

УДК: 544.723.2.023.2:581.11

## **ВОДНЫЕ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ TWEEN 80 КАК СМАЧИВАТЕЛИ И УСИЛИТЕЛИ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИСТЬЕВ КАРТОФЕЛЯ**

**Н. М. Задымова<sup>1, \*</sup>, З. Н. Скворцова<sup>1,2</sup>, Ю. Д. Александров<sup>1,2</sup>,  
И. Ю. Ильина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, РФ*

<sup>2</sup>*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова  
РАН, Москва, 117997, РФ*

*\*e-mail: [nzadymova@gmail.com](mailto:nzadymova@gmail.com)*

Поступила в редакцию 21.06.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 31.08.2024 г.

С целью разработки инновационных методов защиты растений исследованы ключевые свойства водных мицеллярных растворов Tween 80, как средств доставки биологически активных веществ, ингибирующих размножение различных патогенов. Показано отсутствие негативного воздействия этих растворов при контакте с листьями картофеля. Изотермы смачивания для водных растворов Tween 80 подтвердили гидрофилизацию листа картофеля и моделирующей его поверхность гидрофобной полимерной пленки. При сочетании методов тензиометрии и смачивания определена предельная адсорбция Tween 80 на поверхности полимера, что позволило прогнозировать структуру адсорбционного слоя данного ПАВ на поверхности листа. Для мицеллярных растворов Tween 80, характеризующихся максимальной смачивающей способностью, зарегистрировано значительное возрастание скорости проникновения в лист.

*Ключевые слова:* мицеллы Tween 80 в воде, смачивание, поверхностное натяжение, адсорбция, усиление проницаемости, некроз листьев картофеля

# TWEEN 80 AQUEOUS MICELLAR SOLUTIONS AS WETTING AGENTS AND PERMEABILITY ENHANCERS OF POTATO LEAVES

N. M. Zadymova, Z. N. Skvortsova, Yu. D. Aleksandrov, I. Yu. Ilina

In order to develop innovative methods of plant protection, the key properties of Tween 80 aqueous micellar solutions as means of delivery of biologically active substances inhibiting the reproduction of various pathogens have been studied. The absence of negative effects of these solutions upon contact with potato leaves has been shown. The wetting isotherms for Tween 80 aqueous solutions confirmed the hydrophilization of the potato leaf and the hydrophobic polymer film modeling its surface. By combining the methods of tensiometry and wetting, the maximum adsorption of Tween 80 on the surface of the polymer was determined, which made it possible to predict the structure of the adsorption layer of this surfactant on the surface of the potato leaf. For micellar solutions of Tween 80, characterized by maximum wetting ability, a significant increase in the rate of penetration into the leaf was recorded.

*Key words:* Tween 80 micelles in water, wetting, surface tension, adsorption, increased permeability, necrosis of potato leaves

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка инновационных методов защиты растений, основанных на применении биологически активных веществ, ингибирующих размножение различных патогенов [1], требует комплексного подхода, учитывающего не только биологические, но и коллоидно-химические аспекты доставки целевых компонентов в объем листа. Актуальность разработки таких методов несомненна для наиболее значимых сельскохозяйственных культур, в частности картофеля, подверженного заражению вирусами, бактериями, оомицетами и грибами [2].

При аэрозольном нанесении на растения агрохимических препаратов степень их удерживания на листе определяется смачиванием его защитного гидрофобного воскового слоя (кутикулы), зависящим от состава и морфологии кутикулы и химического состава жидкости [3–6]. Для широкого набора растений было показано возрастание степени удерживания капель на поверхности листа при уменьшении краевых углов смачивания [7]. В конечном счете, степень удерживания препарата на поверхности во многом определяет способность проникновения компонентов жидкости через кутикулярный слой, что регулируется применением поверхностно-активных веществ [8–10].

Известно, что неионогенные немицеллообразующие полиоксиэтилированные силиконизированные ПАВ (Silwets) в виде ультрадисперсий в водной среде применяются как эффективные смачиватели при обработке растений [11]. Для оценки перспективности применения других немицеллообразующих неионогенных полиоксиэтилированных ПАВ в качестве базисных компонентов агрохимических препаратов нами ранее [12] были исследованы целевые свойства водных растворов и дисперсий Tween 85 и Brij L4 в сопоставлении с широко применяемым в агротехнике Silwet L-77. Показано, что возрастание эффективности проницаемости листьев картофеля (Tween 85 < Brij L4 < Silwet L-77) наблюдается исключительно для водных дисперсий ПАВ, но не для их растворов.

Предполагается [12], что в случае дисперсий ПАВ (эмульсий) субмикронные капли, оказавшиеся на поверхности листьев картофеля, трансформируются в модифицирующие слои ламеллярного строения [13].

Следует отметить, что исследованные ультрадисперсии неионогенных неицеллообразующих полиоксиэтилированных ПАВ в воде относятся к термодинамически неустойчивым системам, которые сохраняют агрегативную устойчивость лишь в течение определенного времени. Поэтому на практике следует применять свежеприготовленные дисперсии. В этой связи исследование мицеллярных водных растворов ПАВ, являющихся термодинамически устойчивыми самоорганизованными системами, представляется весьма перспективным.

