

УДК 532.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

В.Д. Асафова, С.А. Кулаков, В.А. Быркин, С.А. Бортникова, А.А. Белогорлов*
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Россия
*e-mail: asafovalera@gmail.com

Поступила в редакцию: 10.07.2024

После доработки: 10.07.2024

Принята к публикации: 24.09. 2024

Изучение процессов взаимодействия нанопористого материала с несмачивающей жидкостью вызывает интерес не только с точки зрения фундаментальной науки в части распространения жидкости в наноканалах (нанофлюидика), но и как применение таких систем для поглощения энергии удара, взрыва и вибраций. Именно для этих приложений особенно важно знать механизм распространения жидкости в нанопористых материалах и делать оценки временных характеристик отклика системы на высокоскоростные импульсные воздействия. Целью данной работы являлось исследование влияния скорости изменения давления в системе на процесс заполнения пор нанопористого материала несмачивающей жидкостью. Проведена серия экспериментов заполнения – вытекания в системе нанопористый материал (гидрофобизированный нанопористый силикагель Fluka 100 C₈ (60759-50G) производства Sigma-Aldrich) – несмачивающая жидкость (деионизированная дистиллированная вода) при скоростях изменения внутреннего объема $0.24 \div 11.78 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$ при температуре 20 °С. На основе экспериментальных данных разработана методика определения скорости заполнения нанопористого материала несмачивающей жидкостью. Разработанная методика будет в дальнейшем использоваться для изучения заполнения нанопористых материалов несмачивающими жидкостями.

Ключевые слова: нанопористый материал, несмачивающая жидкость, нанофлюидика.

DOI: 10.26583/vestnik.2024.5.1

EDN AYRBOG

ВВЕДЕНИЕ

Нанофлюидные системы могут быть использованы в различных инженерных приложениях благодаря их уникальным свойствам: высокой удельной поверхности пор и удельному объему пор. Кроме того, ключевыми фундаментальными вопросами для нанофлюидики являются вопросы распространения жидкости в нанопористом материале и возможность осуществления контроля над распространением жидкости в наносматричных структурах. В работах [1–3] были получены результаты моделирования, согласно которым скорость течения жидкости в углеродных нанотрубках (диаметром 7 нм) была на 4–5 порядков быстрее, чем в классической макромасштабной трубке, и, кроме того, скорость потока не уменьшалась с увеличением вязкости жидкости. Также экспериментально было обнаружено, что заполнение глицерином нанопористого углерода не зависит от скорости

роста [4]. В работе [5] авторы предоставили экспериментальные результаты по влиянию скорости заполнения жидкостями гидрофобизированного нанопористого материала и показали, что скорость заполнения связана как со свойствами границы раздела твердое тело – жидкость, так и с вязкостью жидкости, причем снижение скорости происходит исключительно из-за увеличения вязкости.

Анализ литературных данных показал, что результаты существующих численных и натурных экспериментов противоречат друг другу. Кроме того, в большинстве исследований не уделяется достаточного внимания систематическому изучению влияния скорости изменения давления в системе на процесс заполнения нанопористого материала. Чтобы восполнить этот пробел, в данной статье была разработана подробная методика определения скорости заполнения нанопористого материала несмачивающей жидкостью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

1. МАТЕРИАЛЫ

Исследовалась система нанопористый материал – несмачивающая жидкость. В качестве нанопористого материала был использован гидрофобизированный силикагель Fluka 100 C₈ (#60759-50G) производства Sigma Aldrich, который обладает следующими характеристиками: удельная площадь поверхности пор $S_p = 222 \pm \pm 6 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ [6], удельный объем пор $V_p = 0.44 \pm 0.02 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер пор $\langle R \rangle = 4.00 \pm 0.02 \text{ нм}$ и плотность материала $\rho = 1.7500 \pm 0.0016 \text{ г/см}^3$. На рис. 1 представлена

функция распределения пор по размерам, полученная согласно методике ВЖН [6]. Характеристики пористого материала определены с использованием низкотемпературной сорбции азота на установке Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США) и гелиевого пикнометра UL-TRAPYC 1200e той же фирмы.

