

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

## 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 бислой, 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/м<sup>2</sup> в результате модифицирования СОМ тиолов и дисульфидов можно снизить до величин  $\sigma_{sv} = (18-40)$  мДж/м<sup>2</sup>, характерных для

низкоэнергетических поверхностей (тефлон, полиимиды, парафин, поликарбонаты) [7]. Использование смешанных монослоев тиолов с концевыми  $\text{CH}_3$ - и  $\text{COOH}$ -группами позволяет тонко регулировать поверхностную энергию модифицирующего покрытия и демонстрирует изменение поверхностной энергии в интервале (20–80) мДж/м<sup>2</sup> [8].

Модифицирование гидрофобных низкоэнергетических поверхностей адсорбционными слоями ПАВ приводит к их гидрофиллизации, 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 гидрофиллизации их поверхности и снижению краевых углов воды на них до 70° [10]. Адсорбция белков может быть и полислоистой, 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 гидрофиллизация 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, а также удобством исследования самоорганизации на их поверхности монослоев серосодержащих соединений методом 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  $50 \pm 10$  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 нафийона 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 час 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/см<sup>3</sup>) наносили из 5% раствора полимера в водных растворах алифатических спиртов, плотность раствора  $d = 0.874$  г/см<sup>3</sup> с последующим высушиванием в течение 24 час 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 пьезокварцевого микровзвешивания (ПМ) [15, 16]. Она составила 200 нм и 1.5 мкм для ПС и НФ соответственно.

Пленки полистирола (ПС) и нафiona (НФ) модифицировали водными растворами катионного полиэлектролита – хлорида полидиметилдиаллиламмония (ПДАДМАХ), («Wako Chemicals»),  $M = 100000$ ,  $EW = 161.7$ ,  $d = 1.22$  г/см<sup>3</sup>.

Растворы готовили разбавлением исходного 20% водного раствора, область исследованных концентраций  $C = 0.1\text{--}1.0\%$ , рН = 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 ( $m_{\text{wet}}$ ) к массе сухой пленки ( $m_{\text{dry}}$ ):

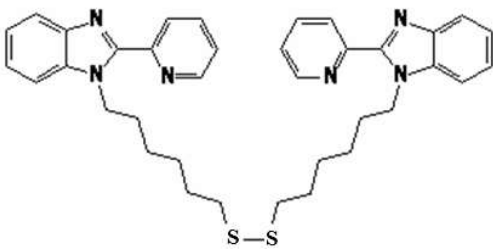
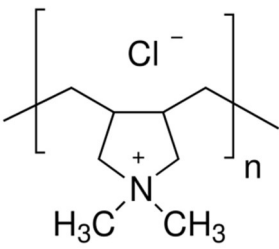
$$W = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

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 кислоты), представляющей собой циклический дисульфид (табл. 1). Оба дисульфида не растворимы в воде, поэтому использовали их растворы в метаноле с концентрацией  $C = 10^{-3}$  М.

Таблица 1. Характеристики модификаторов.

| Модификатор | Структурная формула   | Мол. вес | Растворитель |
|-------------|---|----------|--------------|
| $L_1$       |  | 620      | Метанол      |
| $L_2$       |   | 206      | Метанол      |
| ПДАДМАХ     |  | 100000   | Вода         |

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  $\theta_a$  и оттекания  $\theta_r$  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 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 углов 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  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – 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 ( $\sigma_{SV}$ ) с учетом вклада дисперсионной ( $\sigma_{SV}^d$ ) и полярной ( $\sigma_{SV}^p$ ) составляющих проводили по уравнениям молекулярной теории смачивания (двухжидкостный 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  $\sigma_{LV}$  и поверхностную энергию твердого тела  $\sigma_{SV}$ . По Фоуксу,  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p$  [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  $\sigma_{SV}$  составляет  $0.7$  мДж/м<sup>2</sup>.

