

УДК 544-77: 544-72

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

©2024 г. Ю. Г. Богданова*, В. Д. Должикова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

*e-mail: yulibogd@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Проведено модифицирование поверхностей твердых тел (золота, серебра, полимеров) адсорбционными слоями различных модификаторов. Методами измерения краевых углов и пьезокварцевого микровзвешивания определены оптимальные условия модифицирования. Рассчитана степень заполнения поверхностей адсорбционным слоем, и проведено сопоставление расчетных данных с результатами прямого измерения адсорбции. Определена поверхностная энергия модифицирующих слоев и показаны возможности применения модифицированных твердых тел в качестве функциональных материалов.

Ключевые слова: смачивание, адсорбционные слои, модифицирование, поверхностная энергия, пьезокварцевое микровзвешивание

DOI: 10.31857/S0023291224050019 EDN: ABDDNB

ВВЕДЕНИЕ

Регулирование поверхностных свойств твердых тел является актуальной проблемой современного материаловедения при решении многих практических задач [1, 2]. Одним из методов такого регулирования является модифицирование твердых поверхностей адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ (ПАВ), белков, полиэлектролитов. При модифицировании адсорбционные слои изменяют поверхностные свойства подложки, а выбор условий эксперимента (концентрация раствора, время модифицирования, температура) дает возможность получить необходимую степень гидрофобизации или гидрофилизации поверхности, а также степень ее заполнения адсорбционным слоем, содержащим определенные функциональные группы.

Модифицирование высокоэнергетических поверхностей происходит за счет электростатического или химического связывания молекул ПАВ, которые прочно закрепляются на поверхности. Монослойное заполнение поверхности адсорбционным слоем приводит к гидрофобизации исходно гидрофильной подложки. При увеличении

концентрации ПАВ формируется бислоем, внешняя часть которого непрочно связана с монослоем и легко удаляется с поверхности при промывании образца [3, 4].

Перспективными модификаторами высокоэнергетических поверхностей являются самоорганизующиеся монослои (СОМ) кремний-, азот-, селен- и серосодержащих органических веществ, молекулы которых в результате ковалентного связывания с поверхностью образуют упорядоченные структуры [5, 6]. Использование СОМ дает возможность получать материалы с определенными характеристиками (транспорт заряда, биологическая, фотохимическая, каталитическая активность).

Варьирование концевых функциональных групп молекул модификатора дает возможность тонко регулировать свойства твердой поверхности. Так, поверхностную энергию золота $\sigma_{sv} = 1650$ мДж/м² в результате модифицирования СОМ тиолов и дисульфидов можно снизить до величин $\sigma_{sv} = (18-40)$ мДж/м², характерных для низкоэнергетических поверхностей (тефлон, полиимиды, парафин, поликарбонаты) [7]. Использование смешанных монослоев тиолов с концевыми

СН₃- и СООН-группами позволяет тонко регулировать поверхностную энергию модифицирующего покрытия и демонстрирует изменение поверхностной энергии в интервале (20–80) мДж/м² [8].

Модифицирование гидрофобных низкоэнергетических поверхностей адсорбционными слоями ПАВ приводит к их гидрофилизации, однако в этом случае модифицирующие слои закрепляются непрочно и полностью удаляются с поверхности при промывании в воде [9].

Универсальными модификаторами поверхностей твердых тел различной природы являются белки [10]. Специфика модифицирующего действия белков обусловлена дифильной природой их макромолекул. Известно, что адсорбционные слои белков гидрофобизируют гидрофильные подложки, обеспечивая увеличение краевых углов воды на их поверхности до 60°. Модифицирование гидрофобных подложек приводит к гидрофилизации их поверхности и снижению краевых углов воды на них до 70° [10]. Адсорбция белков может быть и полислойной, однако прочно связывается с поверхностью только первый монослой макромолекул. Также известно, что при отсутствии десорбции с поверхности макромолекул белков в целом возможна обратимость адсорбции их отдельных сегментов [10, 11].

Синтетические полиэлектролиты (ПЭ) в качестве модификаторов твердых поверхностей изучены, в основном, при взаимодействии с гидрофильными (высокоэнергетическими) поверхностями. Процессы, происходящие на гидрофобных (низкоэнергетических) поверхностях, исследованы в меньшей степени. Известны данные по модифицированию тефлона растворами полиакриловой и полиметакриловой кислот [12]. Установлена необратимая адсорбция модификаторов и незначительная гидрофилизация поверхности полимера: краевые углы воды изменяются от $\theta = 110^\circ$ на исходной поверхности тефлона до $\theta \approx 90^\circ$ на модифицированной поверхности. Показано, что при адсорбции катионного полиэлектролита (хлорида полидиметилдиаллиламмония) на поверхности гидрофобизированного стекла образуются недеформируемые, структурированные плотные слои, при этом отмечена частичная десорбция макромолекул ПЭ [13].

Модифицирующее действие полиэлектролитов по отношению к поверхностям полимерных материалов представляет интерес в связи с широким

использованием полимеров для решения практических задач в области биомедицины и мембранного материаловедения. Важным аспектом использования синтетических ПЭ в качестве модификаторов является то, что их адсорбция имеет необратимый характер, но при этом, в отличие от белковых молекул, в адсорбционных слоях не происходит денатурация ПЭ.

Чрезвычайная чувствительность краевых углов к состоянию и структуре поверхностного слоя позволяет использовать метод измерения краевых углов для определения ряда поверхностных характеристик твердого тела [2, 7]. Метод давно применяется в физико-химических исследованиях свойств поверхностей и дает возможность на основании экспериментальных значений краевых углов рассчитать коэффициент шероховатости и степень неоднородности поверхности, определить преимущественную ориентацию молекул в адсорбционных слоях, оценить степень заполнения поверхности модификатором, а также определить поверхностную энергию твердого тела с учетом вклада дисперсионных и недисперсионных составляющих [14]. Метод является экспрессным, доступным и в сочетании с другими методами физико-химических исследований дает возможность получить исчерпывающую информацию о поверхностных свойствах твердого тела.

Цель работы – продемонстрировать подходы к получению материалов определенного функционального назначения путем модифицирования поверхностей твердых тел для решения конкретных практических задач, а также показать возможности использования метода смачивания для контролируемого модифицирования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе модифицировали поверхности золота, серебра и полимеров (полистирол, нафийон-117). Выбор металлов в качестве объектов исследования обусловлен тем, что они являются перспективными материалами для компактных катализаторов и носителей лекарственных веществ (ЛВ), а также удобством исследования самоорганизации на их поверхности монослоев серосодержащих соединений методом пьезокварцевого микровзвешивания (ПМ), поскольку чувствительным элементом датчиков микровесов – кварцевых резонаторов – является золотой или серебряный электрод. Были использованы кварцевые резонаторы АТ-среза с золотыми электродами (толщина 200 нм, диаметр

~ 13 мм) и пластинки кремния (5×5×0,5 мм) с вакуумно-напыленным слоем золота (толщина 50 ± 10 нм) фирмы “НТ-МДТ”. Также в работе использовали резонаторы с серебряными электродами (толщина 200 нм, диаметр ~ 6 мм).