В качестве несмачивающей жидкости была использована деионизированная дистиллированная вода. Согласно [7] поверхностное натяжение и вязкость воды составляют от 72 мН/м и 1 мПа·с, соответственно.

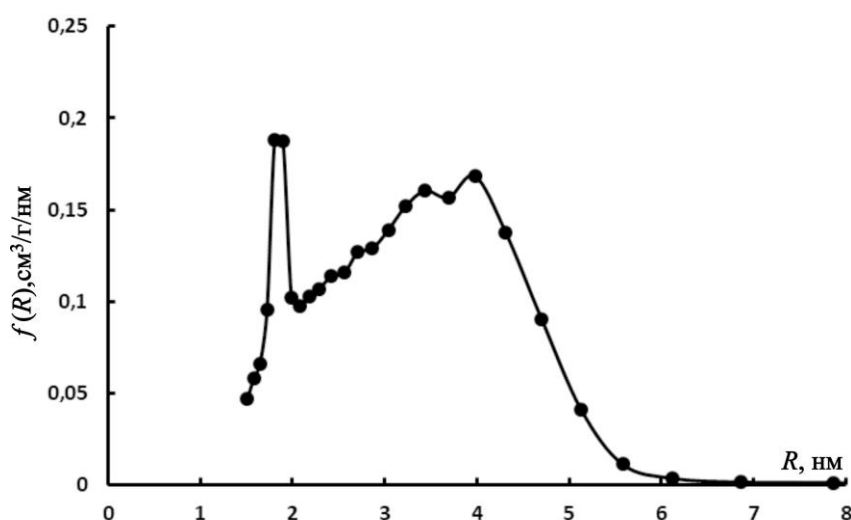


Рис. 1. Функция распределения пор по размерам для Fluka 100 C₈, полученная методом ВЖН

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование системы при разных скоростях производилось на установке ИТЖМ-20, схема которой представлена на рис. 2. Принцип работы установки подобен принципу работы установки описанной в работе [8]. Основой установки являются верхняя 1 и нижняя 2 плиты основания, стянутые четырьмя стержнями 3. На верхней плите установлен винтовой домкрат 4 (ZIMM), перемещение винта которого осуществляется сервоприводом 5 с шаговым двигателем (СПШ10). На нижней плите 2 установлен датчик силы на 1 тонну (DACEL, Южная Корея), а на верхней плите на стойке 7 закреплен реохордный датчик перемещения 7 (Burstner, ФРГ) связанный с винтом домкрата 4 соединительной планкой 9. Управление, питание и съем данных осуществляется посредством узла 10. Узел 10 состоит из АЦП ЛА2-USB12 (Руднев-Шиляев), блоков питания датчиков и сервопривода, а также усилителя сигналов датчиков.

Обмен данными узла 10 с компьютером происходит по интерфейсу USB 2.0.

Нанопористый материал массой 1 г помещался в камеру высокого давления. Камера представлена на рис. 3 и состоит из: корпуса 1, пробки 2, резинового кольцевого уплотнения 3, крышки 4, штока 5, уплотнений 6, также внутри показан нанопористый материал 7 в проникаемом для жидкости 8 контейнере 9. Корпус, пробка и крышка изготовлены из титанового сплава. Максимально возможный объем нанопористого материала составляет 20 мл. Свободный объем камеры, закрытой пробкой, без пористого материала составляет 60 мл. Конструкция камеры позволяет проводить измерения при увеличении внутреннего давления до 1000 атм. Свободный объем полностью заполнялся несмачивающей жидкостью. Система выдерживалась 1–1.5 ч при постоянной температуре с помощью жидкостного криотермостата LOIP FT-316-40. Ячейка герметизировалась штоком и устанавливалась на датчик силы, причем шток

касаясь подвижной части домкрата. С помощью домкрата шток входил в ячейку и уменьшал ее внутренний объем. Это приводило к увеличению давления в ячейке. При росте избыточного давления в системе наблюдалось заполнение нанопористого материала несмачивающей жид-

костью [10–12]. После полного заполнения подвижная часть домкрата поднималась вверх, шток поднимался, давление снижалось до атмосферного, в результате чего жидкость вытекала из нанопористого материала.