Адсорбцию ( $\Gamma$ ) модификаторов на твердой поверхности определяли методом ПМ [15]. Количество адсорбированного вещества рассчитывали по уравнению:

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

где  $\Delta f$  – изменение частоты (Гц),  $\Delta m$  – изменение массы на единицу площади (г/см<sup>2</sup>) чувствительной части резонатора (поверхности электрода),  $C_f = 56.75 \cdot 10^6$ , Гц·см<sup>2</sup>/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 тефлоновой 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  $\Delta f$  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  $\sigma_{SV}$  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  $\pm 1$  Гц. Точность определения адсорбции  $10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>. Все измерения проводили при 20°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Получение компактных катализаторов*

Результаты по смачиванию пластинок золота, модифицированных СОМ лиганда L<sub>1</sub>, 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  $\sigma^{p_{sv}}$  возрастают, а  $\sigma^{d_{sv}}$  уменьшаются.

Таблица 2. Характеристики СОМ L<sub>1</sub> на поверхности золота в зависимости от времени модифицирования ( $t$ ).

| Время<br>$t$ , мин | Краевые углы воды $\theta$ ,<br>град. |            |                | $\theta_{ЭГ}$ ,<br>град. | Поверхностная энергия,<br>мДж/м <sup>2</sup> |                   |               | X, % |
|--------------------|---------------------------------------|------------|----------------|--------------------------|--|-------------------|---------------|------|
|                    | $\theta_a$                            | $\theta_r$ | $\Delta\theta$ |                          | $\sigma^{d_{sv}}$                            | $\sigma^{p_{sv}}$ | $\sigma_{sv}$ |      |
| 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 |

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  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p = (9 + 36) = 45$  (мДж/м<sup>2</sup>), 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. Её величина  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p = (8 + 38) = 46$  мДж/м<sup>2</sup> 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  $Co(II)$  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  $Co(II)$ .

**Рис. 2.** Кинетика комплексообразования  $Co(II)$  с  $L_1$ .

Комплексообразование концевых групп алкантиолов и дисульфидов с ионами переходных металлов дает возможность получать металлокомплексные поверхности для использования их в катализе. Одной из привлекательных особенностей 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 лекарственных веществ (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 метаболитических 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 адсорбции  $L_2$  меньше предела чувствительности ПМ в условиях эксперимента.

Таблица 3. Адсорбция  $L_2$  на поверхности серебра.

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

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  $t = 1-2$  час  $\Gamma = 4.7 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> соответствует площадь на молекулу в адсорбционном слое  $S_m = 1/(\Gamma \cdot N_A) = 0.35$  нм<sup>2</sup>, что несколько меньше, чем площадь дисульфидного цикла  $L_2$  при его планарном расположении на поверхности (0.45 нм<sup>2</sup>). При увеличении времени контакта серебра с раствором  $L_2$  ( $t > 2$  час) снова наблюдается увеличение адсорбции с прохождением точки перегиба зависимости  $\Gamma = f(t)$  при  $t \sim 3$  час. и выходом на плато при  $t = 5$  час., что свидетельствует о полислойном характере адсорбции (рис. 4, табл. 3). При  $t = 3$  час. величина адсорбции соответствует

площади на молекулу в адсорбционном слое  $S_m = 0.25 \text{ нм}^2$ , 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  $t \leq 3$  час. 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 час | 2 час. | 3 час. |
|--------------------------------------|----|---------|---------|---------|-------|--------|--------|
| Краевые углы $\theta$ , град.        |    |         |         |         |       |        |        |
| $\theta_a$                           | 70 | 67      | 58      | 52      | 45    | 32     | 15     |
| $\theta_r$                           | 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  $t = 3$  час. степень заполнения поверхности  $X = 97\%$ , что указывает на образование плотного монослоя липоевой кислоты, внешняя часть которого образована полярными карбоксильными группами, которые хорошо смачиваются водой:  $\theta = 15^\circ$  (табл. 5).

