

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547-13: 544-72

**ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА СМАЧИВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИСТИРОЛА**

Валентина Дмитриевна Должикова¹, Юлия Геннадиевна Богданова¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Автор, ответственный за переписку: Юлия Геннадиевна Богданова,
yulibogd@yandex.ru

Аннотация. Методами пьезоэлектрического микровзвешивания и смачивания изучена адсорбция катионного и анионного полиэлектролитов из водных растворов на поверхности полистирола. Показано, что, несмотря на полислоистый характер адсорбции, на поверхности полимера прочно удерживается только монослой макромолекул полиэлектролита, при этом происходит гидрофилизация поверхности полистирола. Показано, что при полном монослойном заполнении поверхности степень модифицирования поверхности полистирола не зависит от природы исследованных полиэлектролитов, а модифицирующие монослои обеспечивают значение межфазной энергии полистирол/вода, которое указывает на потенциальную биосовместимость материала на основе модифицированного полистирола.

Ключевые слова: полистирол, полиэлектролиты, адсорбция, пьезоэлектрическое микровзвешивание, смачивание, поверхностная энергия, биосовместимость

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-4-549-558

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

Для цитирования: Должикова В.Д., Богданова Ю.Г. Влияние адсорбционных слоев полиэлектролита на смачивание и модифицирование поверхности полистирола // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 6. С. 549–558.

ORIGINAL ARTICLE

**INFUENCE OF ADSORPTION LAYERS OF POLYELECTROLYTES
ON THE WETTING AND MODIFICATION OF THE POLYSTYRENE
SURFACE**

Valentina D. Dolzhikova¹, Yulia G. Bogdanova¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

Corresponding author: Yulia G. Bogdanova, yulibogd@yandex.ru

Abstract. The adsorption of cationic and anionic polyelectrolytes from aqueous solutions on the polystyrene surface was studied by quartz crystal microbalance and contact angle measurements. It is shown that, despite the multilayer nature of adsorption, only a monolayer of polyelectrolyte macromolecules is firmly retained on the polymer surface, and the polystyrene surface is hydrophilized. It is shown that with complete monolayer filling of the surface, the degree of modification of the polystyrene surface does not depend on the nature of the studied polyelectrolytes, and the modifying monolayers pro-

vide the value of the polystyrene/water interfacial energy, which indicates the potential biocompatibility of the material based on the modified polystyrene.

Keywords: polystyrene, polyelectrolytes, adsorption, quartz crystal microbalance, wetting, surface energy, biocompatibility

Financial Support. The work was carried out on the state budget subject of research (CITIS number: 121031300084-1).

For citation: Dolzhikova V.D., Bogdanova Yu.G. Influence of adsorption layers of polyelectrolytes on the wetting and modification of the polystyrene surface // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2023. T. 64. № 6. S. 549–558.

Один из основных методов регулирования поверхностных свойств твердых тел разной природы – модифицирование поверхности адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2]. При модифицировании твердой поверхности адсорбционные слои изменяют поверхностные свойства подложки, поэтому при выборе условий проведения эксперимента (концентрации раствора, времени контакта с подложкой, температуры) можно получить необходимую степень заполнения поверхности адсорбционным слоем, создать определенную степень гидрофилизации или гидрофобизации материала.

Известно, что при модифицировании высокоэнергетической поверхности происходит прочное закрепление на ней адсорбционных слоев ПАВ за счет электростатического взаимодействия. При монослойном заполнении поверхности адсорбционным слоем наблюдается гидрофобизация исходно гидрофильной подложки. С увеличением концентрации ПАВ возможно образование бислоя, который прочно связан с монослоем и легко удаляется с поверхности, например, при промывании образца [1, 3].

Особое место в модифицировании высокоэнергетических поверхностей (металлы, кварц, стекло, оксиды) занимают самоорганизующиеся монослои (СОМ) серо- и кремнийсодержащих органических соединений с образованием ковалентно привитых упорядоченных структур в результате хемосорбции (ковалентного связывания) молекул модификатора с поверхностью [4, 5]. Адсорбцию проводят из растворов или газовой фазы, регулируя концентрацию модификатора и время его контакта с поверхностью. В зависимости от природы концевых функциональных групп молекул модификатора можно тонко регулировать поверхностные свойства подложки. Так, при самоорганизации тиолов и дисульфидов на поверхности золота можно перейти от высокоэнергетической поверхности исходной подложки

с поверхностной энергией $\sigma_{\text{тп}} = 1650 \text{ мДж/м}^2$ к поверхностям с самоорганизующимся монослоем, моделирующим низкоэнергетические поверхности (например, тефлон, парафин, полиимиды, поликарбонаты с поверхностной энергией $\sigma_{\text{тп}} = 18\text{--}40 \text{ мДж/м}^2$) [6].