Выбор полимеров в качестве объектов исследования обусловлен тем, что полистирол широко используется для изготовления вспомогательных приспособлений биомедицинского назначения, а изучение закономерностей модифицирования плотных мембран на основе нафiona актуально для регулирования их транспортных и разделительных свойств. Кроме того, пленки этих полимеров могут быть нанесены на датчики микровесов, что дает возможность исследовать закономерности их модифицирования методами ПМ и смачивания на одних и тех же образцах.

Полистирол (ПС) был синтезирован в Институте проблем химической физики РАН, средневесовая молярная масса $M_w = 4.3 \cdot 10^4$, отношение средневесовой и среднечисловой молярной масс $M_w/M_n = 2.1$, остаточное количество мономера 0.2–0.3%. Пленки ПС наносили на твердый носитель из 0.5% раствора полимера в толуоле с последующим высушиванием в течение 24 ч на воздухе при комнатной температуре. Пленки аттестовали по краевым углам натекания ($\theta_a = 86^\circ$) и оттекания ($\theta_r = 84^\circ$) воды. Небольшой гистерезис краевых углов $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 2^\circ$ свидетельствует о достаточной однородности поверхности пленки.

Пленки нафiona (НФ) (Sigma Aldrich, эквивалентный вес $EW = 1100$ г/моль, плотность $d = 1.5$ г/см³) наносили из 5% раствора полимера в водных растворах алифатических спиртов, плотность раствора $d = 0.874$ г/см³ с последующим высушиванием в течение 24 ч на воздухе при комнатной температуре. Пленки характеризуются небольшим гистерезисом краевых углов $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 83^\circ - 80^\circ = 3^\circ$. Толщину пленок полимеров определяли методом ПМ [15, 16]. Она составила 200 нм и 1.5 мкм для ПС и НФ соответственно.

Пленки полистирола и нафiona модифицировали водными растворами катионного полиэлектролита – хлорида полидиметилдиаллиламмония (ПДАДМАХ), (“Wako Chemicals”), $M = 100000$, $EW = 161.7$, $d = 1.22$ г/см³.

Растворы готовили разбавлением исходного 20% водного раствора, область исследованных концентраций $C = 0.1$ –1.0%, pH = 6.5. В этой области

концентраций макромолекулы полиэлектролита находятся в состоянии клубка [10], размер которого, по данным светорассеяния, $R = 20$ нм (Zetatrac, Microtrac Inc., США). Мембраны НФ хорошо удерживают воду [17], поэтому перед модифицированием поверхности полимера методом ПМ определяли водопоглощение пленки в зависимости от времени ее контакта с водой ($W\%$), которое представляет собой отношение массы воды в набухшей мембране (m_{wet}) к массе сухой пленки (m_{dry}):

$$W = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

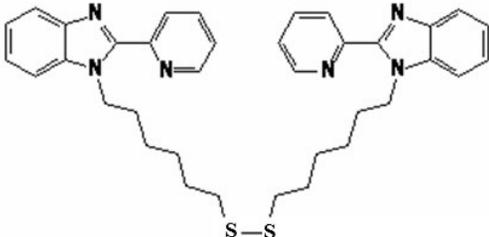
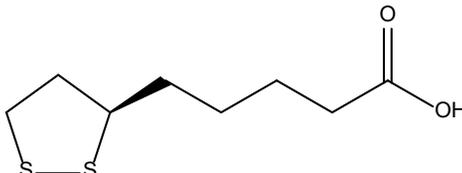
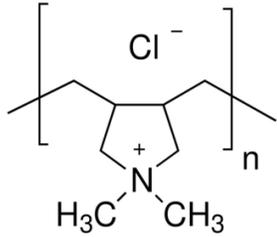
Пленки НФ выдерживали различное время (от 2 до 48 ч) в воде, высушивали, затем рассчитывали сорбцию воды и на основании полученных результатов для дальнейшей работы отбирали образцы, полностью насыщенные водой. Отобранные таким образом пленки выдерживали различное время в растворе ПДАДМАХ ($C = 3.5 \cdot 10^{-5}$ М), промывали в воде, высушивали и определяли содержание поликатиона в пленке методом ПМ. На каждом этапе исследования изменение свойств поверхности НФ контролировали измерениями краевых углов.

На поверхности золота изучали самоорганизацию монослоев (СОМ) дисульфида на основе 2-пиридилбензимидазола (L_1), а на поверхности серебра – липоевой кислоты (L_2) (1,2-итиоланд-3-пентановая кислота), представляющей собой циклический дисульфид (табл. 1). Оба дисульфида не растворимы в воде, поэтому использовали их растворы в метаноле с концентрацией $C = 10^{-3}$ М.

Пластинки с напыленным золотом и серебряные резонаторы выдерживали в течение различных промежутков времени в растворах соответствующих лигандов, высушивали на воздухе и измеряли на поверхности краевые углы натекания θ_a и оттекания θ_r воды на модифицированной поверхности. Для проведения комплексообразования монослоя L_1 использовали раствор соли $CoCl_2$ в этаноле с концентрацией $C = 10^{-3}$ М.

Краевые углы измеряли в закрытой камере с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической приставкой. Точность измерения краевых углов $\pm 1^\circ$. Для каждой исследованной поверхности было проведено измерение углов не менее, чем 5 капель (пузырьков), нанесенных в различные места подложки; для характеристики поверхностей в статье представлены средние значения краевых углов тестовых жидкостей. При

Таблица 1. Характеристики модификаторов

Модификатор	Структурная формула	Мол. вес	Растворитель
L ₁		620	Метанол
L ₂		206	Метанол
ПДАДМАХ		100000	Вода

использовании подложек малого размера средние значения рассчитывали по результатам измерений краевых углов на поверхности 5 образцов.

Для краевых углов воды рассчитывали величину порядкового гистерезиса $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$, которая характеризует степень однородности поверхности [1]. Это позволило не только охарактеризовать исходные объекты, но и проследить кинетику формирования адсорбционных слоев. Разброс значений краевых тестовых жидкостей для большинства исследованных поверхностей сопоставим с точностью их определения и составляет $\pm 1^\circ$, для поверхностей, характеризующихся величиной $\Delta\theta \geq 3^\circ$ коридор значений краевых углов несколько выше ($\pm 2^\circ, \pm 3^\circ$ в зависимости от величины гистерезиса).

Степень заполнения поверхности модифицирующим слоем рассчитывали на основании теории смачивания гетерогенных поверхностей по уравнению Касси:

$$\cos \theta = X \cos \theta_1 + (1 - X) \cos \theta_2, \quad (2)$$

где θ_1 и θ_2 – краевые углы воды на однородных поверхностях типа 1 и 2; X и $(1 - X)$ – доли площади,

занимаемой этими участками, соответственно [2, 7, 8].