В данной работе исследовались целевые свойства водных мицеллярных растворов ПАВ: отсутствие негативного воздействия при контакте с листом картофеля, формирование адсорбционных слоев, смачивающая способность, скорость впитывания в лист. Сочетание этих свойств является необходимым условием использования мицеллярных растворов ПАВ для доставки биологически активных веществ в объем листа при борьбе с патогенами.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы мицеллообразующие в водной среде ПАВ: неионогенное – Tween 80 (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат), молекулярная масса – 1310 г/моль, плотность – 1082 кг/м<sup>3</sup> (25°C), критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) –  $1.2 \times 10^{-5}$  М [14]; катионное – додецилтриметиламмоний хлорид (ДТАС), молекулярная масса – 263.89 г/моль, ККМ –  $2 \times 10^{-2}$  М [15]. При оценке воздействия на лист использовали также неицеллообразующее неионогенное ПАВ – Brij L4 (полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир), молекулярная масса – 362 г/моль, плотность – 950 кг/м<sup>3</sup> (25°C), растворимость в воде

–  $5.5 \times 10^{-5}$  М [12]. Все ПАВ были марки «ч». Производитель Tween 80 и Brij L4 – «Sigma-Aldrich» (США), ДТАХ от «MACKLIN» (Китай). Применяли дистиллированную воду с удельной электропроводностью 1.5 мкСм/см (22°C).

В работе использовали растения картофеля *Solanum tuberosum* L. сортов Прайм и Индиго. Растения картофеля выращивали на базе ООО «Дока-Генные Технологии» (Рогачево, Россия). Растения получали путем микроклонального размножения *in vitro*, адаптировали к почвенным условиям, выращивали в климатических камерах при 16-ти часовом световом дне, температуре 22°C и влажности 40%.

Для экспериментов по оценке токсичности ПАВ использовали двухнедельные растения картофеля. Обработка листьев проводилась в комнатных условиях, после чего растения выдерживали в течение 20 минут до высыхания капель, затем переносили обратно в климокамеру до окончания эксперимента. Раствор ПАВ наносили с помощью атомайзера на листья растения верхнего и среднего ярусов.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ, марки Loraex 7300A), который в трансдермальных пластырях служит удаляемой перед применением защитной пленкой, был выбран нами в качестве модельной полимерной гидрофобной подложки [16]. Выбор Loraex обусловлен его негигроскопичностью, непроницаемостью для компонентов исследованных систем, совпадением краевого угла воды на силиконизированной стороне Loraex с углом на листьях картофеля.

При тестировании на токсичность по отношению к листьям картофеля растворы ПАВ наносили с помощью дозатора по 90 мкл на лист. Для каждого раствора использовали по 3 листа верхнего яруса растения. Через 2 и 24 часа после нанесения раствора листья фотографировали. Проводили визуальные наблюдения на наличие некрозов или иных проявлений токсичности.

Метод динамического светорассеяния использовали для определения среднего гидродинамического диаметра ( $D_h$ ) и дзета-потенциала ( $\zeta$ ) мицелл ПАВ на высокоскоростном анализаторе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments, США). Источником излучения служил лазер с длиной волны 640 нм, измерения проводили при угле рассеяния  $90^\circ$  в термостатируемой ячейке при  $22^\circ\text{C}$ . Для расчета значений  $D_h$  и  $\zeta$  использовалось программное обеспечение производителя. Перед измерениями образцы фильтровали (фильтры «Millipore» с диаметром пор 0.22 мкм) с использованием одноразовых игл и шприцов непосредственно в измерительную кювету.

Смачивание, поверхностное натяжение и скорость впитывания в листья исследовали с помощью оптической системы контурного анализа OCA 15EC (Data Physics Instruments GmbH) с программным обеспечением SCA20.

При измерении контактных углов смачивания применяли режим «сидящая капля». Точность измерения  $\theta$  составляет  $\pm 1^\circ$ . При подготовке образцов полоску листа картофеля размером  $50 \times 15$  мм вырезали на расстоянии 3–4 мм от центральной жилки и приклеивали ее с помощью двухстороннего скотча к предметному стеклу. Исследовалась всегда только верхняя поверхность листа (adaxial). Плоскую полоску Lorigex помещали непосредственно на предметный столик. Каплю объемом  $6 \pm 1$  мкл наносили на исследуемый образец с помощью дозирующего шприца. Измерения выполняли в течение 5–10 мин после нанесения капли на поверхность. Для каждой исследуемой жидкости контактный угол измеряли 5 раз и вычисляли среднее значение  $\theta$ .

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) водных растворов ПАВ измеряли в режиме «висящая капля». В кварцевую кювету толщиной 1 см и объемом 3 мл заранее помещали 0.8 мл испытуемой жидкости и закрывали сверху пленкой парафильма. После установления влажности, соответствующей насыщенному пару, начинали измерения. Каплю объемом 4–5 мкл формировали на плоском торцевом кончике дозирочной металлической иглы

(SNS-D, внешний диаметр – 0.51 мм, внутренний диаметр – 0.25 мм). Значения поверхностного натяжения автоматически фиксировали каждые 20 секунд в течение двух часов. Среднеквадратичная ошибка измерений составляла  $\pm 0.15$  мН/м. На основе кинетических зависимостей  $\sigma(t)$  получали равновесные значения поверхностного натяжения. Измерения проводили для 3–5 капель каждой концентрации раствора.