При модифицировании низкоэнергетических (гидрофобных) поверхностей адсорбционными слоями ПАВ наблюдается гидрофилизация подложки, однако адсорбционные слои прочно закрепляются на поверхности и полностью удаляются с нее, например, при промывании в воде [7].

Использование высокомолекулярных ПАВ, в частности, таких природных полиэлектролитов, как белки, обеспечивает прочное закрепление адсорбционных слоев и на высокоэнергетических, и на низкоэнергетических поверхностях, т.е. белки являются универсальными модификаторами поверхностей твердых тел [8, 9]. Специфика модифицирующего действия белков связана с тем, что их макромолекулы содержат как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты. Показано, что адсорбционные слои белков гидрофобизуют подложки. Максимальный краевой угол воды на поверхности адсорбционных слоев глобулярных белков на гидрофильных поверхностях достигает 60 град., а в случае гидрофобных поверхностей минимальный краевой угол составляет 70 град. [9]. Возможно образование полислоя белка, но прочно связывается с поверхностью только первый монослой макромолекул. Установлена обратимость адсорбции отдельных сегментов макромолекулярной цепи при отсутствии десорбции макроцепей в целом [10, 11].

Достаточно полно изучено модифицирующее действие желатины, α -химотрипсина, сывороточного альбумина. Показано, что наиболее сильным модифицирующим действием обладает желатина, при этом конформационное состояние ее макромолекул в виде клубка обеспечивает максималь-

ный эффект модифицирования для твердых поверхностей разной природы. [8].

Исследования модифицирующего действия синтетических полиэлектролитов (ПЭ) относятся в основном к вопросам стабилизации дисперсий и регулированию взаимодействия между частицами. Движущей силой адсорбции полиэлектролитов на заряженных поверхностях является электростатическое взаимодействие, а в случае незаряженных – гидрофобное [12–15].

Модифицирующее действие полиэлектролитов в отношении полимерных материалов представляет несомненный интерес в связи с широким использованием полимеров в разных практических приложениях, например в биомедицине и мембранных технологиях. Это свойство полиэлектролитов может быть весьма перспективным при решении конкретных задач, тем более, что, в отличие от белков, при адсорбции макромолекул ПЭ на твердой поверхности не происходит их денатурации, а необратимый характер адсорбции обуславливает целесообразность их применения в качестве модификаторов различных материалов [8, 11, 15]. Большинство работ по модифицированию поверхностей твердых тел адсорбционными слоями полиэлектролитов касается высокоэнергетических заряженных поверхностей. Модифицирование низкоэнергетических незаряженных поверхностей, в частности полимеров биомедицинского назначения, изучено в меньшей степени [15]. Такие материалы должны быть биологически инертными, нетоксичными и обладать в условиях эксплуатации стабильными механическими характеристиками. Одной из проблем, для решения которой исследования модифицирующего действия полиэлектролитов могут оказаться актуальными, является проблема обеспечения биосовместимости полимерных материалов. Одним из таких материалов является полистирол, из которого изготавливают инструменты для оперативной медицины, шприцы, элементы систем переливания крови.

Цель настоящей работы – модифицирование полистирола адсорбционными слоями полиэлектролитов, определение поверхностных характеристик модифицирующего слоя и оценка возможности использования модифицированного полистирола в биомедицинских приложениях.

Экспериментальная часть

В работе использовали пленки полистирола. Полистирол был синтезирован методом фронталь-

ной полимеризации в Институте проблем химической физики РАН; средневесовая молярная масса $M_w = 4,3 \times 10^4$, отношение средневесовой и среднечисловой молярной массы $M_w/M_n = 2,1$; остаточное количество мономера 0,2–0,3% [16]. Пленки полистирола наносили на твердый носитель из 0,5%-го раствора полимера в толуоле. После испарения растворителя пленки аттестовали по краевым углам натекания ($\theta_a = 86$ град.) и оттекания ($\theta_r = 84$ град.) воды. Небольшой гистерезис краевых углов ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 2$ град.) свидетельствует о достаточной однородности поверхности пленки. Толщину пленок определяли методом пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) [17]. Она составила 200 нм.

