериментальные данные были получены на установке Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Изотермы сорбции азота для Fluka 100 (образец Fluka 100 C<sub>8</sub> был отожжен при температуре 500°C с продувкой воздухом), Fluka 100 C<sub>8</sub> и Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> (с дополнительным химическим модифицированием) представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что каждый этап модифицирования приводит к уменьшению доступного для сорбции объема пор. Согласно полученным экспериментальным данным были рассчитаны характеристики нанопористых сред: удельный объем пор  $V_{\text{пор}}$  в соответствии с моделью ВЈН, удельная площадь поверхности  $S_{\text{пор}}$  в соответствии с моделью БЭТ, размер пор  $\langle r \rangle$  согласно модели ВЈН [20]. Результаты представлены в табл. 1.

Анализируя представленные результаты в табл. 1, можно говорить об изменениях характеристик нанопористых сред, связанных с химическим модифицированием поверхности. При увеличении количества модификатора на поверхности наблюдается уменьшение удельного объема пор и площади поверхности. На рис. 2 представлены функции распределения пор по размерам для рассматриваемых нанопористых сред. Результаты получены из экспериментальных данных десорбции в соответствии с моделью ВЈН.

Из рис. 2 следует, что модифицированные образцы Fluka 100 C<sub>8</sub> и Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> имеют схожее распределение пор по размерам. Среднее значение размера пор совпадает, изменение наблюдается в высоте пика. Таким образом, дополнительное химическое модифицирование поверхности не внесло значительных изменений (изменение среднего радиуса) в структуру. Что касается изменений относительно исходного образца Fluka 100, то для Fluka 100 C<sub>8</sub> и Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> наблюдается уменьшение среднего размера пор.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Было проведено исследование эффекта невытекания несмачивающей жидкости из пространства пор на системе Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода при изменяемых параметрах: температуре и времени релаксации. Также было выполнено сравнение полученных результатов с результатами для системы Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода, представленными в работе [19]. Для исследований использовали экспериментальный стенд, описанный в работе [16]. Изучаемая нанопористая среда помещалась в

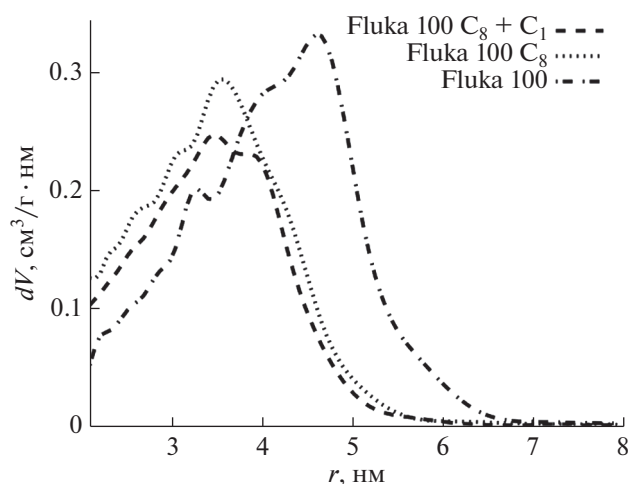


Рис. 2. Распределения пор по размерам для нанопористых сред: Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>, Fluka 100 C<sub>8</sub>, Fluka 100.

экспериментальную ячейку. Свободный объем полностью заполнялся несмачивающей жидкостью. Система выдерживалась при постоянной температуре с помощью термостата (1–1.5 ч). При увеличении избыточного давления в системе наблюдалось заполнение нанопористой среды несмачивающей жидкостью. На рис. 3 представлены экспериментальные результаты изменения внутреннего объема от избыточного давления в системах Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода и Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода при температуре 40°C.

Из рис. 3 видно, что жидкость проникает в пространство пор при увеличении избыточного давления в обоих случаях и при одинаковом давлении. При повторном заполнении наблюдается невытекание части жидкости из порового пространства. Стоит отметить, что в случае с системой Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода объем вытекшей жидкости больше (~50% от заполненного объема), чем в системе Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода.

Были также проведены исследования системы Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода дополнительными методиками жидкостной порометрии: методикой многочастичного заполнения и методикой исследования временной релаксации жидкости, диспергированной в нанопористой среде.