Определение скорости впитывания растворов в лист проводили по методике, разработанной нами ранее [12]. Методика использует возможности прибора ОСА 15ЕС, способного во времени регистрировать объем капли, площадь поверхности капли на границе жидкость/газ ( $S_{\text{ЖГ}}$ ) и диаметр основания капли ( $d_{\text{ТЖ}}$ ), что позволяет вычислить площадь контакта капли с поверхностью подложки ( $S_{\text{ТЖ}}$ ). Экспериментально установлено, что во всех случаях значения  $S_{\text{ЖГ}}$  и  $S_{\text{ТЖ}}$  соответственно с точностью  $\pm 4\div 8\%$  и  $\pm 1\%$  оставались неизменными в течение измерений. Вклад испарения в скорость уменьшения объема капли на листе картофеля ( $-dV^{\text{Л}}/dt$ ) оценивали по данным для непроницаемой модельной плёнки Lorageh. Скорость проникновения (впитывания) жидкости в лист ( $v_{\text{пен}}$  в мм/с, в расчете на  $1 \text{ мм}^2$  площади контакта капли с листом,  $S_{\text{ТЖ}}^{\text{Л}}$ ) вычисляли из уравнения:

$$v_{\text{пен}} = \{(-dV^{\text{Л}}/dt) - (-dV^{\text{ПЭТ}}/dt) \times (S_{\text{ЖГ}}^{\text{Л}}/S_{\text{ЖГ}}^{\text{ПЭТ}})\} / S_{\text{ТЖ}}^{\text{Л}}, \quad (1)$$

где  $(-dV^{\text{ПЭТ}}/dt)$  – скорость уменьшения объема капли на ПЭТ;  $S_{\text{ЖГ}}^{\text{Л}}$  и  $S_{\text{ЖГ}}^{\text{ПЭТ}}$  – соответственно площади поверхности капель на границе жидкость/газ для капель на листе и на ПЭТ.

Все данные получены при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры мицелл, исследованных ПАВ и их смеси, полученные методом динамического рассеяния света, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения гидродинамического диаметра ( $D_h$ ) и электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) мицелл ПАВ в водной среде.

| ПАВ             | $C_{\text{ПАВ}}$ , мМ | $D_h$ , нм    | $\zeta$ , мВ |
|-----------------|-----------------------|---------------|--------------|
| Tween 80        | 10                    | $7.2 \pm 0.5$ | $\pm 3$      |
| DTAC            | 60                    | $3.1 \pm 0.5$ | $31 \pm 3$   |
| Tween 80 + DTAC | 5 + 30                | $5.0 \pm 0.5$ | $24 \pm 3$   |

Из табл. 1 следует, что наибольшие размеры имеют мицеллы Tween 80, что является следствием гидратации полиоксиэтилированных звеньев данного ПАВ.

Опыты по проверке токсичности по отношению к листьям картофеля были проведены для мицеллярных растворов ПАВ, представленных в таблице 1, а также для водной дисперсии Brij L4 ( $C_{\text{ПАВ}} = 0.12$  мМ,  $D_h = 430$  нм). Все исследованные жидкости смачивали листья и хорошо на них удерживались (рис. 1а). Уже через 2 часа, и особенно через 24 часа после нанесения, во всех случаях, кроме мицеллярного раствора Tween 80, наблюдались некротические изменения поверхности листьев (рис. 1б, в). Разбавление водой в 10 и 20 раз композиций с негативным воздействием на листья не привело к улучшению. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны мицеллярные растворы Tween 80.

**Рис. 1.** Вид листьев картофеля сорта Индиго сразу после нанесения (а), через 2 часа (б) и 24 часа (в) для 10 мМ раствора Tween 80 (1), 60 мМ раствора DTAC (2), бинарного раствора 5 мМ Tween 80 + 30 мМ DTAC (3) и 0.12 мМ водной дисперсии Brij L4 (4)

Изотермы смачивания поверхностей листа картофеля и пленки Loragex водными растворами Tween 80 в интервале концентраций от 0.008 до 20 мМ приведены на рис. 2 (а,

б). Концентрации растворов, кроме самого разбавленного, превышали ККМ. Полученные изотермы смачивания однотипны и свидетельствуют о гидрофилизации ( $\theta_{\min} = 67 \pm 2^\circ$ ) изначально гидрофобных исследованных поверхностей ( $\theta_{\max} = 105 \pm 2^\circ$ ). При этом точка инверсии смачивания листа и пленки растворами Tween 80 составляет 0.08 и 0.21 мМ, соответственно. Как известно, гидрофилизация гидрофобных поверхностей обусловлена физической адсорбцией ПАВ из водных растворов и структурой модифицирующего адсорбционного слоя на границе ТЖ. В случае мицеллообразующих ПАВ возможно заполнение гидрофобной поверхности, как индивидуальными молекулами, так и полусферическими мицеллами [17].