В качестве модификаторов поверхности полистирола использовали анионный полиэлектролит – полиакрилат натрия (ПА-Na) («Serva/Aldrich», $M = 30000$, $d = 1,32$ г/см³, концентрация исходного раствора $C = 40\%$ и катионный полиэлектролит – хлорид полидиаллилдиметиламмония (ПДАДМАХ) («Wako Chemicals», $M = 100000$, $d = 1,09$ г/см³, концентрация исходного раствора $C = 20\%$. Растворы готовили разбавлением исходных водных растворов, область исследованных концентраций $C = 0,1–1,0$ мас.%; pH 6,5.

Модифицирование поверхности полистирола проводили следующим образом. Пленки ПС выдерживали в растворах полиэлектролитов в течение 30 мин, высушивали, затем измеряли адсорбцию на поверхности полистирола. После этого пленки промывали в воде и после высушивания снова измеряли адсорбцию. На всех стадиях эксперимента измеряли краевые углы натекания и оттекания воды.

Для определения адсорбции ПЭ на поверхности полимеров использовали разработанную нами ранее комплексную методику, которая включает измерение на одних и тех же образцах адсорбции на поверхности полимера высокочувствительным методом пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) и краевых углов различных жидкостей для контроля за формированием адсорбционного слоя на твердой поверхности (определение преимущественной ориентации молекул в адсорбционном слое и удельной свободной поверхностной энергии модифицирующих слоев) [2, 17, 18].

Метод пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) – прямой гравиметрический метод, создан на базе кварцевых микровесов и основан на зависимости частоты колебаний f кварцевого

резонатора (датчика микровесов) от количества вещества m , нанесенного на его поверхность:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m, \quad (1)$$

где Δf – изменение частоты (Гц), Δm – изменение массы на единицу площади ($\text{г}/\text{см}^2$) чувствительной части резонатора (поверхности электрода), C_f – коэффициент массовой чувствительности, который определяется свойствами кварца и собственной частотой колебаний резонатора f_0 [19]. Высокая чувствительность метода ПМ (до 10^{-12} г) позволяет измерять адсорбцию в области малых значений концентрации растворов. Корректность метода ПМ при измерении адсорбции ПАВ на твердой поверхности подтверждена другими методами определения адсорбции [3, 17]

В работе использовали кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами толщиной 200 нм и собственной частотой колебаний $f_0 = 5$ МГц. Для таких резонаторов коэффициент массовой чувствительности C_f составляет $56,75 \cdot 10^6$ Гц·см²/г [17].

Измерения адсорбции проводили следующим образом. Вначале измеряли собственную частоту колебаний f_0 -резонаторов. Затем на поверхность резонаторов наносили пленку полимеров. После высушивания (удаления растворителя) определяли частоту колебаний f_1 и рассчитывали толщину пленок, используя величину $\Delta f = f_1 - f_0$ и известные значения плотности полимеров. Далее резонаторы с нанесенными пленками выдерживали в растворах ПЭ, высушивали и измеряли частоту f_2 . Затем образцы промывали в воде и высушивали на воздухе в течение 24 ч. После высушивания измеряли частоту колебаний f_3 резонаторов с адсорбционным слоем полиэлектролита. Величину адсорбции Γ рассчитывали по уравнению [17]:

$$\Gamma = -1,76 \cdot \Delta f \cdot 10^{-8} [\text{г}/\text{см}^2], \quad (2)$$

где $\Delta f = f_2 - f_1$ и $\Delta f = f_3 - f_1$ – изменение частоты колебаний датчика микровесов с адсорбционным слоем ПЭ до и после промывания в воде соответственно.

Измерения частоты колебаний резонаторов проводили с помощью электронно-счетного частотомера «ЧЗ-54» в термостатированной камере при температуре 20 °С с точностью ± 1 Гц. Точность определения адсорбции $\pm 10^{-8}$ г/см².

Достаточно большая площадь поверхности электрода резонаторов ($\sim 0,5$ см²) позволяет на тех же образцах измерять краевые углы, которые дают информацию о состоянии твердой поверхности (степень заполнения адсорбционным слоем и пре-

имущественная ориентация молекул в нем, удельная свободная поверхностная энергия модифицирующих слоев) [2, 18].