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

| Краевые углы $\theta$ , град.                            |      |        |
|--|------|--------|
| МОНОСЛОЙ   |      | БИСЛОЙ |
| $\theta$ ( $H_2O$ )                                      | 15   | 40     |
| $\theta$ ( $CH_2I_2$ )                                   | 10   | 20     |
| Поверхностная энергия $\sigma_{sv}$ , мДж/м <sup>2</sup> |      |        |
| $\sigma_{sv}^d$  | 35.2 | 35.6   |
| $\sigma_{sv}^p$  | 35.9 | 25.9   |
| $\sigma_{sv}$  | 71.1 | 61.5   |

Внешняя часть бислоя, формирование которого завершается при  $t = 5$  час., образована SH-группами, которые смачиваются водой хуже, чем карбоксильные группы: краевой угол воды составляет  $40^\circ$  (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 адсорбции (табл. 4) и степени заполнения поверхности серебра адсорбционным слоем ( $X$ ) гистерезис краевых углов уменьшается до минимального значения при времени модифицирования  $t = 3$  час. (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 серебра, которая составляет  $1140 \text{ мДж/м}^2$  [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  $\theta$ . 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  $\sigma_{sw(w)}$  и эта величина должна быть близка к межфазному натяжению клетка-вода или

клетка-плазма крови  $\approx 3 \text{ мДж/м}^2$  [34]. Е. Руkenштейном 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. Руkenштейна была исследована поверхность полистирола в связи с его использованием для изготовления материалов биомедицинского назначения. Величина поверхностной энергии полистирола, рассчитанная с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), 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  $\sigma_{\text{sw(w)}} = 18.8 \text{ мДж/м}^2$  [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].

Таблица 6. Краевые углы тестовых жидкостей ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) и энергетические характеристики полистирола после контакта с водой и растворами ПДАДМАХ (24 час).

| Поверхность               | Краевые углы, $\theta$ , град.            |                     |  | Поверхностная энергия, $\sigma_{\text{sv}}$ , $\text{мДж/м}^2$ |                                 |                      |
|---------------------------|---|---------------------|--|--|---------------------------------|----------------------|
|                           | $\theta_{\text{a}}, (\text{H}_2\text{O})$ | $\theta_{\text{r}}$ | $\theta_{\text{a}}, (\text{CH}_2\text{I}_2)$ | $\sigma_{\text{sv}}^{\text{d}}$                                | $\sigma_{\text{sv}}^{\text{p}}$ | $\sigma_{\text{sv}}$ |
| ПС                        | 86  | 84                  | 32   | 42.2   | 1.4                             | 43.5                 |
| ПС + $\text{H}_2\text{O}$ | 83  | 80                  | 30   | 42.1   | 2.1                             | 44.2                 |
| ПС + ПДАДМАХ              | 68  | 65                  | 25   | 40.1   | 8.1                             | 48.2                 |
| ПС +                      | 65  | 56                  | 20   | 41.2   | 9.3                             | 50.5                 |

|                  |  |  |  |  |  |  |
|------------------|--|--|--|--|--|--|
| ПДАДМАХ +        |  |  |  |  |  |  |
| H <sub>2</sub> O |  |  |  |  |  |  |

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.

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

Таблица 7. Адсорбция ПДАДМАХ ( $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>) на поверхности полистирола и краевые углы  $\theta_a$  воды (град.) на модифицированной поверхности.

| Концентрация<br>р-ра, С, % | $-\Delta f$ , Гц | $\Gamma \cdot 10^6$ | $\theta_a$ | $-\Delta f$ , Гц | $\Gamma \cdot 10^6$ | $\theta_a$ |
|----------------------------|------------------|---------------------|------------|------------------|---------------------|------------|
|                            | 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         |

Тем не менее, молекулы ПДАДМАХ способны прочно закрепляться на поверхности ПС. На это 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 составляет  $\Gamma = 0.2 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>, 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  $\sigma_{SV}$ , а после контакта такой поверхности с водой и высушивания величина  $\sigma_{SV}$  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 критериальное значение  $\sigma_{SW(W)} \approx 3$  мДж/м<sup>2</sup> (табл. 8), что указывает на потенциальную гемосовместимость поверхности, которую можно рекомендовать для дальнейших исследований в качестве материала биомедицинского назначения.