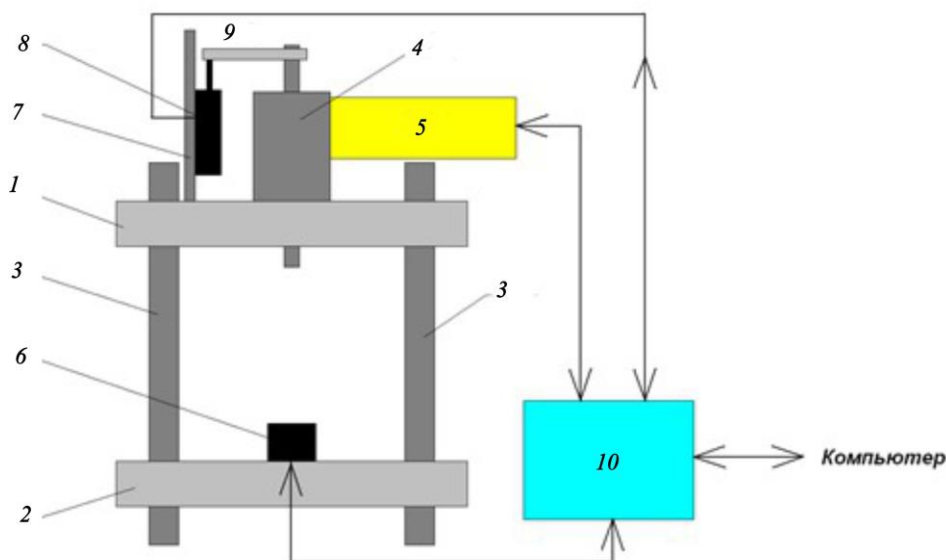


Рис. 2. Схема ИТЖМ-20, где 1, 2 – верхняя и нижняя плиты основания; 3 – соединительные стержни; 4 – винтовой домкрат (ZIMM); 5 – сервопривод с шаговым двигателем (СПШ10), 6 – датчик силы; 7 – стойка; 8 – датчик перемещения; 9 – соединительная планка; 10 – управляющий узел

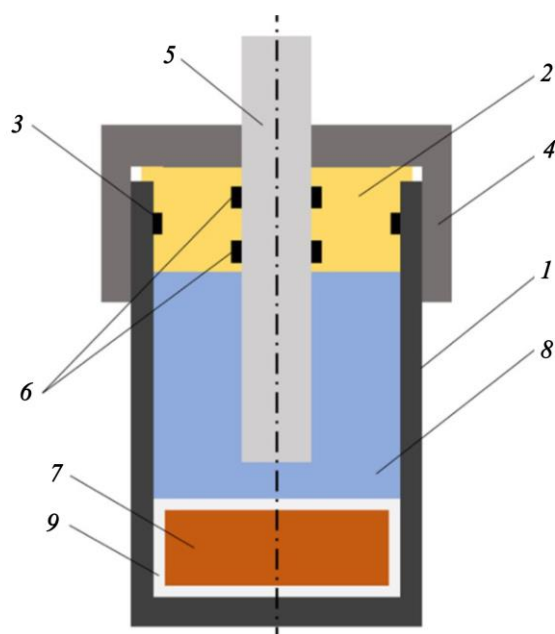


Рис. 3. Камера высокого давления, где 1 – корпус; 2 – пробка; 3 – уплотнение; 4 – крышка; 5 – шток; 6 – уплотнения; 7 – нанопористый материал; 8 – несмачивающая жидкость, 9 – контейнер

Были получены экспериментальные зависимости изменения внутреннего объема системы и давления от времени при температуре 20 °С и

линейных скоростях движения штока 0.03, 0.15, 0.30 и 1.5 мм/с. Диаметр штока в экспериментах был равен 10 мм, что соответствует скоростям изменения внутреннего объема $0.24 \cdot 10^{-2}$, $1.18 \cdot 10^{-2}$, $2.36 \cdot 10^{-2}$ и $11.78 \cdot 10^{-2}$ см³/с соответственно.

