

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Директор Інституту хімії поверхні  
ім.О.О. Чуйка НАН України



Микола КАРТЕЛЬ

(підпис)

М.П.

**АНОТОВАНИЙ ЗВІТ**  
**про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проєкту**  
**із виконання наукових досліджень і розробок**  
**«Нові функціональні матеріали, що використовують можливість керування фазовим станом речовин в граничному шарі»**

**Назва конкурсу:** «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»  
**Реєстраційний номер Проєкту:** 2020.02/0057

**Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок** (реєстраційний номер та назва Проєкту) 2020.02/0057 «Нові функціональні матеріали, що використовують можливість керування фазовим станом речовин в граничному шарі» Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу протокол від «16-17» вересня 2020 року № 21

### **1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ**

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2022 рік  
Тривалість виконання Проєкту у 2021 році  
Початок – 28 квітня 2021 року  
(дата укладання Договору про виконання наукового дослідження і розробки)  
Закінчення – 15 грудня 2021 року

Загальна вартість Проєкту, грн. 11 744 700 грн

Вартість Проєкту по роках, грн.:

|         |               |
|---------|---------------|
| 1-й рік | 2 000 000 грн |
| 2-й рік | 4 744 700 грн |
| 3-й рік | 5 000 000 грн |

### **2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ**

до виконання Проєкту залучено 6 виконавців, з них:

|                 |            |
|-----------------|------------|
| доктори наук    | <u>3</u> ; |
| кандидати наук  | <u>1</u> ; |
| інші працівники | <u>2</u> . |

### **3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ**

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
Код за ЄДРПОУ 03291669  
Код КВЕД 72.19

Директор Картель Микола Тимофійович  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна  
(+380-44) 422-96-04, (+380-44) 422-96-32  
[andriy.datsyuk@nas.gov.ua](mailto:andriy.datsyuk@nas.gov.ua)  
[www.isc.gov.ua](http://www.isc.gov.ua)

#### **4. ОПИС ПРОЄКТУ**

**4.1. Мета Проєкту** (до 200 знаків) Розробка наукових підходів до створення концентрованих сумішей гідрофобних та гідрофільних речовин у водному середовищі. Створення стійких концентрованих суспензій на основі сумішей гідрофобного та гідрофільного кремнеземів.

#### **4.2. Основні завдання Проєкту** (до 400 знаків)

##### **Етап 2**

**Завдання 1.** Встановлення можливостей формування на поверхні кремнеземів гідратних структур вода-вуглеводень, їх вплив на збільшення адсорбції.

**Завдання 2.** Вивчення структури водних поверхневих кластерів з використанням методів низькотемпературної <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії при вивченні адсорбції води та вуглеводнів в ізобаричних умовах в широкому діапазоні зміни температур.

**Завдання 3.** Вивчення впливу додатків ПАР на стабільність суспензій.

**Завдання 4.** Визначення термодинамічних параметрів зв'язування води в гетерогенних системах, розподілу за розмірами кластерів адсорбованої води для систем, що різняться співвідношенням концентрацій гідрофобних та гідрофільних речовин, присутності корегуючих та модифікуючих добавок.

#### **4.3. Детальний зміст Проєкту:**

- **Сучасний стан проблеми** (до 400 знаків)

Актуальність проєкту обумовлена необхідністю створення нових матеріалів, які можуть виступати носіями біологічно активних речовин в композитних лікарських системах і забезпечують можливість програмованого вивільнення адсорбованих на їх поверхні речовин, здатних до адсорбції гідрофобних речовин з водного середовища, тих, що знижують температуру випаровування легко киплячих рідин, придатних для утворення на поверхнях тканин та конструкційних матеріалів гідрофобних плівок, які слугують захисним бар'єром від вологого середовища. В результаті будуть розроблені нові типи екологічно чистих багатофункціональних медичних препаратів, доступних для широких верств населення, розроблені фізико-хімічні підходи до побудови нових типів адсорбційних накопичувачів горючих вуглеводнів, гідрофобізуючих агентів з унікальними поверхневими властивостями.

- **Новизна Проєкту** (до 400 знаків)

Наукова новизна забезпечується використанням знайдених нами раніше нанорозмірних ефектів структурування адсорбованих речовин під дією молекулярних взаємодій з поверхнею регульованої гідрофобності. При розробці композитних систем медичного призначення будуть зокрема використані ефекти заміщення води гідрофобними речовинами в мезопорах гідрофільного кремнезему, кластероутворення води на поверхні як гідрофільного, так і гідрофобного кремнеземів, вторинної адсорбції активних речовин на поверхні кремнеземів, десорбованих з рослинної сировини та ін.