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

| Поверхность                                 | Краевые углы $\theta$ , град |               |               | $\sigma_{sw(w)}$ , мДж/м <sup>2</sup> |
|---|------------------------------|---------------|---------------|---------------------------------------|
|   | $\theta_a$                   | $\theta_{vw}$ | $\theta_{ow}$ |                                       |
| Исходный<br>полистирол                      | 83                           | 80            | 145           | 18.3                                  |
| Модифицированный<br>полистирол<br>(ПДАДМАХ) | 65                           | 56            | 135           | 3.4                                   |

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/м<sup>2</sup>, для полиуретанов  $\sigma_{sw(w)} = 0.1-1.1$  мДж/м<sup>2</sup>, для силиконизированного стекла  $\sigma_{sw(w)} = 0.1-3.5$  мДж/м<sup>2</sup> [33, 35]. Значения величины  $\sigma_{sw(w)} < 1$  мДж/м<sup>2</sup> не исключают использование полимера в качестве гемосовместимого материала при условии, что не происходит заметного понижения его прочности при длительном контакте с биологической средой [33].

*Модифицирование Нафиона 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  $t \geq 24$  час (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 нафтона, предварительно выдержанной 24 час в воде, после контакта различное время ( $t$ ) с раствором ПДАДМАХ.

| Время $t$ , час | Краевые углы $\theta$ , град. |    | Поверхностная энергия $\sigma_{sv}$ , мДж/м <sup>2</sup> |                 |               |
|-----------------|-------------------------------|----|--|-----------------|---------------|
|                 | H <sub>2</sub> O              | HD | $\sigma^d_{sv}$  | $\sigma^p_{sv}$ | $\sigma_{sv}$ |
| 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  $t \geq 12$  час (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  $\sigma^p_{sv}$  (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  $\sigma_{sv}$  с учетом вклада дисперсионной  $\sigma_{sv}^d$  и недисперсионной  $\sigma_{sv}^p$  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  $\approx 20$  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  $CO_2$  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 [*Boinovich L. B., Emelyanenko A. M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Rus. Chem. Rev.* 2008. Т. 77. № 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>].
3. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука. 1978. Т.1.
4. *Щукин 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 [*Krekhova M. G., Summ B.D., Dolzhikova V. D.* Structure of adsorption layers of micelle-forming surfactants at the aqueous solution-polymer interface // *Colloid J. USSR.* 1989. V. 50. № 4. P. 577–581].

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. *Мусабеков 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 [*Sergeeva I. P., Sobolev V. D., Safronova E. A.* Cationic electrolyte adsorption layers on hydrophilic and hydrophobic surfaces // Colloid J. 2013. V. 75. № 2. P. 202–206. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13020154>].
14. *Vojtechovska J., Kvitek 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 [*Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Badun G. A., Summ B. D.* Wetting effect of aqueous binary mixed solutions of cationic and nonionic surfactants // Rus. Chem. Bul. 2003 V. 52. № 11. P. 2352–2359. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000012355.12717.86>].

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'-[disulfanediybis(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 [*Zadyмова N. M., Dolzhikova V. D., Kharlov, A. E.* Adsorption of a lipophilic drug, felodipine, at different interfaces // *Colloid J.* 2020. V. 82. № 4. P. 376–383. <https://doi.org/10.1134/s1061933x20030151>].

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/doi: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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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.  
[Yampol'skaya G. P., Dolzhikova V. D. Surface modification of polystyrene with the bovine serum albumin-Tween 80 complex and a forecast of biocompatibility // Mos. Univ. Chem. Bull. 2007. V. 62. № 1. P. 27–31. <https://doi.org/10.3103/s0027131407010075>].
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 Нафион поликатионом в присутствии низших алифатических спиртов и соли // Мембр. и мембр. техн. 2023. Т. 13. № 3. С. 194–204 [Zakharova Y. A., Sergeyev V. G. Modification of nafion membranes by

polycation in the presence of lower aliphatic alcohols and salt // Membr. i Membr. Tekh. 2023. V. 5. № 3. P. 168–177. <https://doi.org/10.1134/S2517751623030095>.]

37. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцев И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. Мембранные технологии для декарбонизации // Мембр. и мембр. техн. 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303 [Alent'ev A. Yu., Volkov A. V., Vorotyntsev I. V., Maksimov A. L., Yaroslavtsev A. B. Membrane technologies for decarbonization // Membr. i Membr. Tekh. 2021. V. 11. № 5. P. 283–303. <https://doi.org/10.1134/S2517751621050024>].

38. Грибов Е.Н., Кривобоков И.М., Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Спото Дж., Пармон В.Н. Транспортные свойства нафионовых мембран, модифицированных ионами тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 2. С. 211–220 [Gribov E. N., Krivobokov I. M., Parkhomchuk E. V., Okunev A. G., Spoto G., Parmon V. N. Transport properties of Nafion membranes modified with tetrapropylammonium ions for direct methanol fuel cell application // Rus. J. Electrochem. 2009. V. 45. № 2. P. 199–207. <https://doi.org/10.1134/s1023193509020116>].

39. Zakharova J. A., Zansokhova M. F., Karpushkin E. A., Sergeyev V. G. Significant improving  $H^+/VO^{2+}$  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 Нафион – прошлое и настоящее // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545 [Ivanchev S. S. Fluorinated proton-conduction nafion-type membranes, the past and the future. Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 4. P. 569–584. <https://doi.org/10.1134/s1070427208040010>].

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** Кинетика самоорганизации СОМ L<sub>1</sub> на поверхности золота.