**Рис. 2.** Изотермы смачивания поверхностей Loraex (1) и листа картофеля (2) водными растворами Tween 80: а – широкая область концентраций; б – область низких концентраций

Следует отметить, что вследствие сложной морфологии поверхности количественная оценка адсорбции ПАВ на листе невозможна. Поэтому все расчеты были выполнены для модельной абиотической гладкой поверхности Loraex. Для оценки строения адсорбционных слоев Tween 80 нами был проведен расчет величины адсорбции в предположении, что поверхность Loraex заполнена полусферическими мицеллами при максимально плотной гексагональной упаковке, что соответствует степени заполнения плоской поверхности, примерно равной 0.9. При этом количество полумицелл данного ПАВ на  $1 \text{ м}^2$  поверхности зависит от их гидродинамического диаметра (см. Табл. 1) и составляет  $n_{\text{mic}} = 0.9/(\pi D_h^2/4) = 2.2 \times 10^{16}$ . Зная число агрегации мицелл Tween 80 ( $N_m = 34$  молекулы [18]), можно рассчитать величину предельной адсорбции:

$$\Gamma_{\max} = \frac{n_{\text{mic}} N_m}{2N_A}, \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Значение  $\Gamma_{\max}$  составило  $6.2 \times 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>. Данная оценка приводит к весьма завышенному результату, поскольку вероятность такой плотной упаковки мицелл ПАВ крайне мала.

Значение  $\Gamma_{\max}$  Tween 80 на поверхности Loragex может быть получено на основе экспериментальных данных по смачиванию и тензиометрии. Совместное решение уравнений Юнга и Гиббса для границы ТЖ при условии постоянства  $\sigma_{\text{TГ}}$  приводит к уравнению:

$$\Gamma_{\text{TЖ}} = \frac{1}{RT} \frac{d(\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta)}{d \ln C}, \quad (3)$$

где  $\Gamma_{\text{TЖ}}$  – адсорбция ПАВ на границе Loragex/раствор Tween 80,  $\sigma_{\text{ЖГ}}$  – поверхностное натяжение раствора,  $\theta$  – краевой угол,  $C$  – молярная концентрация ПАВ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

С целью определения равновесных значений  $\sigma_{\text{ЖГ}}$  для всех исследованных мицеллярных растворов Tween 80 были получены зависимости поверхностного натяжения от времени. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические зависимости  $\sigma_{\text{ЖГ}}$  для 0.12 и 1.18 мМ растворов Tween 80. Видно, что с ростом концентрации раствора время, необходимое для достижения равновесных значений поверхностного натяжения, уменьшается с 33 до 3 минут. При этом равновесное значение  $\sigma_{\text{ЖГ}}$  для мицеллярных растворов в среднем составляет  $34.0 \pm 0.5$  мДж/м<sup>2</sup>.

**Рис. 3.** Зависимости поверхностного натяжения от времени для водных мицеллярных растворов Tween 80 (1 – 0.12 и 2 – 1.2 мМ)

На основе изотермы смачивания (рис. 2) и тензиометрических данных для пленки Loragex получена зависимость  $\sigma_{жг}\cos\theta$  от  $\ln C$  (рис. 4). Как следует из рис. 4, в области концентраций растворов Tween 80 от 1.5 до 20 мМ функция  $\sigma_{жг}\cos\theta$  сохраняет постоянство с точностью  $\pm 5.8\%$ . Данному плато предшествует участок, определяющий предельную адсорбцию и хорошо описывающийся ( $R^2 = 0.9885$ ) линейным уравнением:

$$\sigma_{жг}\cos\theta = 0.0075\ln C + 0.0587, \quad (4)$$

где  $\sigma_{жг}$  выражено в Дж/м<sup>2</sup>, а концентрация – в моль/л.

**Рис. 4.** Зависимость  $\sigma_{жг}\times\cos\theta$  от  $\ln C$  для водных мицеллярных растворов Tween 80 на поверхности Loragex

Для концентраций, соответствующих выбранному линейному участку, время установления равновесных значений  $\sigma$  соизмеримо со временем измерения краевых углов. Из уравнения 4 следует, что значение производной  $d(\sigma_{жг}\cos\theta)/d\ln C$  равно 0.0075 Дж/м<sup>2</sup>, что согласно уравнению 3 позволяет рассчитать предельную адсорбцию Tween 80 на поверхности Loragex ( $\Gamma_{\max} = 3,06 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>) и площадь на молекулу ПАВ ( $S_0 = 0.54$  нм<sup>2</sup>). Экспериментально полученное значение  $\Gamma_{\max}$  в 4.9 раза превышает рассчитанное в предположении адсорбции полумицелл. При этом экспериментально полученное значение  $S_0$  для границы раздела ТЖ хорошо согласуется с величиной площади, приходящейся на молекулу Tween 80 в предельно заполненном монослое на границе раздела водный раствор/воздух [19]. Таким образом, гидрофилизующий слой на поверхности Loragex формируется из индивидуальных молекул Tween 80. Поскольку изотермы смачивания Loragex и листьев картофеля растворами Tween 80 практически идентичны (рис. 2), с большой долей вероятности можно предположить, что гидрофилизация листьев картофеля

также обеспечивается за счет формирования предельно заполненного монослоя индивидуальных молекул.

Для воды, а также для мицеллярных растворов Tween 80 с максимальной смачивающей способностью (рис. 2а) оценивали изменение во времени объемов капель ( $V(t)$ ), нанесенных на поверхности Loraex и листа. Во всех случаях зависимости  $V(t)$  были линейными (см., например, рис. 5). На основе этих данных, в соответствии с предложенной нами ранее методикой [12], по уравнению 1 рассчитывались скорости проникновения исследуемых жидкостей в лист. Оказалось, что вода практически не впитывается в лист, что обусловлено непроницаемостью воскового слоя, защищающего поверхность листа. Результаты для воды и мицеллярных растворов представлены в таблице 2.