В работе измеряли краевые углы натекания θ_a (при нанесении с помощью микрошприца капли воды на поверхность) и краевые углы оттеkania θ_r (при подведении пузырька воздуха к поверхности, находящейся в воде). Объем капли (пузырька) составлял 2 мкл. Измерения краевых углов проводили с помощью горизонтального микроскопа с гониометром в закрытых кюветах при комнатной температуре для 2–3 капель (пузырьков). Точность измерения краевых углов ± 1 град.

Степень заполнения поверхности адсорбционным слоем ПЭ рассчитывали, используя теорию смачивания гетерогенных поверхностей по уравнению Ребиндера–Касси–Бакстера:

$$\cos \theta = X \cos \theta_1 + (1 - X) \cos \theta_2, \quad (3)$$

где X и $(1-X)$ – доля площади, занимаемой участками типа 1 и 2 соответственно, θ_1 и θ_2 – краевые углы воды на однородных участках 1 и 2 соответственно [2, 18].

Удельную свободную поверхностную энергию $\sigma_{\text{тг}}$ поверхности полимера, а также модифицированной адсорбционными слоями полиэлектролитов (ПЭ), с учетом вклада дисперсионной $\sigma_{\text{тг}}^{\text{д}}$ и недисперсионной $\sigma_{\text{тг}}^{\text{п}}$ составляющих $\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тг}}^{\text{д}} + \sigma_{\text{тг}}^{\text{п}}$ [20] рассчитывали на основе молекулярной теории смачивания в рамках приближения Оуэнса–Вендта–Кабли [21] с использованием краевых углов θ_1 и θ_2 тестовых жидкостей (воды и йодистого метилена, CH_2I_2) с известными значениями поверхностного натяжения $\sigma_{\text{жг}(1)}$ и $\sigma_{\text{жг}(2)}$, а также его дисперсионной $\sigma_{\text{жг}}^{\text{д}}$ и полярной $\sigma_{\text{жг}}^{\text{п}}$ составляющих [22] (табл. 1). Точность определения $\sigma_{\text{тг}}$ составляет (0,5–0,8) мДж/м².

Расчет проводили путем решения системы уравнений (4):

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta_1) &= 2(\sigma_{\text{жг}(1)}^{\text{д}} \sigma_{\text{тг}}^{\text{д}})^{1/2} + 2(\sigma_{\text{жг}(1)}^{\text{п}} \sigma_{\text{тг}}^{\text{п}})^{1/2}, \\ \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta_2) &= 2(\sigma_{\text{жг}(2)}^{\text{д}} \sigma_{\text{тг}}^{\text{д}})^{1/2} + 2(\sigma_{\text{жг}(2)}^{\text{п}} \sigma_{\text{тг}}^{\text{п}})^{1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Точность определения поверхностной энергии $\sigma_{\text{тг}}$ составляет $\pm 0,8$ мДж/м².

Этот подход широко используется для расчета поверхностной энергии твердых тел, адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на твердых подложках, самоорганизующихся монослоев органических молекул на твердой поверхности органических пленок [18, 23, 24].

Т а б л и ц а 1

Поверхностное натяжение тестовых жидкостей $\sigma_{жг}$ с учетом вклада дисперсионных $\sigma_{жг}^d$ и полярных $\sigma_{жг}^p$ составляющих

Жидкость	Поверхностное натяжение, $\sigma_{жг}$ (мДж/м ²)		
	$\sigma_{жг}$	$\sigma_{жг}^d$	$\sigma_{жг}^p$
Вода	72,6	21,8	50,8
Йодистый метилен	50,8	48,5	2,3

Т а б л и ц а 2

Адсорбция ПА-На (Γ , г/см²) на поверхности полистирола и краевые углы θ_a воды (град.) на модифицированной поверхности

Концентрация раствора, С, %	$-\Delta f$, Гц	$\Gamma \times 10^6$	θ_a	$-\Delta f$, Гц	$\Gamma \times 10^6$	θ_a	X, %
	До промывания			После промывания			
0,1	95	1,7	80	28	0,5	82	26
0,2	110	1,9	75	42	0,74	81	27
0,4	200	3,5	70	46	0,79	80	37
0,5	210	3,7	65	57	1,1	78	52
0,7	255	4,5	57	66	1,2	75	74
0,9	272	4,8	56	75	1,3	72	88
1,0	284	4,9	56	75	1,3	70	100