**Рис. 2.** Кинетика комплексообразования СОМ L<sub>1</sub> с ионами Со(II).

**Рис. 3.** Кинетика адсорбции L<sub>2</sub> на поверхности серебра.

**Рис. 4.** Схема самоорганизации адсорбционных слоев L<sub>2</sub> на поверхности серебра.

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

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

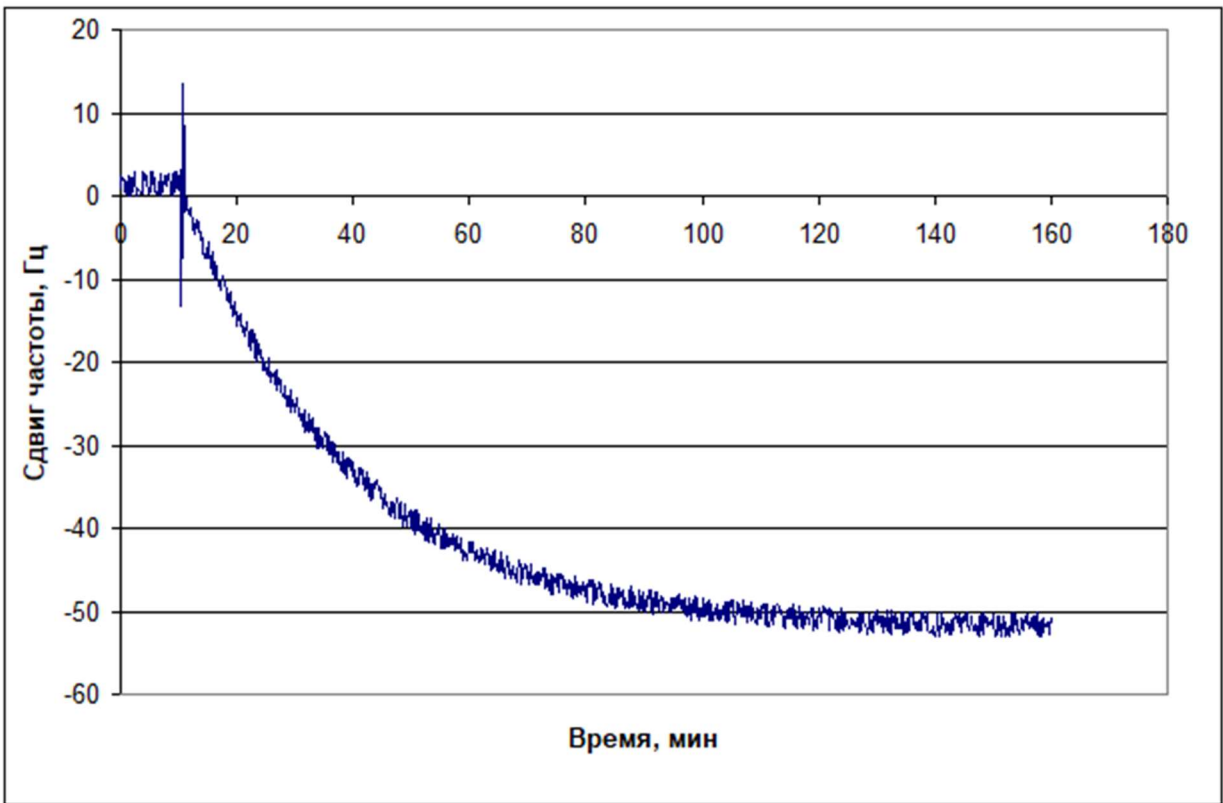


Рисунок 1. Богданова Ю.Г



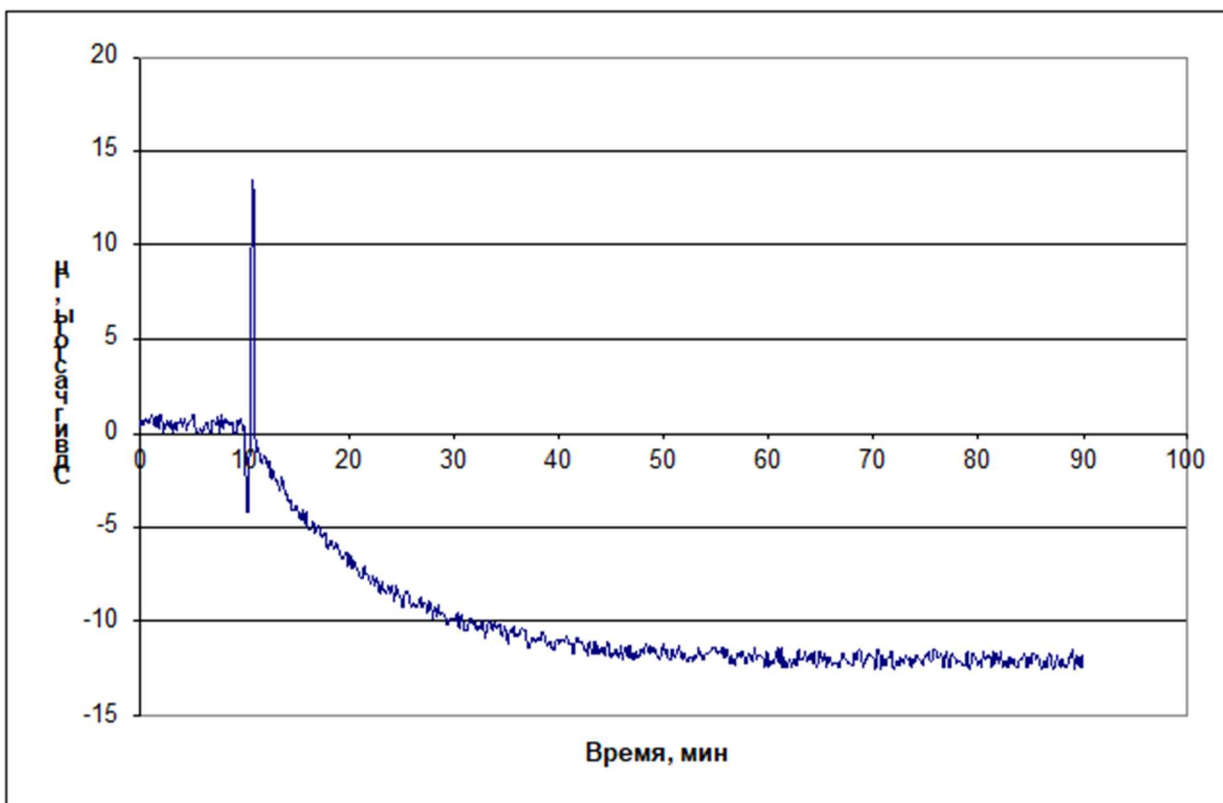


Рисунок 2. Богданова Ю.Г.