Расчет поверхностной энергии модифицированных поверхностей (σ_{SV}) с учетом вклада дисперсионной (σ_{SV}^d) и полярной (σ_{SV}^p) составляющих проводили по уравнениям молекулярной теории смачивания (двухжидкостной метод, приближение Оуэнса-Вендта-Кабли) [14]:

$$\sigma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sigma_{LV}^d \sigma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\sigma_{LV}^p \sigma_{SV}^p)^{1/2}, \quad (3)$$

где индексы “*d*” и “*p*” означают вклад дисперсионных и недисперсионных (полярных) взаимодействий, соответственно, в величину поверхностного натяжения жидкости σ_{LV} и поверхностную энергию твердого тела σ_{SV} . По Фоксу, $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p$ [18]. В качестве тестовых жидкостей с известными значениями поверхностного натяжения использовали воду (H_2O), этиленгликоль (ЭГ), йодистый метилен (CH_2I_2), гексадекан (ГД) [19]. Точность определения величины σ_{SV} составляет 0.7 мДж/м^2 .

Адсорбцию (Γ) модификаторов на твердой поверхности определяли методом ПМ [15].

Количество адсорбированного вещества рассчитывали по уравнению:

$$G = \Delta m = -\Delta f / C_f = -1.76 \cdot \Delta f \cdot 10^{-8} \text{ [г/см}^2\text{]}, \quad (4)$$

где Δf – изменение частоты (Гц), Δm – изменение массы на единицу площади (г/см²) чувствительной части резонатора (поверхности электрода), $C_f = 56.75 \cdot 10^6$ Гц·см²/г – коэффициент массовой чувствительности резонаторов с собственной частотой колебаний $f_0 = 5$ МГц, использованных в данной работе [16]. Точность измерения f составляет 1 Гц.

При самоорганизации монослоя L_1 на поверхности золота и его комплексообразовании с ионами Co (II) измерения адсорбции проводили в растворе (*in-situ*) в специальной тefлоновой ячейке на приборе QCM100 (Stanford Research Systems, США). Резонатор с золотым электродом выдерживали в растворителе в течение определенного времени. Затем растворитель удаляли, вводили в измерительную ячейку раствор лиганда и фиксировали изменение (сдвиг) частоты Δf колебаний сенсора во времени. После установления $\Delta f = \text{const}$, что соответствует завершению формирования монослоя, с модифицированной поверхности золота удаляли растворитель, измеряли краевые углы тестовых жидкостей и по уравнению (1) рассчитывали σ_{SV} монослоя. Затем резонатор, модифицированный лигандом, помещали в 10^{-3} М раствор CoCl_2 в этаноле и определяли сдвиг частоты при комплексообразовании. После завершения процесса комплексообразования рассчитывали количество ионов металла, которое связалось с монослоем

лиганда. Во всех остальных случаях датчики микровесов с серебряными электродами (с полимерной пленкой или без нее) выдерживали различное время в соответствующих растворах, промывали, высушивали и проводили измерения величины f в закрытой термостатированной камере. Частоту колебаний измеряли с помощью частотомера ЧЗ_54 (Россия) с точностью ± 1 Гц. Точность определения адсорбции 10^{-8} г/см². Все измерения проводили при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение компактных катализаторов

Результаты по смачиванию пластинок золота, модифицированных СОМ лиганда L_1 , демонстрируют увеличение гистерезиса краевых углов воды при времени контакта раствора модификатора с поверхностью $t < 1$ мин. Дальнейшее уменьшение гистерезиса краевых углов $\Delta\theta$ с увеличением времени модифицирования (табл. 2) свидетельствует о том, что монослой становится более однородным [1], при этом величины σ_{SV}^p возрастают, а σ_{SV}^d уменьшаются.

Рост величин полярных и уменьшение дисперсионных компонент поверхностной энергии указывает на увеличение количества полярных групп в монослое при его формировании на поверхности золота. Расчет по уравнению (2) показывает, что полное заполнение поверхности золота монослоем происходит через два часа после контакта подложки с раствором L_1 . Поверхностная энергия монослоя составляет $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p = (9 + 36) =$

Таблица 2. Характеристики СОМ L_1 на поверхности золота в зависимости от времени модифицирования t

Время t , мин	Краевые углы воды θ , град.			$\theta_{\text{ЭГ}}$, град.	Поверхностная энергия, мДж/м ²			X, %
	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$		σ_{SV}^d	σ_{SV}^p	σ_{SV}	
0	80	76	4	—	—	—	—	
0.5	76	45	31	55	16.6	13.3	29.9	17
1	74	52	22	54	15.3	16.2	31.5	26
5	73	54	19	52	16.3	15.5	31.8	30
10	69	61	8	53	11.1	22.4	33.5	46
15	66	57	9	48	12.6	23.4	36.0	58
30	65	57	8	48	11.6	25.1	36.7	62
60	63	60	3	45	12.2	26.1	38.3	70
90	58	55	3	43	9.4	33.4	42.8	90
120	55	53	2	40	9.1	36.4	45.5	100
1440	55	54	1	40	9.1	36.4	45.5	100

$= 45$ (мДж/м²), что характерно, например, для полиимидов [7]. По данным ПМ (рис. 1), самоорганизация монослоя на золотом резонаторе происходит приблизительно в течение двух часов. Хорошее согласие времени формирования модифицирующих слоев, определенного методами ПМ и смачивания (рис. 1, табл. 2), демонстрирует корректность метода измерения краевых углов для исследования кинетики формирования СОМ.

После промывания модифицированного резонатора в метаноле и высушивания на его поверхности были измерены краевые углы воды и этиленгликоля (их значения составили 55° и 42°, соответственно) и рассчитана поверхностная энергия монослоя. Ее величина $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p = (8 + 38) = 46$ мДж/м² оказалась близка к значению, полученному для монослоя СОМ на поверхности золотых пластинок (табл. 2).

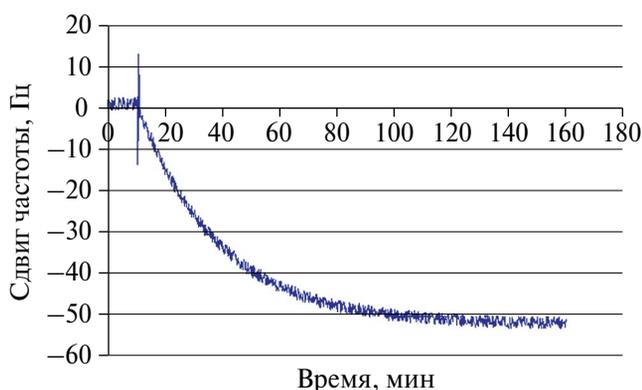


Рис. 1. Кинетика самоорганизации СОМ L_1 на поверхности золота.

Данные ПМ показывают, что процесс комплексообразования L_1 с ионами Со (II) завершается приблизительно в течение 1 часа (рис. 2), а соотношение $L_1 : Me$ в монослое составляет 1 : 1. Известно, что самоорганизация дисульфидов на поверхности золота сопровождается разрывом S-S-связи, поэтому с поверхностью подложки связываются два одинаковых фрагмента молекулы лиганда [5]. Таким образом, монослой имеет структуру типа “сэндвич”: две молекулы тиолята связаны с одним ионом Со (II).