Модифицирование поверхности полимеров является одним из способов улучшения их биосовместимости [25]. В настоящей работе биосовместимость рассмотрена в аспекте гемосовместимости – фактора, чрезвычайно важного при выборе материалов, контактирующих с кровью. Гемосовместимость прежде всего подразумевает низкую адгезию клеточных структур крови к поверхности материала. Адгезионные свойства твердой поверхности определяются ее энергетическими характеристиками на границах раздела с воздухом и водной средой. Согласно концепции Е. Рукенштейна, дисперсионная составляющая поверхностной энергии твердого тела не зависит от природы неполярной среды, т.е. одинакова и для всех углеводородов, и для воздуха. Полярная компонента может изменяться при длительном контакте полимера с полярной фазой в результате переориентации поверхностных групп полимера и проникновения воды в приповерхностный слой. По разработанной Е. Рукенштейном методике была рассчитана равновесная межфазная энергия $\sigma_{SW(W)}$ поверхностей, уравновешенных с водой, на границе с водой [26–28]. Для этого образцы выдерживали в течение 24 ч в воде, затем на основании измерений краевых углов натекания,

оттекания и избирательного смачивания θ_{OW} рассчитывали величину $\sigma_{SW(W)}$ по уравнению:

$$\sigma_{SW(W)} = \{(\sigma_w^p)^{1/2} - (\sigma_{SW}^p)^{1/2}\}^2 + \{(\sigma_w^d)^{1/2} - (\sigma_{SW}^d)^{1/2}\}^2, \quad (5)$$

где σ_w^p и σ_w^d – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения воды соответственно, σ_{SW}^p и σ_{SW}^d – полярная и дисперсионная составляющие межфазного натяжения на границе твердая поверхность – вода. Определение двух последних величин проводили по краевым углам оттекания воды при подведении пузырька воздуха (θ_{VW}) и капли октана (θ_{OW}) к поверхности образца, предварительно выдержанного в воде и помещенного в воду [26].

Обсуждение результатов

Результаты измерений адсорбции ПЭ на поверхности полистирола показывают, что при одних и тех же значениях концентрации полиэлектролита ПДАДМАХ адсорбируется на поверхности полистирола в большей степени, чем ПА-На (табл. 2, 3, рисунок). Этот результат согласуется с известными представлениями о том, что адсорбция полимеров возрастает с увеличением

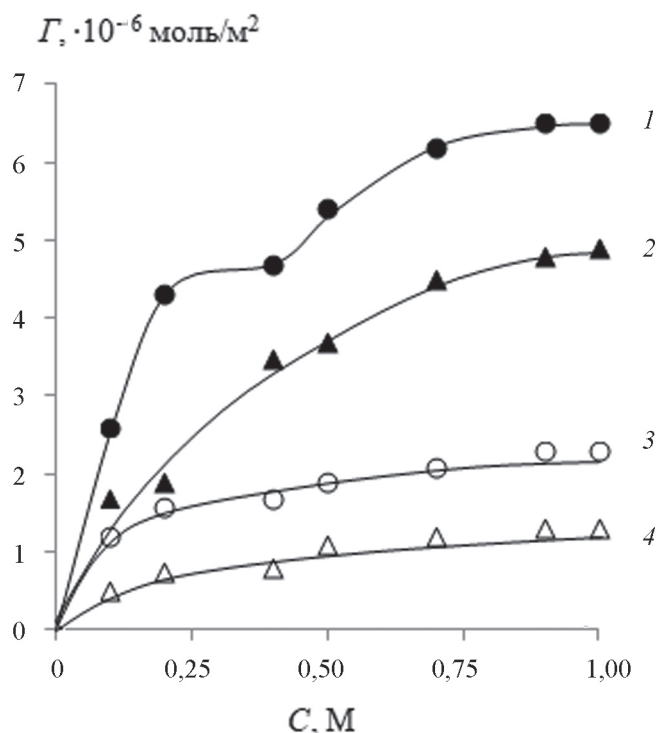
Т а б л и ц а 3

Адсорбция ПДАДМАХ (Γ , г/см²) на поверхности полистирола и краевые углы θ_a воды (град.) на модифицированной поверхности