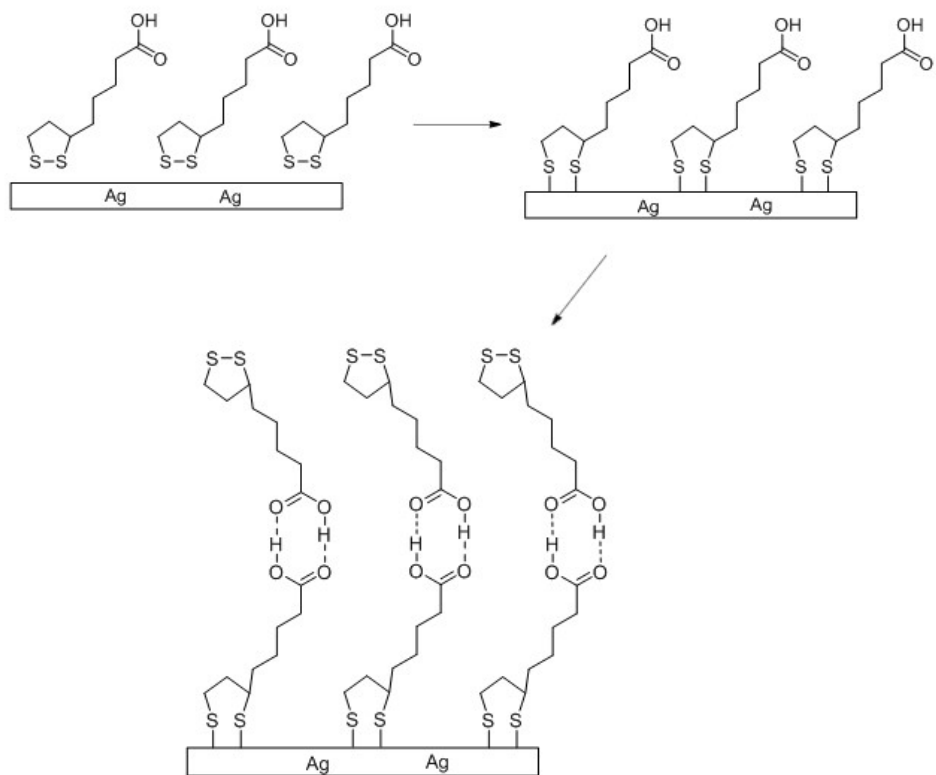


Рисунок 3. Богданова Ю.Г.