3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

Типичные экспериментальные данные для скорости изменения внутреннего объема $11.78 \cdot 10^{-2}$ см³/с и массы образца 1 г представлены на рис. 4. Также на рис. 4 представлены результаты обработки данных с учетом сжимаемости элементов системы (χ). Обработка осуществлялась по формуле:

$$V^*(t) = V(t) - P(t) \cdot \chi.$$

Величина χ была определена в эксперименте без пористого материала. На рис. 5 видно изменение заполненного объема пор материала от времени.

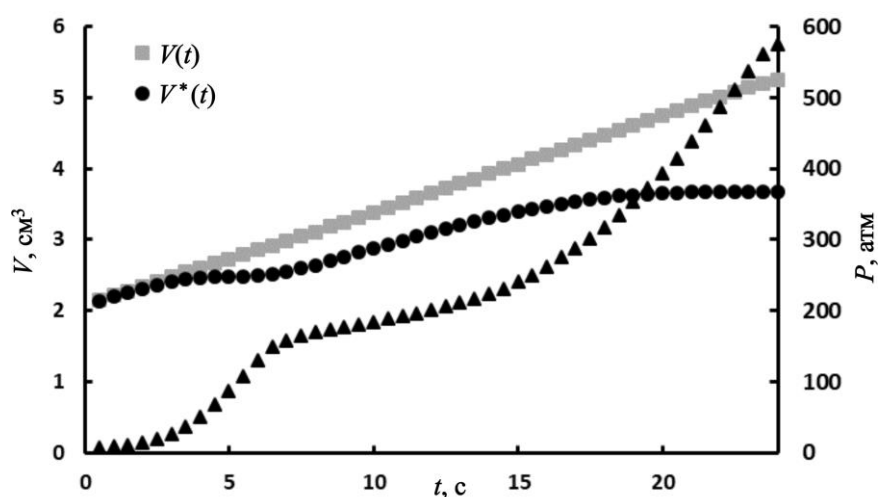


Рис. 4. Экспериментальные данные зависимости скорости изменения внутреннего объема от времени (погрешность измерений < 10 %)

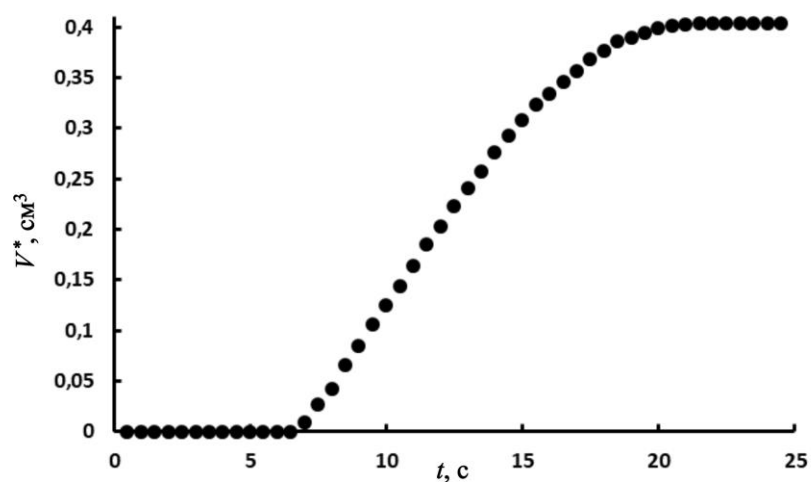


Рис. 5. Зависимость заполнения объема пор материала от времени

Полученные данные численно дифференцировались по времени согласно методике, предложенной в работе [9]. Результат численного

дифференцирования – скорость заполнения пор от времени представлен на рис. 6.