**Рис. 5.** Изменение объема капли 15 мМ водного раствора Tween 80 во времени на поверхностях Loraex (1) и листа картофеля (2)

Таблица 2. Скорость проникновения в листья картофеля ( $v_{pen}$ ) воды и водных растворов Tween 80

| Концентрация Tween 80,<br>мМ | $v_{pen} \times 10^4$ ,<br>мм/с |
|------------------------------|---------------------------------|
| 0                            | $0.05 \pm 0.01$                 |
| 1.5                          | $0.8 \pm 0.1$                   |
| 8.0                          | $1.1 \pm 0.15$                  |
| 10.0                         | $0.9 \pm 0.1$                   |
| 15.0                         | $1.1 \pm 0.15$                  |
| 20.0                         | $0.7 \pm 0.1$                   |

Из табл. 2 видно, что значения  $v_{\text{pen}}$  в пределах экспериментальной погрешности не зависят от концентрации. Это, по-видимому, обусловлено тем, что для исследованных мицеллярных растворов на поверхности листа сформирован предельно заполненный монослой Tween 80, разрушающий защитный кутикулярный слой. Кроме того, в работах [9, 20] выдвинута гипотеза, что проникновение жидкости в лист происходит через stomаты – микроскопические отверстия, или поры, расположенные вдоль листовых прожилок, и усиливается в присутствии ПАВ. Поэтому можно предположить, что молекулы Tween 80 могут создавать гидрофилизующий монослой на внутренней гидрофобной поверхности этих пор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что мицеллярные растворы Tween 80 (С от 1.5 до 20 мМ) не повреждают листья картофеля, гидрофилизуют их поверхность, то есть являются эффективными смачивателями, что обеспечивает удерживание капель при аэрозольном нанесении препаратов. За счет формирования предельно заполненного монослоя Tween 80 наблюдается заметная скорость впитывания в лист. Комплекс этих свойств позволяет рассматривать исследованные мицеллярные растворы данного ПАВ в качестве перспективной безопасной платформы для доставки биологически активных веществ в объем листа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-74-30003.

Эксперименты проведены на оборудовании кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, приобретенном МГУ в рамках Программы обновления оборудования (Национальный проект «Наука») и Программы развития МГУ.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов С.Ю., Соловьев А.Г., Калинина Н.О., Тальянский М.Э. Двуспиральные РНК как средство защиты растений от патогенных организмов и вирусов культивируемых растений // Acta Nat. (русскоязычная версия). 2019. Т. 11. № 4. С. 13–21. <https://doi:10.32607/20758251-2019-11-4-13-21> [Morozov S.Y., Solovyev A.G., Kalinina N.O., Taliansky M.E. Double-stranded RNAs in plant protection against pathogenic organisms and viruses in agriculture // Acta Nat. 2019. V. 11. № 4. P. 13–21. <https://doi:10.32607/20758251-2019-11-4-13-21>].
2. Соколов М.С., Санин С.С., Долженко В.И., и др. Концепция фундаментально-прикладных исследований защиты растений и урожая // Агрохимия. 2017. № 4. С. 3–9.
3. Holloway P.J. Surface factors affecting the wetting of leaves // Pestic. Sci. 1970. V. 1. № 4. P. 156–163.  
<https://doi.org/10.1002/ps.2780010411>
4. Taylor P. The wetting of leaf surfaces // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2011. V. 16. P. 326–334.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.12.003>
5. Massinon M., Lebeau F. Review of physicochemical processes involved in agrochemical spray retention // Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2013. V. 17. № 3. P. 494–504.
6. Puente D.W., Baur P. Wettability of soybean (*Glycine max* L.) leaves by foliar sprays with respect to developmental changes // Pest Manag. Sci. 2011. V. 67. № 7. P. 798–806.  
<https://doi.org/10.1002/ps.2116>
7. Forster W.A., Zabkiewicz J.A. Improved method for leaf surface roughness characterization // Proceedings of the 6th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals. ISAA. Amsterdam, Netherlands. 2001. P. 113–118.

- <https://doi.org/10.1515/ci.2001.23.1.27a>
8. *Gaskin R.E., Steele K.D., Forster W.A.* Characterising plant surfaces for spray adhesion and retention // *N. Z. Plant Prot.* 2005. V. 58. P. 179–183.  
<https://doi.org/10.30843/nzpp.2005.58.4244>
  9. *van Overbeek J.* Absorption and translocation of plant regulators // *Annu. Rev. Plant. Physiol.* 1956. V. 7. P. 355–372.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.pp.07.060156.002035>
  10. *Zhu F., Cao C., Lidong Cao L. et al.* Wetting behavior and maximum retention of aqueous surfactant solutions on tea leaves // *Molecules.* 2019. V. 24. P. 2094–3010.  
<https://doi.org/10.3390/molecules24112094>
  11. Silwet™ L-77 Silicone Surfactant/Technical Data Sheet. Производитель Momentive.  
<https://www.momentive.com/docs/default-source/tds/silwet/silwet-l-77-tds.pdf>
  12. *Задимова Н.М., Александров Ю.Д., Калинина Н.О., Тальянский М.Э., Скворцова З.Н.* Водные субмикронные дисперсии поверхностно-активных веществ как смачиватели и усилители проницаемости листьев картофеля // *Журн. Общ. Хим.* 2023. Т. 93. № 11. С. 1785–1795. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2311015X>  
[*Zadymova, N.M., Aleksandrov, Y.D., Kalinina, N.O. et al.* Aqueous submicron dispersions of surfactants as wetting agents and permeability enhancers of potato leaves // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. P. 2841–2850.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363223110130>].
  13. *Sankaran A., Karakashev S.I., Sett S. et al.* On the nature of the superspreaders // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 263. P. 1–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.10.006>
  14. Критическая концентрация мицеллообразования Tween 80.