Комплексообразование концевых групп алкантиолов и дисульфидов с ионами переходных металлов дает возможность получать металлокомплексные поверхности для использования их в катализе. Одной из привлекательных особенностей

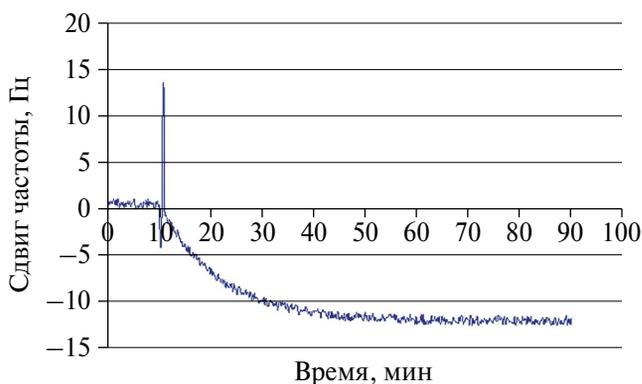


Рис. 2. Кинетика комплексообразования СОМ L_1 с ионами Со (II).

закрепленных катализаторов является легкость их отделения от реагентов и продуктов реакции, а также возможность их многократного использования [20, 21].

Разработка эффективных носителей для доставки лекарственных веществ

Адсорбция тиолов и дисульфидов на поверхности наночастиц благородных металлов является одним из способов направленной доставки и повышения биодоступности серосодержащих не растворимых в воде ЛВ [22–25]. Величина адсорбции определяет эффективность иммобилизации ЛВ на поверхности носителя. Поэтому изучение закономерностей формирования адсорбционных слоев таких ЛВ на поверхности благородных металлов является важной научной задачей. В данном разделе представлены результаты исследования адсорбции липоевой кислоты на поверхности серебра. Липоевая кислота (L_2 , табл. 1) — ЛВ, которое относится к группе метаболических средств, обладает антиоксидантным и антидепрессивным действием, однако характеризуется достаточно низкой биодоступностью (~ 30% при пероральном применении) [23]. Наличие в молекулах липоевой кислоты дисульфидных фрагментов обеспечивает возможность использования серебра в качестве твердого носителя данного ЛВ.

Зависимость адсорбции L_2 на поверхности серебра от времени контакта с раствором представлена на рис. 3. При $t < 10$ мин заметной самоорганизации дисульфида на поверхности серебра не обнаружено (табл. 3): изменения частоты колебаний датчика микровесов не происходит. Таким образом, на начальном этапе адсорбции существует инкубационный период, в течение которого величина

Таблица 3. Адсорбция L_2 на поверхности серебра

t , время	5 мин.	10 мин.	15 мин.	30 мин.	1 ч	2 ч	3 ч	5 ч	6 ч	8 ч	24 ч
$-\Delta f$, Гц	-	1	2	3	5	6	8	15	15	15	15
$\Gamma \cdot 10^8$, г/см ²	-	1.8	3.5	5.3	8.8	10.6	14.1	26.4	26.4	26.4	26.4
$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	-	0.9	1.7	2.6	4.3	5.1	6.8	12.8	12.8	12.8	12.8

адсорбции L_2 меньше предела чувствительности ПМ в условиях эксперимента.

При $t \geq 10$ мин адсорбция L_2 увеличивается, причем при $t = 10-120$ мин. кинетическая кривая имеет вид, характерный для адсорбции Ленгмюра [1]. Среднему значению адсорбции при $t = 1-2$ ч $\Gamma = 4.7 \cdot 10^{-6}$ моль/м² соответствует площадь на молекулу в адсорбционном слое $S_m = 1/(\Gamma \cdot N_A) = 0.35$ нм², что несколько меньше, чем площадь дисульфидного цикла L_2 при его планарном расположении на поверхности (0.45 нм²). При увеличении времени контакта серебра с раствором L_2 ($t > 2$ ч) снова наблюдается увеличение адсорбции с прохождением точки перегиба зависимости $\Gamma = f(t)$ при $t \sim 3$ ч и выходом на плато при $t = 5$ ч, что свидетельствует о полислойном характере адсорбции (рис. 3, табл. 3). При $t = 3$ ч величина адсорбции соответствует площади на молекулу в адсорбционном слое $S_m = 0.25$ нм², что близко к площади (S-S) группы.

Исследование кинетики формирования адсорбционных монослоев липоевой кислоты на поверхности серебра методом ПМ показывает, что оно происходит поэтапно: при $t \leq 3$ ч происходит ковалентное связывание L_2 с поверхностью за счет разрыва S-S связи в цикле дисульфида и образования связи Ag-S [5], а затем – упорядочивание монослоя (рис. 4). При этом при бислойном заполнении поверхности серебра величина адсорбции в 2 раза превышает значение адсорбции L_2 , соответствующее монослойному заполнению подложки (табл. 3). Этот результат согласуется с представлениями о поэтапном формировании СОМ на поверхности благородных металлов, в соответствии с которыми продолжительность первого этапа может составлять от одной минуты до нескольких часов в зависимости от природы контактирующих веществ и условий эксперимента, а продолжительность второго этапа – десятки часов [26].

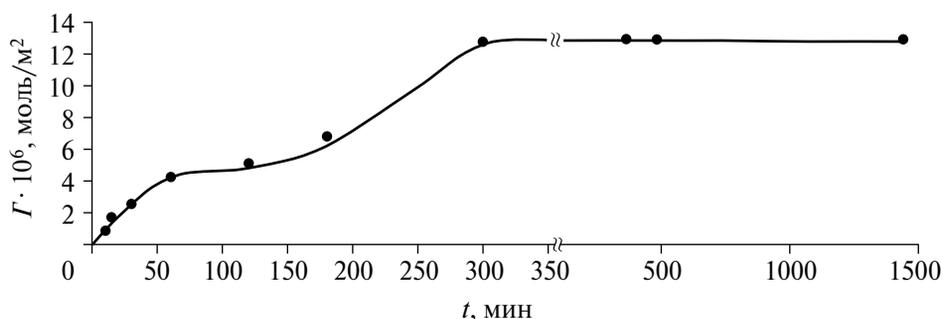


Рис. 3. Кинетика адсорбции L_2 на поверхности серебра.