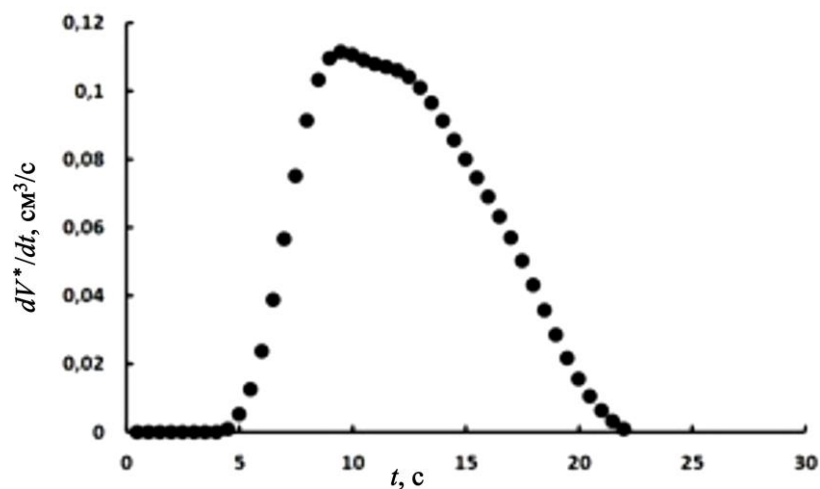


Рис. 6. Зависимость скорости заполнения пор от времени

Видно, что между участками роста скорости заполнения пор от времени и убывания находится область, в которой скорость заполнения почти не меняется или остается постоянной. Следует отметить, что для других скоростей при изменении внутреннего объема область, где скорость близка к постоянной, выражена ярче. Такое поведение связано с тем, что рассматриваемый нанопористый материал представляет собой рыхлую структуру, заполнение которого может быть рассмотрено в рамках перколяционного перехода [8]. В этом случае при заполнении материала жидкостью происходит рост числа пор, через которое может происходить дальнейшее перетекание жидкости вглубь гранул. Это приводит к увеличению скорости заполнения. Далее, когда материал оказывается

почти полностью заполненным, число пор на границе перколяционного кластера начинает падать, что приводит к соответствующему снижению скорости заполнения. В целом, характер такой зависимости может быть объяснен изменением периметра перколяционного кластера [13], однако это задача отдельного исследования.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе разработанной методики были получены графики скорости заполнения пор для всех исследованных скоростей изменения внутреннего объема (рис. 7). Как видно из рисунка скорости заполнения подобны друг другу.