<https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sial/p1754?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage>

15. Критическая концентрация мицеллообразования додецилтриметил аммоний хлорида.  
<https://www.muotr.ru/upload/iblock/46f/46fc7278c7280f6d0778207dc9a1213f.pdf>
16. *Zadyмова N.M., Poteshnova M.V.* Microemulsions and microheterogeneous microemulsion-based polymeric matrices for transdermal delivery of lipophilic drug (Felodipine) // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 453–468.  
<https://doi.org/10.1007/s00396-018-4447-z>
17. *Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007.
18. *Задьмова Н.М., Иванова Н.И.* Смешанные мицеллы на основе Твин 80 как носители фелодипина в водной среде // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 2. С. 179–190.  
<https://doi.org/10.7868/s0023291213020201> [*Zadyмова N.M., Ivanova N.I.* Tween 80 – Based mixed micelles as felodipine carriers in aqueous medium // *Colloid Journal.* 2013. V.75. № 2. P.159–169.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X1302018X>].
19. *Потешнова М.В., Задьмова Н.М.* Водные растворы гидроксипропилцеллюлозы, Твин 80 и их бинарных смесей: коллоидно-химические аспекты // *Коллоидн. журн.* 2017. Т. 79. № 6. С. 766–777. <https://doi.org/10.7868/S002329121706009X> [*Poteshnova M.V., Zadyмова N.M.* Aqueous solutions of hydroxypropylcellulose, Tween 80 and their binary mixtures: colloidal chemical aspects // *Colloid Journal.* 2017. V. 79, № 6, P. 797–808  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17060126>]

20. *Dybing C. D., Currier H. B. Foliar penetration by chemicals // Plant Physiology. 1961.*  
V. 36. № 2. P. 169–174.

<https://www.jstor.org/stable/4259738>

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Н.М. Задымовой, З.Н. Скворцовой, Ю.Д. Александрова, И.Ю. Ильиной

**Рис. 1.** Вид листьев картофеля сорта Индиго сразу после нанесения (а), через 2 часа (б) и 24 часа (в) для 10 мМ раствора Tween 80 (1), 60 мМ раствора ДТАС (2), бинарного раствора 5 мМ Tween 80 + 30 мМ ДТАС (3) и 0.12 мМ водной дисперсии Brij L4 (4).

**Рис. 2.** Изотермы смачивания поверхностей Loragex (1) и листа картофеля (2) водными растворами Tween 80: а – широкая область концентраций; б – область низких концентраций.

**Рис. 3.** Зависимости поверхностного натяжения от времени для водных мицеллярных растворов Tween 80 (1 – 0.12 и 2 – 1.2 мМ).

**Рис. 4.** Зависимость  $\sigma_{жг} \times \cos\theta$  от  $\ln C$  для водных мицеллярных растворов Tween 80 на поверхности Loragex.

**Рис. 5.** Изменение объема капли 15 мМ водного раствора Tween 80 во времени на поверхностях Loragex (1) и листа картофеля (2).