Многочастичное заполнение нанопористой среды состояло из следующих этапов. Нанопористая среда помещалась в измерительную ячейку. Ячейка полностью заполнялась несмачивающей жидкостью. Температура в системе поддерживалась с помощью термостата. Время предварительного термостатирования составляло 1–1.5 ч. Далее происходило увеличение избыточного давления в системе до того момента, пока доля

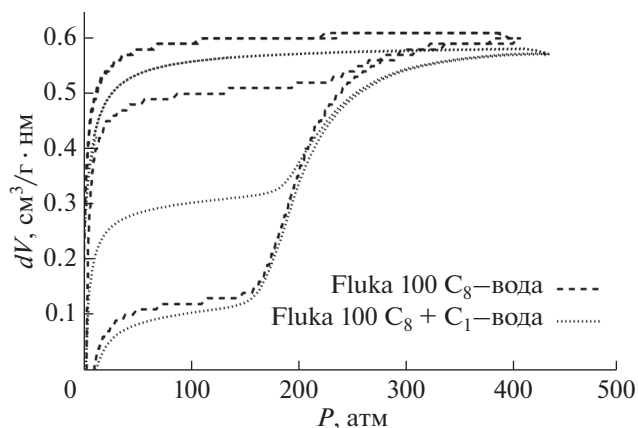


Рис. 3. Изменение объема от давления в системах Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода, Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода при 40°C.

заполненного объема не составила ~10% от доступного объема пор для несмачивающей жидкости. Система разгружалась, и процесс повторялся с шагом ~10% от доступного объема до полного заполнения (т.е. 10, 20, 30% и т.д. до 100%). Такие измерения были проведены для системы Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода при температурах 20, 40, 60°C.

Временная релаксация – это еще одна дополнительная методика жидкостной порометрии, позволяющая определить количественное изменение доли невытекшей жидкости от времени. Эксперимент заключался в следующем. Исследуемый образец помещался в экспериментальную ячейку, которая затем полностью была заполнена несмачивающей жидкостью. В системе поддерживалась постоянная температура с помощью термостата с предварительным термостатированием в течение 1–1.5 ч. Далее увеличивалось избыточное давление в системе до тех пор, пока пористая среда полностью не заполнялась несмачивающей жидкостью. После полного заполнения давление сбрасывалось до атмосферного. Повторное заполнение повторялось через заданный временной промежуток. Для исследуемой системы были проведены эксперименты с временными интервалами между циклами заполнения: 1, 10, 100, 1000 и 10000 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента методом многочастичного заполнения были получены значения доли невытекшей жидкости от доли заполненного объема для системы Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода. Ранее в работе [19] были получены аналогичные результаты для системы Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода. Сравнительные результаты для каждой из систем представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, для исследуемой

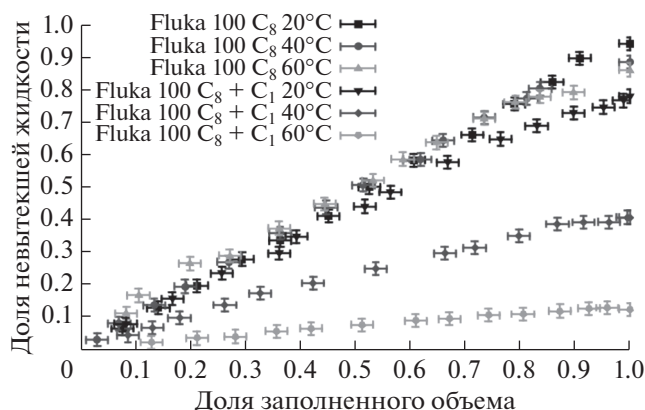


Рис. 4. Доля невытекшей жидкости от доли заполненного объема для систем Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода и Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода при различных температурах.

системы Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода при увеличении температуры наблюдается уменьшение доли невытекшей жидкости (от 80 до 10%). Также наблюдается вытекание при увеличении доли заполненного объема (~5% для каждой точки при температурах 20 и 40°C). При увеличении температуры до 60°C доля оставшейся жидкости составляет ~10% (при полностью заполненном объеме). Таким образом, часть жидкости вытекает при частичном заполнении. Из рис. 4 следует, что при увеличении температуры от 20 до 60°C, доля невытекшей жидкости уменьшается незначительно (от 98 до

84%) для системы Fluka 100C<sub>8</sub>–вода. Вытекание воды при многочастичном заполнении коммерческого образца не наблюдается вплоть до заполнения 90% от доступного объема (сколько заполнено – столько осталось внутри порового пространства). При заполнении Fluka 100 C<sub>8</sub> до 90% от доступного объема не наблюдается влияние температуры, тогда как для Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> влияние температуры наблюдается уже при заполненных 10% доступного объема.