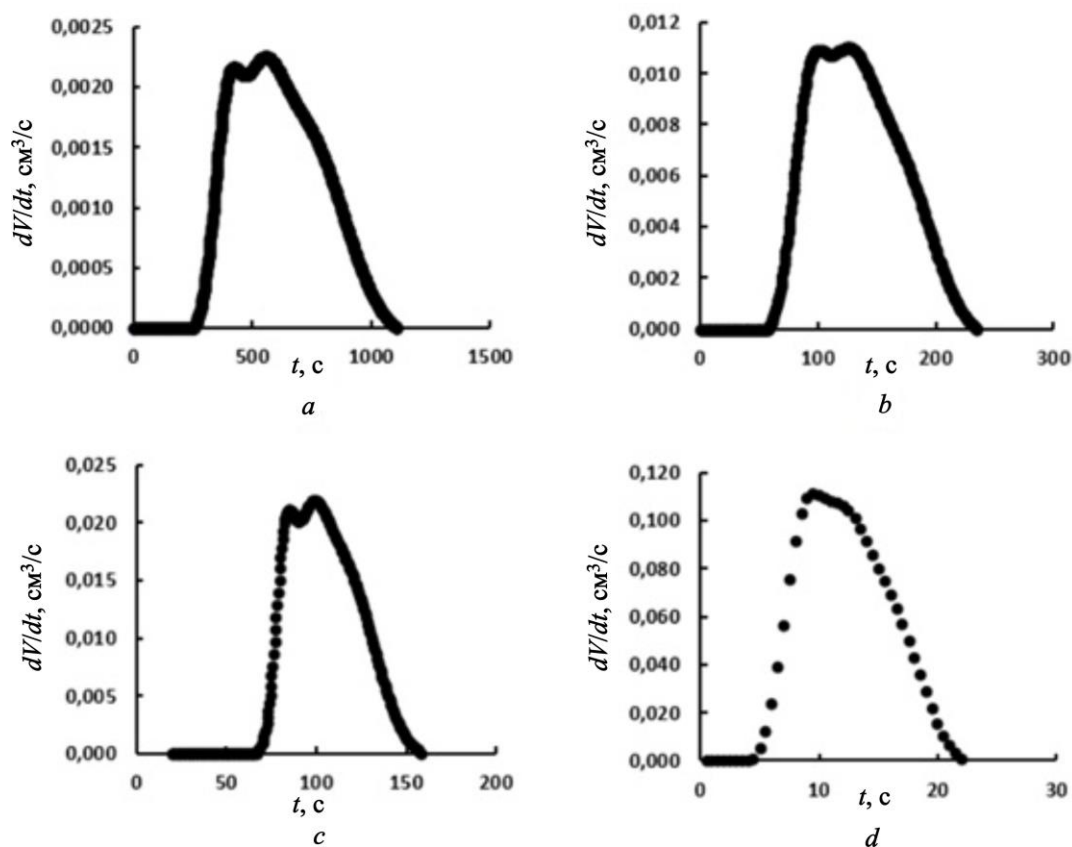


Рис. 7. Зависимость скорости заполнения пор от времени при различных скоростях изменения внутреннего объема: $0.24 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$ (a); $1.18 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$ (b); $2.36 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$ (c); $11.78 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$ (d)

Для сравнения на рис. 8 представлены зависимости скорости заполнения пор от давления в системе, и также видно их качественное совпадение и достижение максимума при близких давлениях. Это подтверждает перколяционный характер заполнения пор.

Сравнение характерных скоростей заполнения со скоростями изменения внутреннего объема представлено на рис. 9. Видно, что характерные скорости заполнения пор пропорциональны скоростям изменения внутреннего объема.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