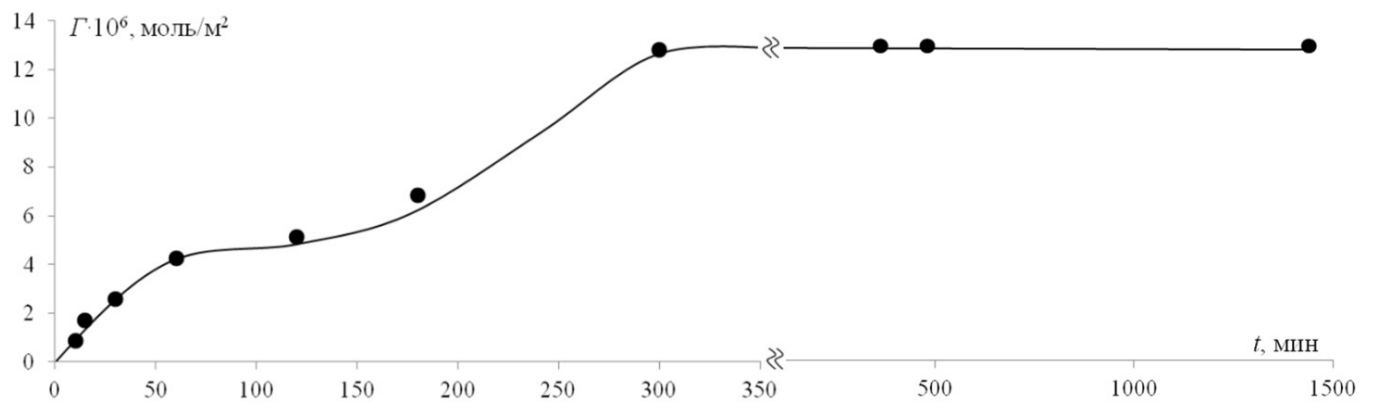


Рисунок 4. Богданова Ю.Г.

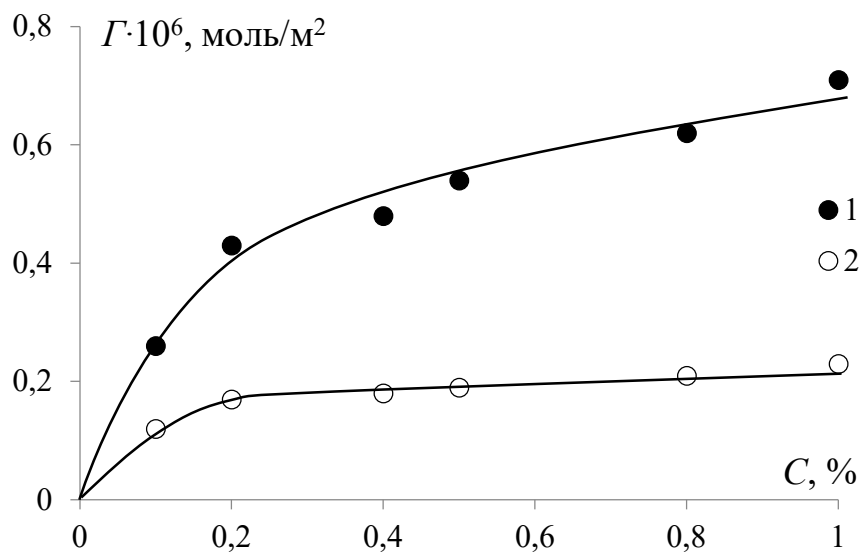


Рисунок 5. Богданова Ю.Г.

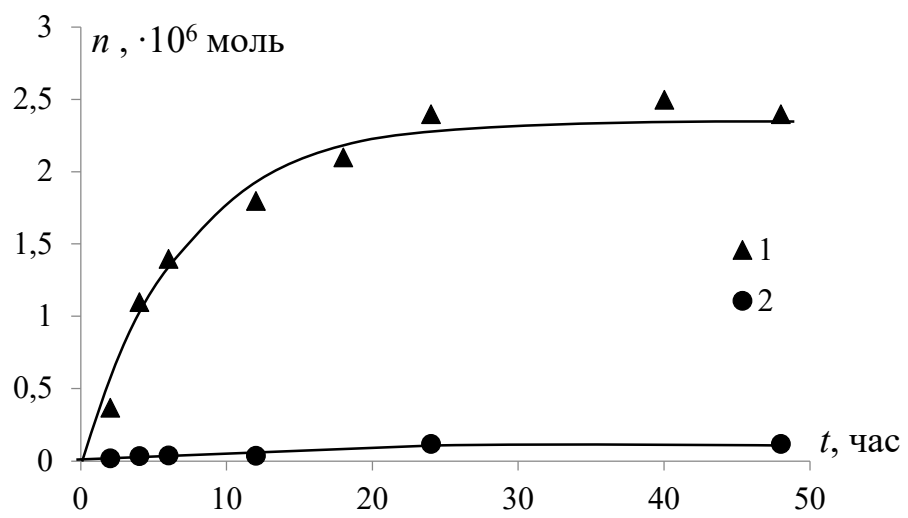


Рисунок 6. Богданова Ю.Г.