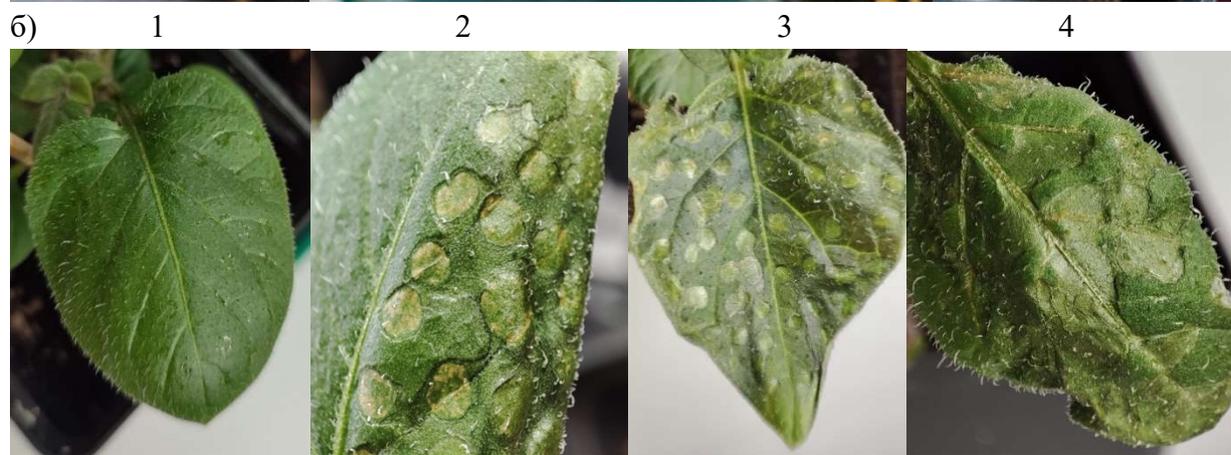


Рисунок .1. Задымова

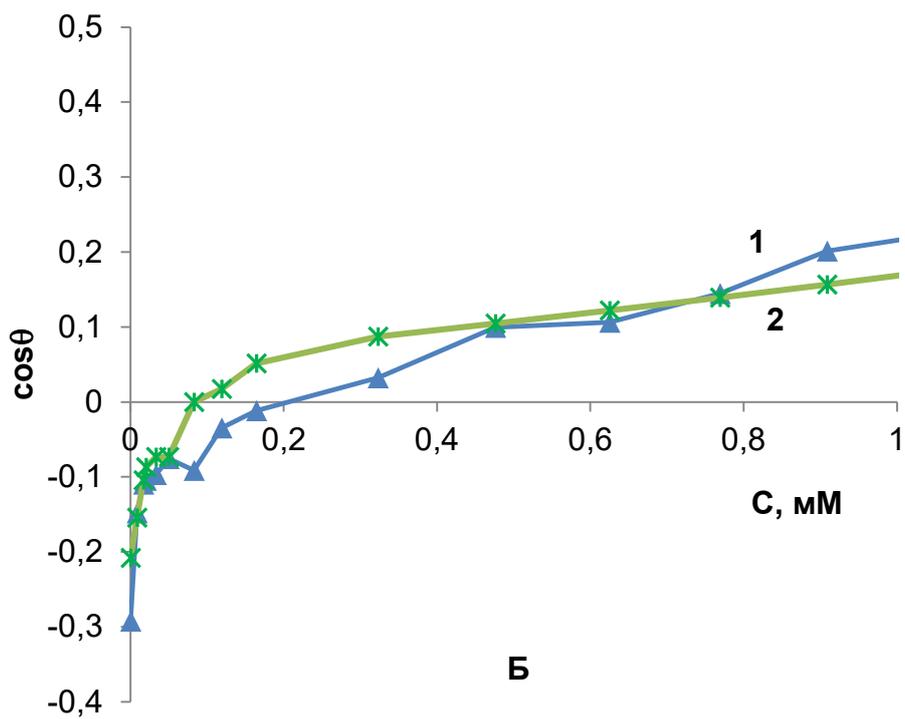
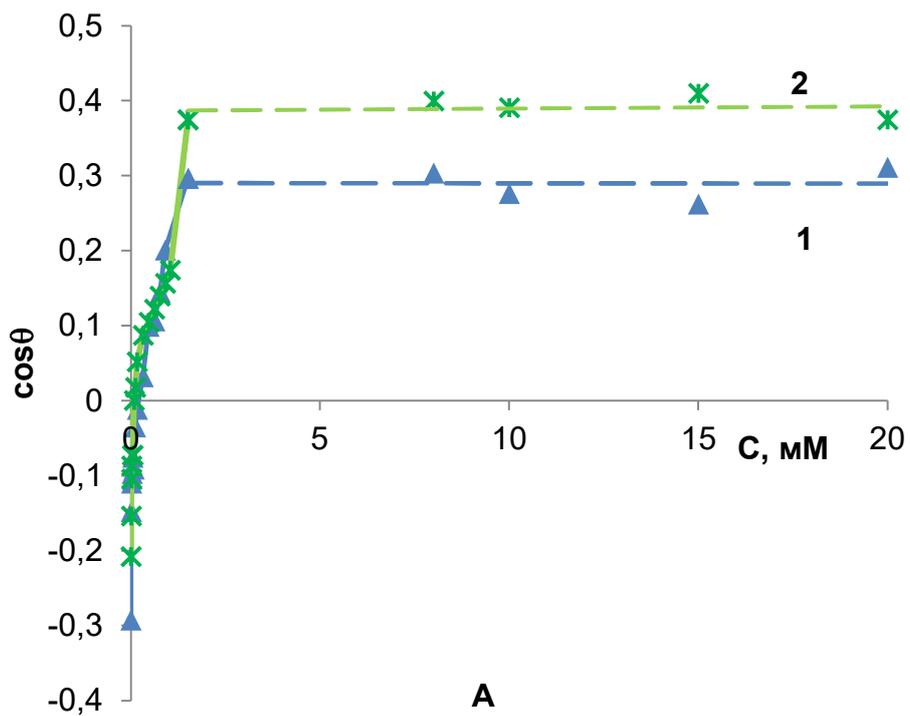