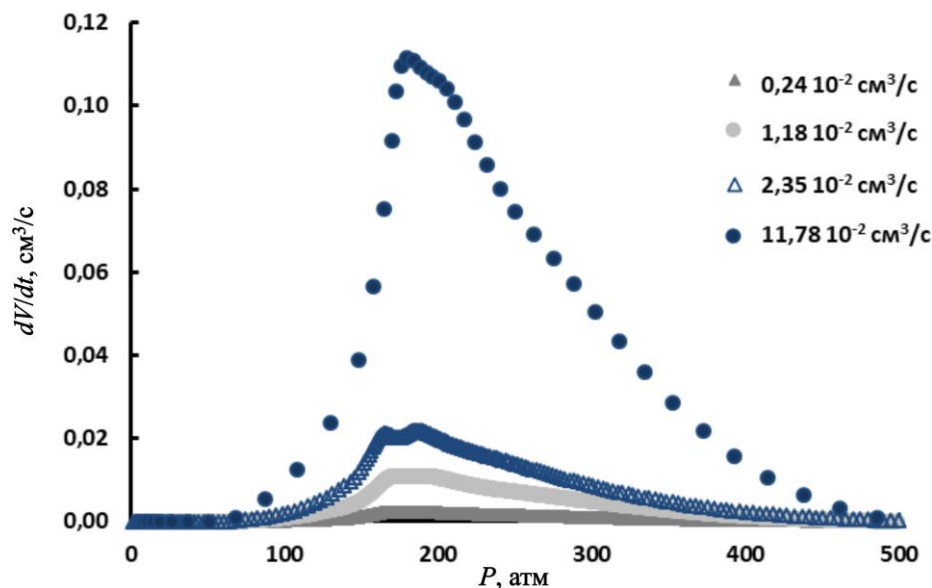


Рис. 8. Зависимость скорости заполнения пор от давления в системе

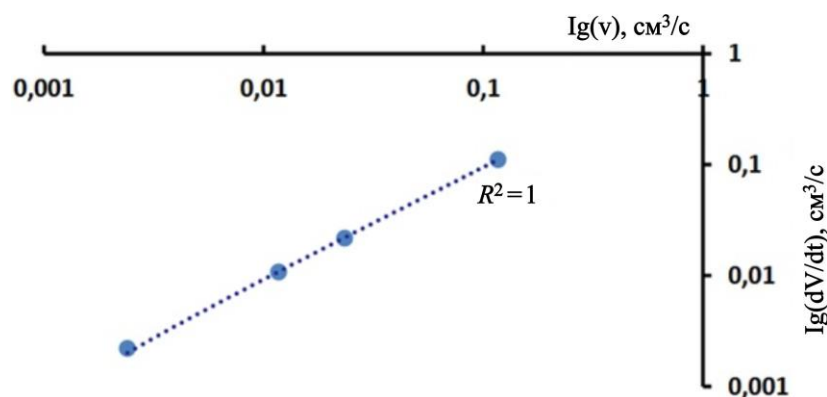


Рис. 9. Зависимость характерной скорости заполнения пор от скорости изменения внутреннего объема системы

Линейный вид в исследованном диапазоне подтверждает неизменчивость характера заполнения пористого материала несмачивающей жидкостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика определения скорости заполнения пор нанопористого материала несмачивающей жидкостью. Получены скорости заполнения пор для четырех скоростей изменения внутреннего объема системы. Обнаружен линейный характер зависимости характерной скорости заполнения от скорости изменения внутреннего объема. Данный результат можно интерпретировать как адаптацию системы на внешнее воздействие.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00352, <https://rscf.ru/project/23-29-00352/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Majumder M. et al. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes // Nature, 2005. V. 438. Iss. 7064. P. 44.
2. Skoulidas A. I. et al. Rapid transport of gases in carbon nanotubes // Physical review letters, 2002. V. 89. Iss. 18. 185901.
3. Hummer G., Rasaiah J. C., Noworyta J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube // Nature, 2001. V. 414. Iss. 6860. P. 188–190.
4. Chen X. et al. Nanoscale fluid transport: size and rate effects // Nano letters, 2008. V. 8. Iss. 9. P. 2988–2992.

5. Sun Y. *et al.* Rate effect of liquid infiltration into mesoporous materials // RSC advances, 2017. V. 7. Iss. 2. P. 971–974.

6. Lowell S. *et al.* Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density // Springer Science & Business Media, 2012. V. 16.

7. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.

8. Борман В. Д. и др. Перколяционный переход при заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью // ЖЭТФ, 2005. Т. 127. № 2. С. 431–444.

9. Belogorlov A.A. *et al.* The distribution of captured non-wetting liquid dispersed in nanoporous medium recovery method // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2016. V. 751. Iss. 1. 012030.

10. Belogorlov A.A. *et al.* Study of the model system for delivery and controlled release of anticancer drugs in affected areas // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2020. V. 1696. Iss. 1. 012032.

11. Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. Observation of relaxation of the metastable state of a non-wetting liquid dispersed in a nanoporous medium // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. V. 496. P. 63–68.

12. Борман В. Д. и др. Переход диспергирования и неэргодичность системы неупорядоченная нанопористая среда – несмачивающая жидкость // ЖЭТФ, 2013. Т. 144. №. 6. С. 1290–1318.

13. Grinchuk P. S., Rabinovich O. S. Surfaces of percolation systems in lattice problems // Physical Review E, 2003. V. 67. Iss. 4. 046103.

Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta «MIFI», 2024, vol. 13, no. 5, pp. 285–292

THE FILLING RATE DETERMINATION OF A NANOPOROUS MATERIALS WITH A NON-WETTING LIQUID

V.D. Asafova*, S.A. Kulakov, V.A. Byrkin, S.A. Bortnikova, A.A. Belogorlov

National Research Nuclear University «MEPhI», 31 Kashirskoye highway, Moscow, 115409, Russia

*e-mail: asafovalera@gmail.com

Received July 10, 2024; revised July 10, 2024; accepted September 24, 2024

The study of the interaction of a nanoporous material with a non-wetting liquid is of interest not only from the point of fundamental science view in terms of liquid distribution in nanochannels, but also as an application of such systems to absorb the energy of impact, explosion and vibrations. It is for these applications that it is especially important to know the mechanism of liquid distribution in nanoporous materials and to make estimates of the time characteristics of the system response to high-speed pulse effects. The purpose of this work was to study the effect of the rate of pressure change in the system on the process of filling the pores of a nanoporous material with a non-wetting liquid. A series of intrusion – extrusion experiments was carried out in the nanoporous material (hydrophobized nanoporous silica gel Fluka 100 C₈ (60759-50G) by Sigma-Aldrich) – non-wetting liquid (deionized distilled water) system at internal volume change rates of $0.24 \div 11.78 \cdot 10^{-2}$ cc/s at a temperature of 20 °C. Based on experimental data, a method for determining the filling rate of a nanoporous material with a non-wetting liquid has been developed. The developed technique will be further used to study the filling of nanoporous materials with non-wetting liquids.

Keywords: nanoporous material, non-wetting liquid, nanofluidics.

REFERENCES

1. Majumder M. *et al.* Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. Nature, 2005. Vol. 438. Iss. 7064. Pp. 44.

2. Skoulidas A.I. *et al.* Rapid transport of gases in carbon nanotubes. Physical review letters, 2002. Vol. 89. Iss. 18. 185901.

3. Hummer G., Rasaiah J.C., Noworyta J.P. Water conduction through the hydrophobic channel of a

carbon nanotube. Nature, 2001. Vol. 414. Iss. 6860. Pp. 188–190.

4. Chen X. *et al.* Nanoscale fluid transport: size and rate effects. Nano letters, 2008. Vol. 8. Iss. 9. Pp. 2988–2992.

5. Sun Y. *et al.* Rate effect of liquid infiltration into mesoporous materials. RSC advances, 2017. Vol. 7. Iss. 2. Pp. 971–974.

6. Lowell S. *et al.* Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА
НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

7. Fizicheskie velichiny. Spravochnik / Pod red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejlkhova. [Physical quantities. Handbook / Ed. I.S. Grigorieva, E.Z. Meilikhova]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 1234 p.

8. Borman V.D. et al. [The percolation transition in filling a nanoporous body by a nonwetting liquid]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2005. Vol. 100. Pp. 385–397 (in Russian).

9. Belogorlov A.A. et al. The distribution of captured non-wetting liquid dispersed in nanoporous medium recovery method. Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2016. Vol. 751. Iss. 1, 012030.

10. Belogorlov A.A. et al. Study of the model system for delivery and controlled release of anticancer drugs in affected areas. Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2020. Vol. 1696. Iss. 1. 012032.

11. Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. Observation of relaxation of the metastable state of a non-wetting liquid dispersed in a nanoporous medium. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. Vol. 496. Pp. 63–68.

12. Borman V. D. et al. Perekhod dispergirovaniya i neergodichnost' sistemy neuporyadochennaya nanoporistaya sreda – nesmachivayushchaya zhidkost'. [Dispersion transition and the nonergodicity of the disordered nanoporous medium-nonwetting liquid system]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2013. Vol. 117. Pp. 1139–1163 (in Russian).

13. Grinchuk P. S., Rabinovich O. S. Surfaces of percolation systems in lattice problems. Physical Review E, 2003. Vol. 67. Iss. 4. 046103.