- **Методологія дослідження** (до 400 знаків)

Із застосуванням широкого набору фізико-хімічних та спектральних методів дослідження буде вивчено особливості протікання фазових переходів тверде тіло-рідина в міжчастинковому просторі, обмеженому твердими стінками, що складаються з гідрофобних та



гідрофільних ділянок. Передбачається в якості рідкої фази використовувати воду та органічні рідини з різною температурою замерзання. Буде встановлено можливість поверхні стабілізувати твердий стан межуючої з нею речовини при температурах вищих за температуру «об'ємного плавлення». Буде досліджено вплив на процес солідіфікації морфології мінеральної складової композитних систем співвідношенням гідрофобної та гідрофільної частин, розміру пор та наявності деяких типів адсорбованих речовин.

## **5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:**

### **5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)**

- Показано, що при заповненні міжчасткових зазорів ПМС способом гідроущільнення міжфазна енергія води в міжчасткових зазорах гідрофобного ПМС при однаковій гідратованості вдвічі перевищує міжфазну енергію води в гідрофільному кремнеземі А-300. Це пов'язано з меншими лінійними розмірами міжчастинкових зазорів в ПМС порівняно з А-300. У композитній системі, що містить гідрофобну та гідрофільну компоненти (ПМС та А-300) у присутності поверхнево активної речовини – декаметоксину спостерігається неадитивне зростання енергії зв'язування води, яке, ймовірно, обумовлено формуванням під впливом механічного навантаження у присутності води, мікрогетерогенних ділянок, які складаються переважно з гідрофобної та гідрофільної компонент. Таким чином, за допомогою механічних навантажень можна керувати гідратними властивостями композитних систем.
- Встановлено, що хімічно модифікований шляхом прищеплення диметилсилільних груп кремнезем може бути підданий структурному модифікуванню шляхом механоактивації з водою, в результаті чого формується компактний матеріал з насипною густиною 200-250 мг/см<sup>3</sup>, в якому частина міжфазної води переходить в слабоасоційований стан, причому кількість слабоасоційованої води сумірна з кількістю сильноасоційованої. Додавання хлороформу спричиняє формування спільної системи вода-хлороформ, в якій майже вся вода є слабоасоційованою.
- Розроблено спосіб формування гідратованої композитної системи кремнезем/бетулін, який забезпечує можливість існування в поверхневому шарі значної кількості слабоасоційованих форм води, властивості якої близькі до властивостей надкритичної води. Контакт частинок композиту з рідким гідрофобним середовищем, що моделює гідрофобні ділянки слизової оболонки шлунково-кишкового тракту ще в більшому ступені збільшують кількість слабоасоційованої води.
- Енергія зв'язування води та розмір кластерів адсорбованої води залежить від способу гідратації. У випадку «м'якої» гідратації, здійснюваної шляхом струшування з водою, на поверхні утворюються великі кластери сильноасоційованої води, локалізовані на молекулах адсорбційно закріпленого бетуліну. При жорсткій гідратації (перетирання з водою в порцеляновій ступці) вода проникає в зазори між гідрофобними частинками метилкремнезему, або метилкремнезему з іммобілізованим бетуліном, і утворює кластери слабоасоційованої води, радіус яких може становити 0,-8 нм. Цей тип міжфазної води існує в широкому температурному інтервалі, її кількість збільшується з підвищенням температури.
- Розрахунки функцій розподілу хімічних зсувів та атомних зарядів з даних DFT і PM7 методів можна розглядати як простий інструмент для аналізу різних структур у складних системах та явищ на межах поділу. Ефективність і точність цього інструменту сильно залежить від якості та відповідності використовуваних моделей. Системи з десятками або сотнями молекул води або інших низькомолекулярних сполук (моделювання міжфазних явищ та рідкої фази) або твердих наночастинок майже реальних розмірів (> 40 одиниць, > 2 нм) дають добрі результати, ніж системи з декількома молекулами і занадто невеликими кластерами (<20 одиниць, <1 нм). В цілому, представлений підхід



може бути використаний з різними квантово-хімічними методами (ab initio, DFT і напівемпіричні методи PM7 чи PM6). Дані теоретичних методів дозволяють значно краще розуміти дані експериментальних методів та навіть аналізувати ті явища, які дуже складно чи неможливо дослідити експериментально.