Таблица 4. Краевые углы воды на поверхности серебра, модифицированной СОМ L_2

Время, t	Ag	10 мин.	15 мин.	30 мин.	1 ч	2 ч	3 ч
Краевые углы θ , град.							
θ_a	70	67	58	52	45	32	15
θ_r	68	55	51	47	42	30	14
$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$	2	12	7	5	3	2	1
X , %	0	8	30	42	58	78	97

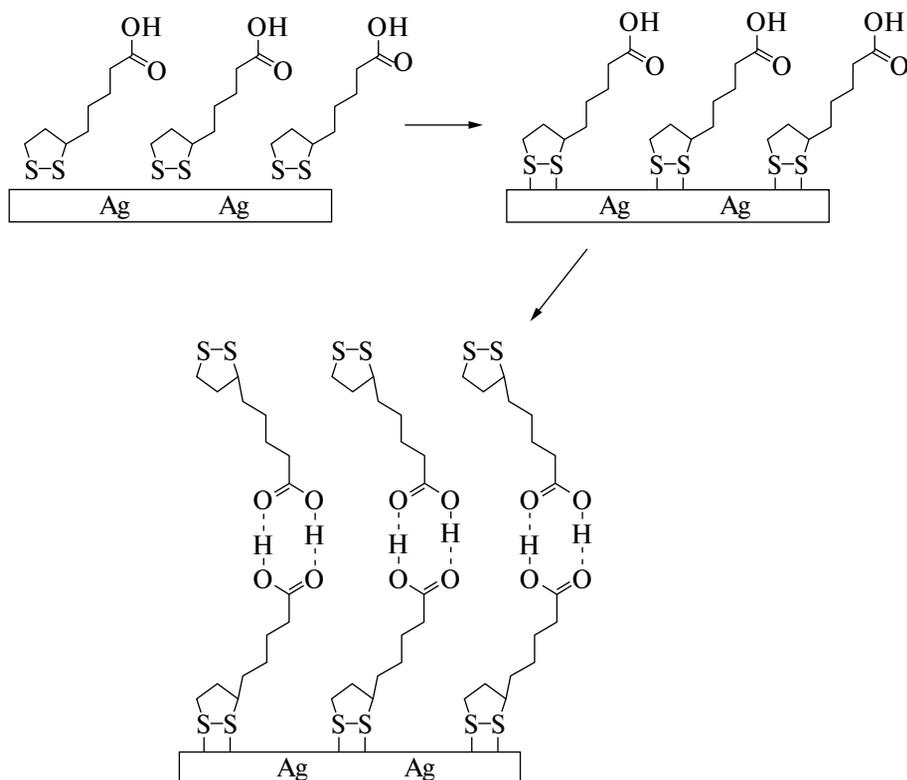


Рис. 4. Схема самоорганизации адсорбционных слоев L_2 на поверхности серебра.

Данные ПМ согласуются с результатом расчета степени заполнения поверхности серебра дисульфидом с использованием значений краевых углов воды на исходной и модифицированной поверхности (табл. 4). При $t = 3$ ч степень заполнения поверхности $X = 97\%$, что указывает на образование плотного моно слоя липоевой кислоты, внешняя часть которого образована полярными карбоксильными группами, которые хорошо смачиваются водой: $\theta = 15^\circ$ (табл. 5).

Внешняя часть бислоя, формирование которого завершается при $t = 5$ ч, образована SH-группами, которые смачиваются водой хуже, чем

карбоксильные группы: краевой угол воды составляет 40° (табл. 5). Эти результаты согласуются с данными работы [27], в которой формирование бислоев вследствие возникновения водородных связей установлено при самоорганизации тиолов с концевыми карбоксильными и аминогруппами на поверхности золота.

При времени контакта раствора модификатора с поверхностью серебра $t < 10$ мин. адсорбция L_2 не фиксируется методом ПМ, но тем не менее, она происходит. На это указывает увеличение гистерезиса смачивания $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$ модифицированной поверхности (табл. 4). По мере увеличения

Таблица 5. Краевые углы тестовых жидкостей и поверхностная энергия моно- и бислоя L_2 на поверхности серебра

Краевые углы θ , град.		
	МОНОСЛОЙ	БИСЛОЙ
θ (H_2O)	15	40
θ (CH_2I_2)	10	20
	Поверхностная энергия σ_{SV} , мДж/м ²	
σ_{SV}^d	35.2	35.6
σ_{SV}^p	35.9	25.9
σ_{SV}	71.1	61.5

адсорбции (табл. 4) и степени заполнения поверхности серебра адсорбционным слоем (X) гистерезис краевых углов уменьшается до минимального значения при времени модифицирования $t = 3$ ч (табл. 4) и более. Этот результат свидетельствует об увеличении степени однородности адсорбционных слоев L_2 при самоорганизации на поверхности серебра.

Поверхностная энергия монослоя L_2 больше, чем для бислоя за счет большей величины ее полярной составляющей (табл. 5). Тем не менее, как при моно-, так и при бислойном заполнении поверхности наблюдается значительное снижение удельной свободной поверхностной энергии серебра, которая составляет 1140 мДж/м^2 [28]. Таким образом, поверхность серебра эффективно адсорбирует липоевую кислоту, при этом в зависимости от времени контакта с раствором L_2 реализуется монослойное или бислойное заполнение твердой поверхности.

С поверхностью серебра также необратимо могут связываться азотсодержащие молекулы ЛВ. Так, в работе [24] установлено эффективное связывание с поверхностью серебра другого лекарственного гипотензивного вещества – фелодипина. Этот результат открывает перспективы создания серебряных стентов в качестве носителей этого гипотензивного препарата в сосудистой хирургии. Стабилизированные полигексаметиленбигуанидом наночастицы серебра нашли применение в качестве действующего вещества при создании фунгицидов и бактерицидов в сельскохозяйственных препаратах [29]. Идея модифицирования наночастиц серебра мирамистином легла в основу рецептуры антисептического ветеринарного препарата “Аргумистин” [30].

Интересным примером адресной доставки лекарственных веществ является использование ферромагнитных наночастиц серебра типа ядро/оболочка [31, 32]. При помощи магнитного поля такие наночастицы с закрепленными на их поверхности молекулами лекарственного препарата могут быть направлены в определенные органы и ткани, а после высвобождения лекарства легко выведены из организма под действием внешних воздействий.

Получение биосовместимых материалов

Полимерные материалы широко используются в биомедицине при изготовлении имплантов (сосуды, органы), а также для других целей

(изготовление мембран, катетеров, контейнеров для хранения крови и т. п.). Материалы биомедицинского назначения должны быть биоинертными и биосовместимыми, то есть стабильно функционировать при длительном контакте с биологической средой без отрицательных последствий для живой системы. Исторически такие материалы отбирают на основе изучения их механических и поверхностных свойств. В качестве характеристики последних широко используются краевые углы натекания воды θ . Показано, что в первом приближении материал пригоден для применения в медицинских целях, если $\theta \approx 60^\circ$ [33]. В связи с этим широкое распространение получили разные способы гидрофилизации исходно гидрофобных поверхностей полимеров. Для рекомендации проведения дальнейших медико-биологических исследований материала этот критерий не является достаточным, т. к. при длительном контакте с биологической средой может происходить перестройка макромолекул приповерхностного слоя полимера и, соответственно, изменение значений краевых углов. Материалы, предназначенные для работы при контакте с кровью, принято рассматривать в аспекте гемосовместимости. Это многофакторное понятие, и с помощью физико-химических экспериментов можно предсказать один из ключевых факторов гемосовместимости – тромборезистентность. Е. Рукенштейном был разработан подход, в соответствии с которым поведение полимера в биологической среде определяет величина межфазной энергии полимер-вода, при этом полимер должен быть предварительно выдержан длительное время в воде из-за возможной лабильности поверхностных групп макромолекул приповерхностного слоя и, соответственно, изменения межфазного натяжения на границе с водой. В качестве критерия гемосовместимости было предложено использовать межфазное натяжение гидратированного полимера на границе с водой $\sigma_{\text{SW(W)}}$ и эта величина должна быть близка к межфазному натяжению клетка-вода или клетка-плазма крови $\approx 3 \text{ мДж/м}^2$ [34]. Е. Рукенштейном была разработана методика определения этой величины на основании измерения краевых углов натекания, оттекания и избирательного смачивания [34, 35]. По предложенной методике определяют величину $\sigma_{\text{SW(W)}}$ тестируемых на гемосовместимость полимеров, затем в соответствии с полученным значением $\sigma_{\text{SW(W)}}$ рекомендуют их для дальнейших медико-биологических исследований.