Концентрация раствора, С, %	$-\Delta f$, Гц	$\Gamma \times 10^6$	θ_a	$-\Delta f$, Гц	$\Gamma \times 10^6$	θ_a	X, %
	До промывания			После промывания			
0,1	149	2,6	80	69	1,2	80	37
0,2	244	4,3	70	95	1,6	78	52
0,4	265	4,7	65	99	1,7	75	70
0,5	306	5,4	61	110	1,9	72	88
0,7	354	6,2	55	120	2,1	71	92
0,9	370	6,5	55	130	2,3	71	92
1,0	370	6,5	56	130	2,3	70	100

молекулярной массы при адсорбции на незаряженной поверхности в связи с усилением гидрофобных взаимодействий с поверхностью [11]. Большое различие в значениях адсорбции ПА-На и ПДАДМАХ на пленках полистирола до и после промывания в воде свидетельствует об удалении при промывании значительной части модифицирующего слоя ПЭ с поверхности полистирола. При этом на поверхности полистирола остается прочно закрепленный монослой [10, 11], на котором кра-

евые углы воды $\theta_a = 70$ град. (табл. 2, 3). Этот результат согласуется с литературными данными по смачиваемости модифицирующих адсорбционных монослоев белков и с представлениями о том, что адсорбция макромолекул полиэлектролитов из растворов на твердой поверхности происходит в том состоянии, в каком они находятся в растворе [8]. Конформационные изменения при адсорбции на твердой поверхности (разворачивание макромолекулы) имеют место только в случае заряжен-



Изотермы адсорбции полиэлектролитов ПДАДМАХ (1, 3) и ПА-На (2, 4) на поверхности полистирола

ной поверхности [11]. Таким образом, при полном монослойном заполнении поверхности клубками степень модифицирования поверхности полистирола не зависит от природы исследованных ПЭ.

По мере увеличения концентрации ПЭ в растворе возрастает степень заполнения поверхности адсорбционным слоем, о чем свидетельствует уменьшение краевых углов воды θ_a с ростом концентрации ПЭ в модифицирующем слое.

Полному заполнению поверхности монослоем соответствует концентрация $C = 1\%$ обоих ПЭ в растворе, при этом толщина слоя составляет 21 и 9,8 нм для ПДАДМАХ и ПА-На соответственно. Толщина слоя рассчитана с помощью полученных значений адсорбции и справочных значений плотности ПЭ. Известно, что в растворах при концентрации $C > 0,1$ и нейтральных значений рН макромолекулы ПЭ представляют собой клубки, которые и адсорбируются на межфазных границах раздела, т.е. адсорбция макромолекул на твердой поверхности происходит в том состоянии, в каком они находятся в растворе [8]. Однако размеры клубков значительно превышают толщину адсорбционных слоев. Например, методами ПМ и МНПВО показано, что для макромолекул желатины в состоянии клубка гидродинамический радиус $R = 31-45$ нм [8], для полиакрилата натрия по данным вискозиметрии и светорассеяния $R = 43-60$ нм [29] а при адсорбции на твердой поверхности твердой поверхности толщина слоя в 10 раз меньше [8]. Это свидетельствует о боковом сжатии клубков на границе раздела фаз при возрастании степени заполнения межфазного слоя [8].

Сопоставление величин краевых углов воды на исходной и модифицированной поверхностях

полистирола при концентрации ПЭ $C \approx 1\%$ также показывает, что после промывания в воде на поверхности ПС остается прочно закрепленный адсорбционный слой ПЭ, при этом монослойное заполнение поверхности происходит при концентрации ПЭ в растворе $C \approx 1\%$. Эти результаты согласуются с литературными данными, в соответствии с которыми макромолекулы первого слоя полиэлектролита прочно и необратимо адсорбируются на твердой поверхности, не теряя возможности изменять свою конформацию [6]. Связывание макромолекул с полимерными поверхностями происходит за счет гидрофобного взаимодействия и имеет энтропийную природу [30]. Краевые углы воды на полислое $\theta_a \approx 55$ град. принято связывать с его шероховатостью [31]. Такой же результат был получен при смачивании полипропилена при полислоем заполнении его поверхности адсорбционными слоями сывороточного альбумина и желатины при рН 5 [32].