Таким образом, дополнительное химическое модифицирование поверхности приводит к уменьшению доли невытекшей жидкости для каждой из рассматриваемых температур.

На рис. 5 показаны зависимости доли невытекшей жидкости от времени ожидания для системы Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода. Результаты представлены на основе экспериментальных данных, полученных при температурах 20, 40, 60°C методом временной релаксации. Для сравнения на рис. 5 приведены результаты для системы Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода, полученные в работе [19].

Рассмотрим результаты для системы Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода, содержащей нанопористую среду с дополнительным модифицированием. Из рис. 5 следует, что при увеличении времени ожидания доля невытекшей жидкости уменьшается для каждой из представленных температур. Например, при температуре 40°C при ожидании 10000 с наблюдается уменьшение объема невытекшей

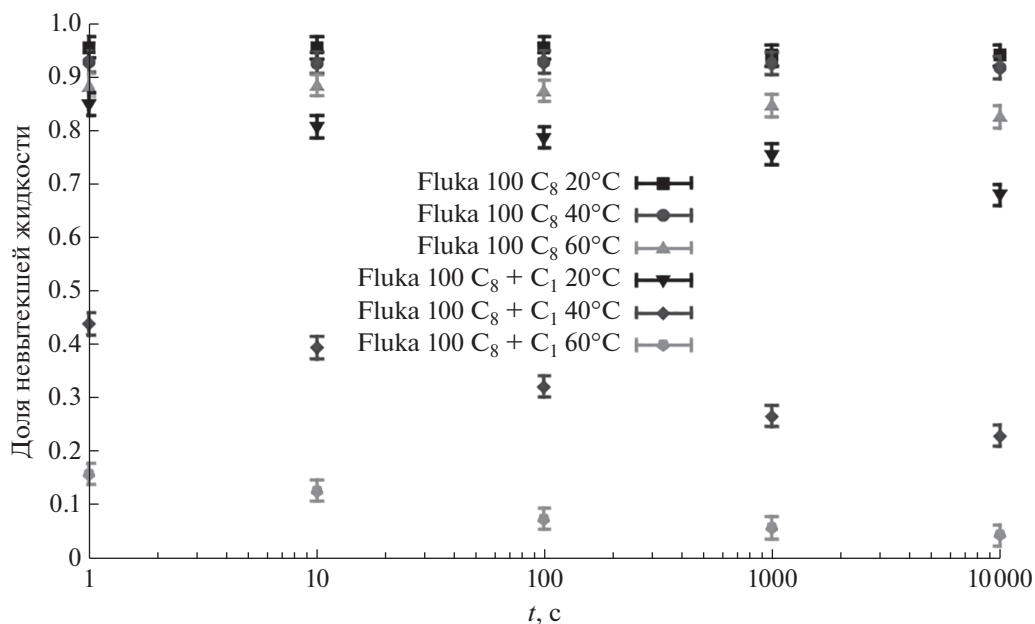


Рис. 5. Доля невытекшей жидкости от времени для систем Fluka 100 C<sub>8</sub>–вода и Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>–вода при различных температурах.

жидкости от 43 до 22% из пространства пор Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub>.

Из рис. 5 также видно, что для системы Fluka 100 C<sub>8</sub>—вода тоже наблюдается вытекание жидкости из порового пространства. Однако, даже при максимальной температуре 60°C и времени ожидания 10000 с, доля невытекшей жидкости уменьшается от 88 до 82% (т.е. вытекает ~6%). Таким образом, дополнительное химическое модифицирование поверхности приводит к уменьшению доли невытекшей жидкости в условиях временной релаксации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты исследования нанопористой среды Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> с дополнительным химическим модифицированием показали, что:

1. После дополнительного модифицирования качественно распределение пор по размерам не изменяется относительно коммерческого образца Fluka 100 C<sub>8</sub> (средний размер пор не изменяется).

2. Дополнительное химическое модифицирование приводит к увеличению доли вытекшей жидкости для каждой из рассматриваемых температур.

3. Наблюдаемое увеличение вытекания может быть связано в соответствии с работой [16] с большей гидрофобностью поверхности, и, следовательно, с увеличением энергии поверхности раздела жидкость—твердое тело.

4. При температуре 20°C сохраняется большая (85%) доля невытекшей жидкости, а увеличение температуры до 40°C увеличивает долю вытекшего объема до 55%.