В рамках подхода Е. Рукенштейна была исследована поверхность полистирола в связи с его использованием для изготовления материалов

Таблица 6. Краевые углы тестовых жидкостей (H_2O и CH_2I_2) и энергетические характеристики полистирола после контакта с водой и растворами ПДАДМАХ (24 ч)

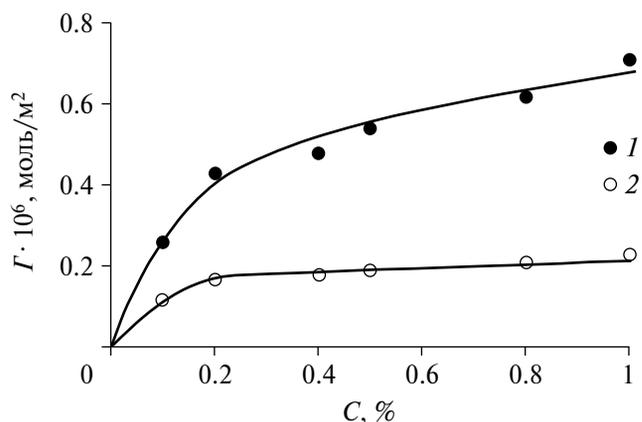
Поверхность	Краевые углы, θ , град.			Поверхностная энергия, σ_{SV} , мДж/м ²		
	θ_a , (H_2O)	θ_r	θ_a , (CH_2I_2)	σ_{SV}^d	σ_{SV}^p	σ_{SV}
ПС	86	84	32	42.2	1.4	43.5
ПС + H_2O	83	80	30	42.1	2.1	44.2
ПС + ПДАДМАХ	68	65	25	40.1	8.1	48.2
ПС + ПДАДМАХ + H_2O	65	56	20	41.2	9.3	50.5

биомедицинского назначения. Величина поверхностной энергии полистирола, рассчитанная с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей (H_2O и CH_2I_2), согласуется с литературными данными [19] и практически не изменяется после выдерживания пленок в воде в течение 24 часов (табл. 6); величина межфазного натяжения полистирол-вода составляет $\sigma_{SW(w)} = 18.8$ мДж/м² [33].

Модифицирование поверхности ПС природным полиэлектролитом – сывороточным альбумином (САЧ) – не приводит к снижению этой величины, хотя из литературных данных известно, что адсорбция САЧ из крови промотирует гемосовместимость [33].

Эффективным модификатором для обеспечения гемосовместимости полистирола оказался ПДАДМАХ. Показано, что адсорбция ПДАДМАХ на поверхности ПС носит полислойный характер (табл. 7, рис. 5). Большое различие величин адсорбции ПДАДМАХ на пленках ПС до и после промывания в воде (табл. 7, рис. 5) свидетельствует об удалении значительной части модифицирующего слоя ПДАДМАХ с поверхности ПС при промывании.

Тем не менее молекулы ПДАДМАХ способны прочно закрепляться на поверхности ПС. На это

**Рис. 5.** Изотерма адсорбции ПДАДМАХ на поверхности полистирола до (1) и после (2) промывания в воде.

указывает сопоставление величин краевых углов воды на модифицированной до и после ее промывания в воде. Этот результат согласуется с известными представлениями о том, что макромолекулы первого слоя полиэлектролита способны необратимо адсорбироваться на полимерных поверхностях, сохраняя при этом конформационную лабильность [10, 11].

Величина адсорбции ПДАДМАХ при $C > 0.1\%$ мало зависит от концентрации раствора, среднее значение адсорбции при монослойном заполнении

Таблица 7. Адсорбция ПДАДМАХ (Γ , моль/м²) на поверхности полистирола и краевые углы θ_a воды (град.) на модифицированной поверхности

Концентрация р-ра, C , %	$-\Delta f$, Гц	$\Gamma \cdot 10^6$	θ_a	$-\Delta f$, Гц	$\Gamma \cdot 10^6$	θ_a
	До промывания			После промывания		
0.1	149	0.26	80	69	0.12	80
0.2	244	0.43	70	95	0.17	75
0.4	265	0.47	65	99	0.18	72
0.5	306	0.54	61	110	0.19	70
0.8	354	0.62	55	120	0.21	68
1.0	400	0.71	56	133	0.23	68

составляет $\Gamma = 0.2 \cdot 10^{-6}$ моль/м², что соответствует толщине адсорбционного слоя ПДАДМАХ $\delta = 19.3$ нм. Эта величина свидетельствует о том, что на поверхности находятся “поджатые” в 2 раза по толщине клубки ПДАДМАХ.

Увеличение поверхностной энергии полистирола за счет увеличения ее полярной составляющей в результате модифицирования ПДАДМАХ указывает на то, что внешняя часть модифицирующего слоя обогащена полярными группами (табл. 6). Расчет по уравнению (2) с использованием $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = 105^\circ$ (характерного для парафина) показывает, что доля полярных участков на модифицированной поверхности составляет $X = 0.58$, т. е. 58% полярных групп поликатиона находятся во внешней части модифицирующего слоя.

Наличие монослоя ПДАДМАХ на поверхности ПС приводит к возрастанию величины σ_{SV} , а после контакта такой поверхности с водой и высушивания величина σ_{SV} немного увеличивается, вероятно, за счет включения воды в монослой (табл. 7). Монослои ПДАДМАХ прочно удерживаются на поверхности ПС, и при уравнивании модифицированной поверхности с водой достигается критерияльное значение $\sigma_{SW(W)} \approx 3$ мДж/м² (табл. 8), что указывает на потенциальную гемосовместимость поверхности, которую можно рекомендовать для дальнейших исследований в качестве материала биомедицинского назначения.