По уравнению (4) была рассчитана поверхностная энергия полистирола до и после модифицирования (табл. 4). Рассчитанное с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей (H_2O и CH_2I_2) значение поверхностной энергии полистирола согласуется с литературными данными [22]. Модифицирование поверхности адсорбционным слоем ПЭ при монослойном заполнении поверхности полимера приводит к увеличению $\sigma_{тр}$ за счет возрастания полярной составляющей поверхностной энергии. Это свидетельствует о том, что наружная часть модифицирующего слоя обогащена полярными группами.

Используя теорию смачивания гетерогенных поверхностей, можно рассчитать соотношение по-

Т а б л и ц а 4

Краевые углы тестовых жидкостей (H_2O и CH_2I_2) и энергетические характеристики полистирола после контакта с водой и растворами ПЭ (24 ч)

Поверхность	Краевые углы θ , град.			Поверхностная энергия $\sigma_{тр}$, мДж/м ²		
	$\theta_a(H_2O)$	$\theta_r(H_2O)$	$\theta, (CH_2I_2)$	$\sigma_{тр}$	$\sigma_{тр}^d$	$\sigma_{тр}^p$
Исходный полистирол	86	84	32	43,6	42,2	1,4
Полистирол, выдержанный в воде	83	80	30	44,2	42,1	2,1
Модифицированный полистирол*	70	65	25	48,2	40,1	8,1
Модифицированный полистирол, выдержанный в воде	65	56	20	50,5	41,2	9,3

* Для ПДАДМАХ и ПА-На значения краевых углов одинаковы.

Значения межфазной энергии поверхность – вода $\sigma_{sw(w)}$

Поверхность	Краевые углы θ , град.			$\sigma_{sw(w)}$, мДж/м ²
	θ_a	θ_{vw}	θ_{ow}	
Немодифицированный полистирол	83	80	145	18,3
Модифицированный полистирол	65	56	135	3,4

лярных и неполярных участков на поверхности модифицирующего слоя ПЭ [2]. Для такой поверхности, состоящей из участков с разной смачиваемостью, равновесный краевой угол θ можно определять с помощью уравнения Ребиндера–Касси–Бакстера (3).

Адсорбционный слой, который полностью экранирует поверхность полистирола, содержит полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группы. Примем, что полярные участки полностью смачиваются водой, т.е. $\theta_1 = 0$ и $\cos\theta_1 = 1$. На неполярных участках, образуемых углеводородными радикалами, краевой угол воды такой же, как на парафине: $\theta_2 = 105$ град. и $\cos\theta_2 = -0,26$. Краевой угол воды на полностью модифицированной поверхности $\theta = 70$ град. и $\cos\theta = 0,34$ (табл. 2). Из уравнения (5) получаем $X = 0,50$, т.е. 50% полярных групп макромолекулярных клубков полиэлектролита находятся в наружной части модифицирующего слоя. После выдерживания модифицированных поверхностей в воде эта величина составляет 54%.

Следует отметить, что выдерживание в воде пленок полистирола в течение 24 ч не оказывает существенного влияния на энергетические характеристики его поверхности (табл. 4), что свидетельствует о малой лабильности макромолекул полистирола при длительном контакте с водой и отсутствии структурной перестройки в приповерхностном слое полимера.

В качестве критерия гемосовместимости материала Е. Рукенштейном было предложено использовать межфазное натяжение гидратированного полимера на границе с водой

$\sigma_{sw(w)} \approx 3$ мДж/м², близкое к межфазному натяжению клетка/плазма [27]. Ранее было показано [33], что модифицирование поверхности полистирола адсорбционными слоями сывороточного альбумина не обеспечивает достаточно низких значений $\sigma_{sw(w)}$, хотя известно, что адсорбция сывороточного альбумина прототирует биосовместимость полимера [34]. Выбор ПЭ в качестве модификаторов поверхности полистирола решает эту проблему: для модифицированной поверхности расчетное значение $\sigma_{sw(w)} = 3,4$ мДж/м² удовлетворяет условию гемосовместимости (табл. 5). Такой материал может быть рекомендован для дальнейших медико-биологических исследований.