Рисунок 2. Задымова

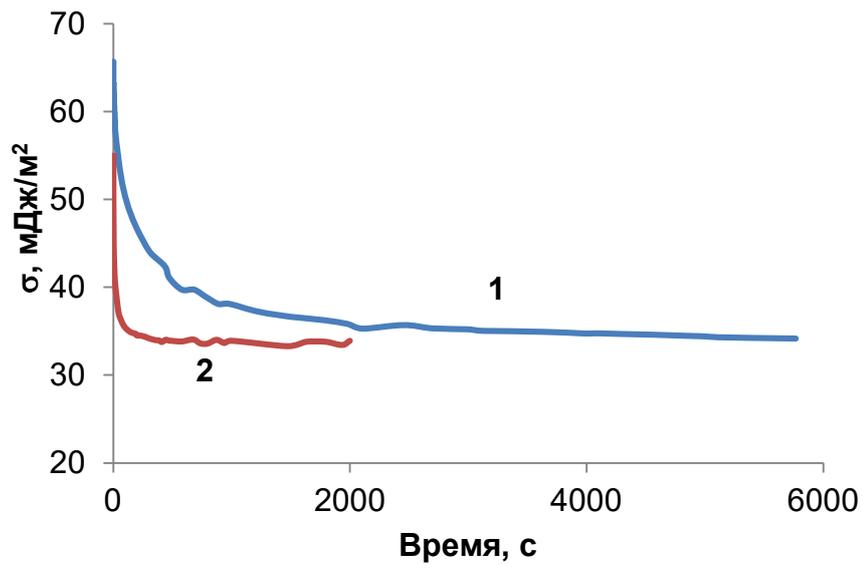


Рисунок 3. Задымова

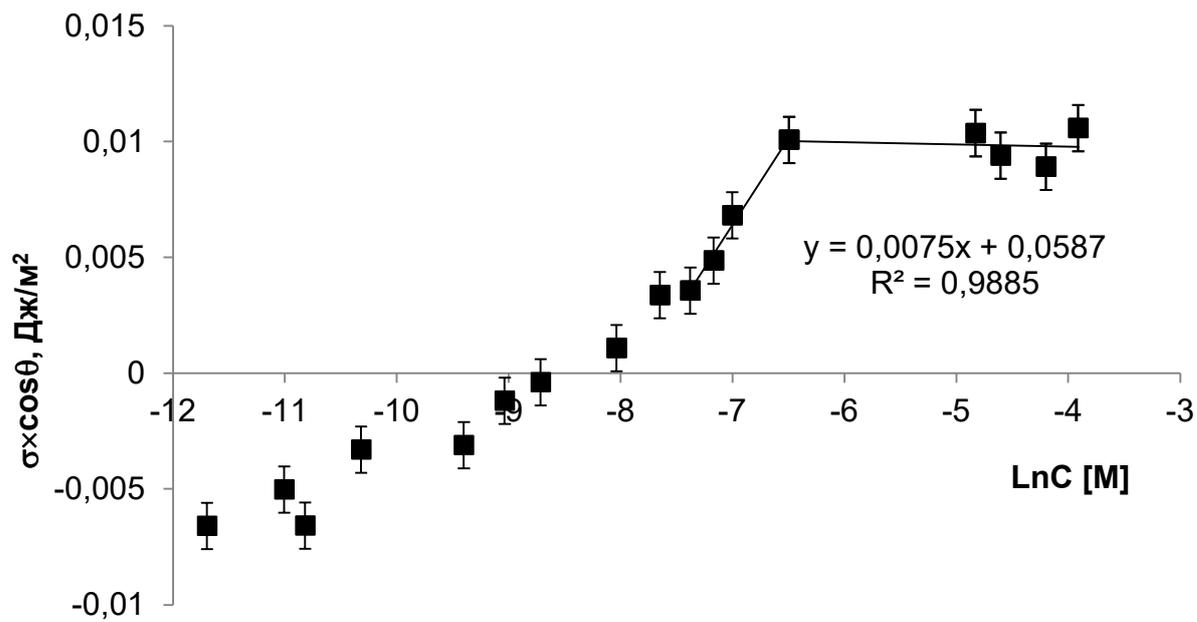


Рисунок 4. Задымова

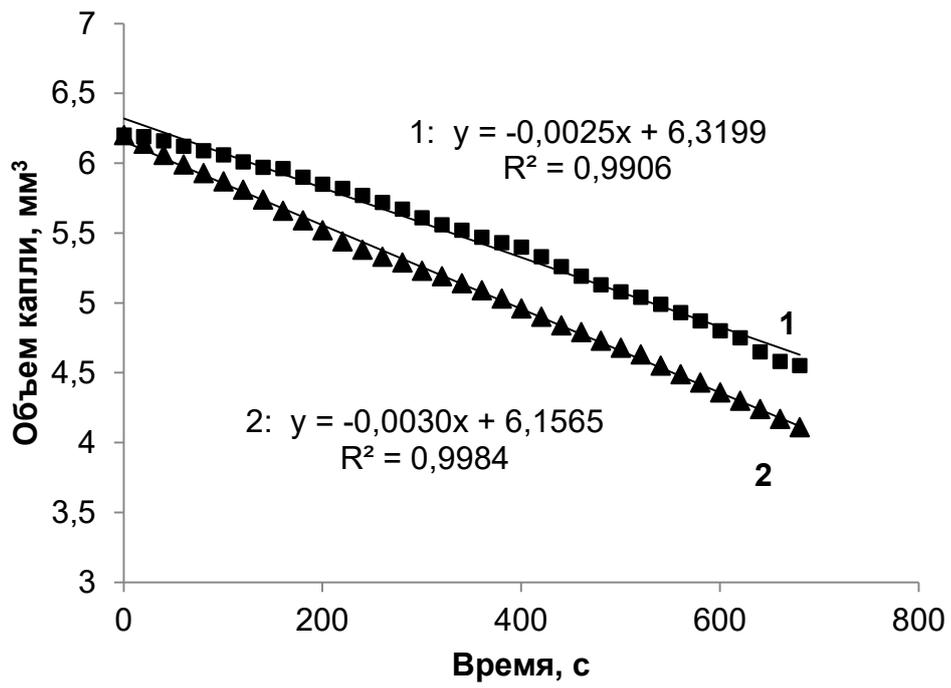


Рисунок 5. Задымова