Следует отметить, что для полимерных материалов, используемых в медицинской практике, величина $\sigma_{SW(W)}$ может иметь более широкий коридор значений. Например, для силиконового эластомера $\sigma_{SW(W)} = 5.8$ мДж/м², для полиуретанов $\sigma_{SW(W)} = 0.1-1.1$ мДж/м², для силиконизированного стекла $\sigma_{SW(W)} = 0.1-3.5$ мДж/м² [33, 35]. Значения величины $\sigma_{SW(W)} < 1$ мДж/м² не исключают использование полимера в качестве гемосовместимого материала при условии, что не происходит заметного понижения его прочности при длительном контакте с биологической средой [33].

Таблица 8. Значения межфазной энергии полистирол – вода $\sigma_{SW(W)}$ и величины краевых углов, использованные при ее расчете: θ_a – угол натекания воды, θ_{vw} и θ_{ow} – углы пузырька воздуха и капли октана на поверхности, погруженной в воду, измеренные в соответствии с методикой [35]

Поверхность	Краевые углы θ , град			$\sigma_{SW(W)}$, мДж/м ²
	θ_a	θ_{vw}	θ_{ow}	
Исходный полистирол	83	80	145	18.3
Модифицированный полистирол (ПДАДМАХ)	65	56	135	3.4

Модифицирование Нафiona как способ повышения селективности мембран на его основе

Модифицирование НФ адсорбционными слоями ПДАДМАХ является перспективным способом увеличения селективности мембран, функционирующих в жидких средах [36]. В то же время ПДАДМАХ может оказаться эффективным модификатором газоразделительных мембран для очистки газовых смесей от углекислого газа [37]. Контроль степени модифицирования НФ осложняется его набуханием в водных средах, поэтому разработка методик модифицирования, которые позволяют отслеживать течение процесса в зависимости от условий эксперимента, является актуальной задачей. Такая методика была разработана с использованием методов смачивания и ПМ. Существенно, что гравиметрические измерения и измерения краевых углов были проведены на одних и тех же образцах.

Содержание воды в мембране НФ достигает постоянного значения при $t \geq 24$ ч (табл. 9, рис. 6, кривая 1). Значение W , рассчитанное по уравнению (1), составляет 44%, что согласуется с литературными данными [38].

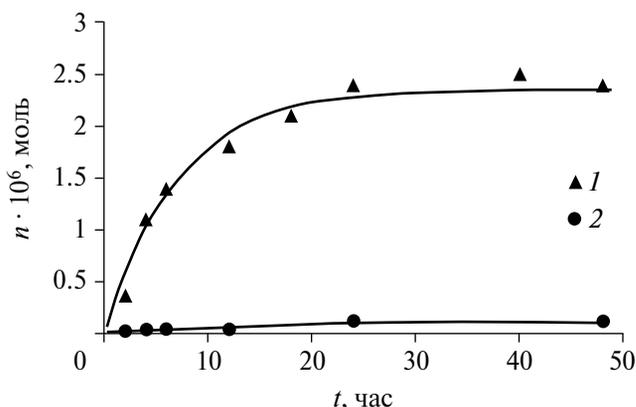


Рис. 6. Кинетика сорбции воды (1) и ПДАДМАХ (2) пленкой НФ.

Таблица 9. Краевые углы тестовых жидкостей (воды и гексадекана, HD) на поверхности пленки нафiona, предварительно выдержанной 24 ч в воде, после контакта различное время (t) с раствором ПДАДМАХ

Время t , ч	Краевые углы θ , град.		Поверхностная энергия σ_{SV} , мДж/м ²		
	H ₂ O	HD	σ_{SV}^d	σ_{SV}^p	σ_{SV}
2	52	18	23.3	23.7	50.0
6	52	18	23.3	23.7	50.0
12	52	15	26.7	23.5	50.2
24	53	15	26.7	22,8	49.5
24*	55	18	26.3	21.7	48.0

*Без предварительного выдерживания в воде

Изучение кинетики сорбции ПДАДМАХ в насыщенные водой мембраны НФ показывает, что содержание поликатиона в мембране мало по сравнению с содержанием воды и практически не зависит от времени контакта мембраны с раствором ПДАДМАХ и принимает постоянное значение при $t \geq 12$ ч (рис. 6, кривая 2). Контакт пленок НФ с водой приводит к насыщению полимера и поверхностного слоя мембраны водой, при этом удельная свободная энергия возрастает за счет увеличения полярной составляющей σ_{SV}^p (табл. 9).

Сопоставление краевых углов тестовых жидкостей на пленках нафiona, выдержанных в воде и растворах ПДАДМАХ, а также рассчитанных по уравнению (3) величин удельной свободной поверхностной энергии σ_{SV} с учетом вклада дисперсионной σ_{SV}^d и недисперсионной σ_{SV}^p составляющих позволяет предположить отсутствие поликатиона на поверхности пленок (табл. 9). Это предположение качественно подтверждается и отсутствием синего окрашивания реактивом Брэдфорда модифицированной пленки НФ [39]. В отличие от полистирола, ПДАДМАХ не модифицирует поверхность нафiona, а включается в объем полимерной мембраны. При этом происходит блокировка отрицательно заряженных сульфоновых групп полимерной матрицы положительно заряженными клубками поликатиона, при этом размеры клубков сопоставимы с размерами пор НФ ≈ 20 нм [40]. Величина водопоглощения мембраны, модифицированной ПДАДМАХ, снижается до 19%. Блокировкой сульфоновых групп ПДАДМАХ авторы работы [36] объяснили увеличение ионной селективности мембран, перспективных для использования в электрохимических источниках тока.

Мембраны НФ, модифицированные таким образом, могут оказаться эффективными для очистки газовых смесей от углекислого газа за счет

специфического взаимодействия молекул CO₂ с клубками модификатора [37].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарим с.н.с. кафедры коллоидной химии, к.х.н. О. В. Заборову за проведение измерений размера макромолекулы полиэлектролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
2. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–688.
3. *Рибиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука. 1978. Т. 1.
4. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. Учебник. 5-е изд. М.: Высшая школа. 2007.
5. *Ulman A.* Formation and structure of self-assembled monolayers // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. № 4. P. 1533–1554.
<https://doi.org/10.1021/cr9502357>

6. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Лисичкина Г.В. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003.
7. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976.
8. Genzer J., Efimenko K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review // *Biofouling*. 2006. V. 22. № 5. P. 339–360.
<https://doi.org/10.1080/08927010600980223>
9. Крехова М.Г., Сумм Б.Д., Должикова В.Д. Строение адсорбционных слоев мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на границе водный раствор-полимер // *Коллоид. журн.* 1988. № 1. 665–671.
10. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Химия. 1988.
11. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. 2007.
12. Мусабегов К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. А.-А.: Наука, 1987.
13. Сергеева И.П., Соболев В.Д., Сафронова Е.А. Адсорбционные слои катионного полиэлектролита на гидрофильной и гидрофобной поверхностях // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 2. С. 224–229.
14. Vojtechovska J., Kvittek L. Surface energy – effects of physical and chemical surface properties // *Acta Univ. Palacky. Olomouc. Chemica* 44. 2005. P. 25–49.
15. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung // *Z. Physik*. 1959. V. 155. № 2. P. 206–222.
<https://doi.org/10.1007/bf01337937>
16. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. Смачивающее действие водных растворов бинарных смесей катионного и неионогенного поверхностно-активных веществ // *Изв. АН. Сер.хим.* 2003. Т. 52. № 11. С. 2226–2232.
17. Xiangguo T., Jicui D., Jing S. Effects of different kinds of surfactants on Nafion membranes for all vanadium redox flow battery // *J. of Solid State Electrochem.* 2014. V. 19. № 4. P. 1091–1101.
<https://doi.org/10.1007/s10008-014-2713-7>
18. Fowkes F. M. Calculation of work of adhesion by pair potential summation // *J. of Colloid Int. Sci.* 1968. V. 28. № (3–4). P.493–505.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90082-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90082-9)
19. Carre A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. V. 21. № 10. P. 961–981.
<https://doi.org/10.1163/156856107781393875>
20. Beloglazkina E. K., Kuznetsova O. Y., Majouga A. G., Moiseeva A. A., Zyk N. V. Copper(II) complex with (4Z,4Z')-1,1'-[disulfanediy]bis(ethane-2,1-diyl)-bis[2-methylthio-4-(pyridin-2-ylmethylidene)-1H-imidazol-5(4H)-one] onto a gold electrode surface – a catalyst of electrochemical reduction of nitrite in water solution // *Mend. Com.* 2014. V. 24. № 1. P. 37–39.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.12.012>
21. Morales Vásquez M. A., Suárez S. A., Doctorovich F. Gold and silver anchored cobalt porphyrins used for catalytic water splitting // *Mat. Chem. Phys.* 2015. № 159. P. 159–166.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.065>
22. Ali M. H., Kirby D. J., Mohammed A. R., Perrie Y. Solubilisation of drugs within liposomal bilayers: alternatives to cholesterol as a membrane stabilising agent // *J. of Pharm. and Pharm.* 2010. V. 62. № 11. P. 1646–1655.
<https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2010.01090.x>
23. Deneshpour A., Griffin M., Collighan R., Perrie Y. Targeted delivery of a novel group of site-directed transglutaminase inhibitors to the liver using liposomes: a new approach for the potential treatment of liver fibrosis // *J. Drug Target.* 2011. V. 8. P. 624–631.
<https://doi.org/10.3109/1061186X.2010.531731>
24. Задьмова Н.М., Должикова В.Д., Харлов А.Е. Адсорбция липофильного лекарственного вещества фелодипина на различных межфазных границах // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 4. С. 423–431
25. Abboud E. C., Settle J. C., Legare T. B., Marcet J. E., Barillo D. J., Sanchez J. E. Silver-based dressings for the reduction of surgical site infection: Review of current experience and recommendation for future studies // *Burns*. 2014. V. 40. P. 30–39.
<https://doi.org/10.1016/j.burns.2014.09.011>
26. Bain C. D., Troughton E. B., Tao Y. T., Evall J., Whitesides G. M., Nuzzo R. G. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold // *J A C S*. 1989. V. 111. № 1. P. 321–335.
<https://doi.org/10.1021/ja00183a049>
27. Wang H., Chen S., Li L., Jiang, S. Improved method for the preparation of carboxylic acid and amine terminated self-assembled monolayers of alkanethiolates // *Langmuir*. 2005. V. 2. № 7. P. 2633–2636.
<https://doi.org/10.1021/la046810w>
28. Wojciechowski K. F. Surface energy of metals: theory and experiment // *Surf. Sci.* 1999. V. 437. № 3. P. 285–288.
[https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(99\)00741-4](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(99)00741-4)
29. Kudrinskiy A., Zherebin P., Gusev A., Shapoval O., Pyee J., Lisichkin G., Krutyakov Y. New relevant descriptor of linear qnar models for toxicity assessment of silver nanoparticles // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 8. 1459.
<https://doi.org/10.3390/nano10081459>
30. Крутяков Ю.А., Симонов П.Г., Ханперский Ю.А., Виолин Б.В., Федотов С.В. Эффективность нового антибактериального препарата Аргумистин при хроническом эндометрите коров // *Ветеринария*. 2015. № 10. С. 42–45.

31. *Garza-Navarro M., Torres-Castro A., González V., Ortiz U., De la Rosa E.* Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior // *J. of Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 1. P. 99–104.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.10.019>
32. *Rudakovskaya P.G., Beloglazkina E.K., Majouga A.G., Zyk N.V.* Synthesis and characterization of terpyridine-type ligand-protected gold-coated Fe₃O₄ nanoparticles // *Mend. Com.* 2010. V. 20. № 3. P. 158–160.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.012>
33. *Ямпольская Г.П., Должикова В.Д.* Модифицирование поверхности полистирола комплексом бычий сывороточный альбумин–Твин-80 и прогнозирование биосовместимости // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2007. Т. 48. № 1. С. 33–37.
34. *Ruckenstein E., Gourisfnkar S.V.* Preparation and characterization of thin film surface coatings for biological environments // *Biomaterials.* 1986. V. 7. № 6. P. 403–422.
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(86\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(86)90028-1)
35. *Ruckenstein E., Lee S.H.* Estimation of the equilibrium surface free energy components of restructuring solid surfaces // *J. Coll. Int. Sci.* 1987. V. 120. № 1. P. 153–161.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90334-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90334-1)
36. *Захарова Ю.А., Сергеев В.Г.* Модификация мембран Нафийон поликатионом в присутствии низших алифатических спиртов и соли // *Мембр. и мембр. техн.* 2023. Т. 13. № 3. С. 194–204.
37. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцева И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембр. и мембр. техн.* 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303.
38. *Грибов Е.Н., Кривобоков И.М., Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Спото Дж., Пармон В.Н.* Транспортные свойства нафийоновых мембран, модифицированных ионами тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола // *Электрохимия.* 2000. Т. 45. № 2. С. 211–220.
39. *Zakharova J. A., Zansokhova M. F., Karpushkin E. A., Sergeyev V. G.* Significant improving H⁺/VO²⁺ permselectivity of Nafion membrane by modification with PDDA in aqueous isopropanol // *Mend. Commun.* 2021. V. 31. № 6. P. 839–841.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.023>
40. *Иванчев С.С.* Фторированные протонопроводящие мембраны типа Нафийон – прошлое и настоящее // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545

MODIFICATION AS A METHOD OF REGULATION OF ENERGY CHARACTERISTICS AND FUNCTIONALIZATION OF SOLID SURFACES

© 2024 Yu. G. Bogdanova, V. D. Dolzhikova

The surfaces of solids (gold, silver, polymers) were modified with adsorption layers of various compounds. Optimal modification conditions were determined using methods of contact angle measuring and quartz crystal microbalance. The degree of filling of surfaces with the adsorption layer was calculated and the data obtained were compared with the results of direct measurements of adsorption. The surface energy of the modifying layers was determined and the potential applications of modified solids as functional materials are demonstrated.

Keywords: wetting, adsorption layers, modification, surface energy, quartz crystal microbalance