Таким образом, с помощью дополнительной химической модификации может быть реализовано управление релаксацией жидкости, диспергированной в пространстве пор за счет дополнительной гидрофобизации поверхности с сохранением структуры пористой среды.

Представленная методика может быть применена для разработки систем доставки лекарственных средств на основе нанопористой среды и несмачивающей жидкости (растворе препарата).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в центре “Физика неравновесных атомных систем и композитов” НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01140 и научного проекта № 17-08-01424.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gholami L., Tafaghodi M., Abbasi B., Daroudi M., Kazemi Oskuee // J. Cellular Physiology. 2018. V. 234. № 2. P. 1547.*
2. *Hong S.H., Larocque K., Jaunky D.B., Piekny A., Oh J.K. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2018. V. 172. P. 608.*
3. *Baeza A., Ruiz-Molina D., Vallet-Regí M. // Expert Opinion on Drug Delivery. 2017. V. 14. № 6. P. 783.*
4. *Zheng Y., Fahrenholtz C.D., Hackett C.L., Ding S., Day C.S., Dhall R., Bierbach U. // Chemistry—A European J. 2017. V. 23. № 14. P. 3386.*
5. *Coiffard L., Eroshenko V. // J. Colloid and Interface Science. 2006. V. 300. № 1. P. 304.*
6. *Vallet-Regí M., Rámila A., del Real R.P., Pérez-Pariente J. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 308.*
7. *Baoxing Xu, Xi Chen, W. LuZhao C., Qiao Yu. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 203107.*
8. *Fadeev A.Y., Eroshenko V.A. // J. Colloid Interf. Sci. 1997. V. 187. P. 275.*
9. *Eroshenko V., Regis R.C., Soulard M., Patarin J. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 8129.*
10. *Suciu C.V., Iwatsubo T., Yaguchi K., Ikenaga M. // J. Coll. and Int. Sci. 2005. V. 283. P. 196.*
11. *Борман В.Д., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Тронин В.Н., Троян В.И., Лисичкин Г.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 23. С. 1.*
12. *Belogorlov A.A., Bortnikova S.A., Mingalev P.G. // Physics Procedia. 2015. V. 72. P. 33.*
13. *Borman V.D., Belogorlov A.A., Grekhov A.M., Tronin V.N. // Physics Letters A. 2014. V. 378. № 1. P. 2888.*
14. *Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. // Coll. And Surf. A: Phys. And Engin Aspects. 2016. V. 496. P. 63.*
15. *Ying Jackie Y., Mehnert Christian P., Wong Michael S. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 56.*
16. *Борман В.Д., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Лисичкин Г.В., Тронин В.Н., Троян В.И. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. № 2. P. 431.*
17. *Han Aijie, Qiao Yu // Chemical Engineering J. 2008. V. 141. P. 379.*
18. *Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. // Physical Review E. 2016. V. 93. № 2. P. 022142.*
19. *Emelianova A.Yu., Bortnikova and S.A., Belogorlov A.A. // J. Physics: Conference Series. 2018. V. 1099. P. 012025*
20. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. // Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer Netherlands, 2004. P. 350.*

## Pore Surface Modification as a Method of Controlling the Relaxation of a Non-Wetting Liquid Dispersed in a Nanoporous Medium

S. A. Bortnikova<sup>1,2</sup>, A. A. Belogorlov<sup>1,2,\*</sup>, P. G. Mingalev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

<sup>2</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, 119991 Russia

<sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: AABelogorlov@mephi.ru

The paper presents the results of the study of hydrophobized silica gel Fluka 100 C<sub>8</sub> + C<sub>1</sub> with additional chemical surface modification by a single unit alkylsilane. The material was studied by low-temperature nitrogen sorption and liquid porometry, including additional liquid porometry methods. The results of the study of the system without additional modification are also presented. All results are presented for three temperatures: 20, 40 and 60°C. It is shown that additional chemical modification allows increasing the fraction of the non-wetting liquid flowing out of pores with increasing temperature while maintaining a significant proportion of non-outflowed non-wetting liquid under normal conditions. The obtained results show that, by additional modification, it is possible to control the process of time relaxation of a non-wetting liquid in a nanoporous medium.

**Keywords:** nanoporous medium, non-wetting liquid, adsorption, liquid porometry, chemical modification of a surface, relaxation of a non-wetting liquid.