- Розроблено спосіб іммобілізації мікробного лектину на поверхні, при якому здійснюється слабкий її вплив на білкові молекули. Встановлено, що вода, адсорбована молекулами лектину, перебуває у вигляді двох типів кластерів, один з яких характеризується сіткою водневих зв'язків аналогічною рідкій воді, а другий – більш впорядкованою, наближеною до структури гексагонального льоду. Розмір кластерів адсорбованої води складає 1-10 нм. Розподіл за розмірами кластерів води залежить від іммобілізації лектину на поверхні АМ1 та середовища, в якому проводяться вимірювання.
- Встановлено, що додавання невеликої кількості (1/6) АМ1 до мікрокристалічної целюлози (МСС), при рівній гідратованості систем, призвело до загального зменшення енергії взаємодії води з границями розділу фаз, при цьому розподіл за радіусами кластерів адсорбованої води змінився слабо. Збільшення гідратованості в два рази, до  $h = 1$  г/г майже не впливає на величину міжфазної енергії та на розподіл за радіусами кластерів води.
- Показано, що в складних композитних системах на осні суміші гідрофобної та гідрофільної речовин, гідрофобна компонента здатна стабілізувати водну систему в порошках композиту МСС/АМ1 навіть у випадку, коли кількість води в двічі перевищує кількість твердої фази. При цьому значна частина води перебуває у вигляді нанокрапель з радіусом в кілька десятків нм.
- Встановлено, що підвищена адсорбція метану на деяких зразках визначається великою кількістю сильноз'язаної води (льоду), локалізованої в міжчастинкових зазорах агрегатів, що фактично призводить до ефективної трансформації мезопор (1-25 нм) в нанопори при  $R < 1$  нм. В останніх адсорбція метану може бути значно вищою, ніж в мезопорах, ймовірно за рахунок формування конденсованого метану в клиноподібних зазорах між кластерами води і поверхнею.
- Висловлено припущення про можливість адсорбції метану не тільки за механізмом фізичної адсорбції, а й шляхом формування квазі-твердих гідратів метану (які не реєструються в спектрах рідинного ЯМР), про що свідчать ділянки збільшення спостережуваної величини інтенсивності сигналу адсорбованого метану з ростом температури.
- Ймовірними механізмами адсорбції метану є фізична адсорбція на поверхні, конденсація в щілинноподібних зазорах між нанорозмірними (1-10 нм) кластерами води та поверхнею і формування твердих (клатратних) гідратів метану. В залежності від гідрофобних властивостей мезопористого матеріалу можуть реалізовуватись різні механізми взаємодії метану з гідратованою поверхнею. Зокрема, клатратоутворення практично зникає у випадку використання повністю гідрофільного мезопористого матеріалу – силікагелю Si-100.

## **5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами**

Переваги розроблюваної в рамках проекту продукції на основі гідроущільнених форм кремнезему в порівнянні з існуючими на ринку полягають в можливості регулювання широких меж об'єму макро- та мезопор, що істотно при використанні кремнеземів в якості носіїв лікарських препаратів та при видаленні з організму токсинів середньої молекулярної маси. Крім того пропонувані матеріали практично не містять вільних наночастинок, що в останні роки є передумовою для їх широкого використання в якості харчових добавок. Тобто розроблювані ентеросорбенти та лікувальні композитні системи значно більш ефективні, ніж існуючі, особливо при їх використанні в якості комплексних лікувальних систем, що дозволяють одночасно проводити детоксикацію організму, поставку потрібних лікувальних речовин та активізації процесу їх всмоктування в шлунково-кишковому тракті.

**5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)**

Знайдені способи регулювання в широких межах об'єму макро- та мезопор розроблюваної в рамках проєкту продукції на основі гідроущільнених форм кремнезему дадуть можливість, істотно підвищити якість композитних систем, використовуваних при видаленні з організму токсинів середньої молекулярної маси. На основі знайдених закономірностей будуть розроблені нові типи композитних систем медичного та технічного спрямування

**5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.**

Розроблені в рамках проєкту способи накопичення метану з метано-повітряних сумішей будуть застосовані в газових накопичувачах метану, що працюють при невеликих тисках та температурі 250-300 К.

Із використанням знайдених ефектів впливу гідрофобної поверхні на структуру води та її адсорбційні параметри будуть створені нові типи адсорбентів та носіїв лікарських засобів медичного призначення із регульованими параметрами адсорбції та вивільнення біологічно активних речовин

**Науковий керівник Проєкту**

Головний науковий співробітник

Володимир ТУРОВ

(підпис)