Заключение

Полученные результаты демонстрируют эффективность использования полиэлектролитов в качестве модификаторов поверхности полистирола. Установлено прочное закрепление монослоев полиэлектролитов на низкоэнергетической незаряженной поверхности, возможность регулирования смачивания подложки, направленное модифицирование с разной степенью заполнения поверхности модифицирующим слоем. Показано, что при полном монослойном заполнении поверхности степень модифицирования поверхности полистирола не зависит от природы исследованных ПЭ, а модифицирующие монослои обеспечивают значение межфазной энергии полистирол/вода, которое указывает на потенциальную гемосовместимость материала на основе модифицированного полистирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер. П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. Т. 1. М., 1978.
2. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания, М., 1979.
3. Крехова М.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д., Богданова Ю.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. N 6. С. 578.

4. Ulman A. // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. P. 1533 (DOI: 10.1021/cr9502357).
5. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. М., 2003. 589 с.
6. Должикова В.Д., Богданова Ю.Г., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Кудринский А.А. // Журн. физ. химии, 2014. Т. 91. № 3. С. 241 [Dolzhikova V.D., Bogdanova Y. G., Majouga A.G., Beloglazkina E.K., Kudrinsky A.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. N 2. P. 241] (DOI: 10.7668/S004445371702008X).
7. Крехова М.Г., Сумм Б.Д., Должикова В.Д. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. N 4. С. 666 [Krekhova M.G., Summ B.D., Dolzhikova V.D. Coll. J. of USSR. 1989. Vol. 50. N 4. P. 577].
8. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в дисперсных системах, М., 1988.
9. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., Киселева Н.В., Измайлова В.Н. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. N 6. С. 1162.
10. Крупин С.В., Шилоткач Г.Д., Губайдуллин Ф.А., Кривцова Е.С., Барабанов В.П. // Изв. РАЕН. 2008. № 4. С. 44.
11. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М., 2007.
12. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата, 1987.
13. Сергеева И.П., Соболев В.Д., Сафронова Е.А. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 2. С. 224.
14. Porus M., Maroni P., Borkovec M. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 17506 (DOI: 10.1021/la303937g).
15. Bechtold J.O., Arango J.C., Shi A., Singh A., Claridge S.A. // ACS Applied Nano Materials. 2021. Vol. 4. N 7. P. 7037 (DOI: 10.1021/acsnm.1c01063).
16. Бутаков А.А., Костин А.Ю., Шатунова Е.Н. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т. 6. № 2. С. 65 [Butakov A.A., Kostin A.Yu., Shatunova E.N. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2011. Vol. 5. N 7. P. 1155] (DOI: 10.1134/S1990793111070116).
17. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2226 [Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Summ B.D. // Chem. Bull. 2003. T. 52. N 11. P. 2352] (DOI: 10.1023/B:RUCB.0000012355.12717.86).
18. Genzer J., Efimenko K. // Biofouling. 2006. Vol. 22. N 5. P. 339 (DOI: 10.1080/08927010600980223).
19. Sauerbrey G. // Z. Physik. 1959. Vol. 155. 206 (DOI:10.1007/BF01337937).
20. Fowkes F.M. // J. Colloid Interface Sci. 1968. Vol. 28. P. 493 (DOI: 10.1016/0021-9797(68)90082-9).
21. Vojtechovska J., Kvitek L. // Acta Univ. Palacky. Olomouc. Chemica 44. 2005. P. 25.
22. Carre A. // J. Adhesion Sci. Technol. 2007. Vol. 21. P. 961 (DOI: 10.1163/156856107781393875).
23. Dolzhikova V.D., Bogdanova Yu.G. // J. Colloid and Polymer Sci. 2019. Vol. 297. N 3. P. 469 (DOI: 10.1007/s00396-018-4446-0).
24. Wang H., Chen S., Li L., Jiang S. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 2633 (DOI: 10.1021/la046810w).
25. Neradovich D., Soga O., Van Nostrum C.F., Hennik W.E. // Biomaterials. 2004. Vol. 42. P. 2409 (DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.024).
26. Ruckenstein E., Gourisnkar S.V. // J. Coll. Int. Sci. 1985. Vol. 107. N 2. P. 488 (DOI: 10.1016/0021-9797(85)90201-2).
27. Ruckenstein. E., Gourisfnkar. S.V. // Biomaterials. 1986. Vol. 7. N 6. P. 403 (DOI: 10.1016/0142-9612(86)90028-1).
28. Ruckenstein E., Lee S.H. // J. Coll. Int. Sci. 1987. Vol. 120. N. 1. P. 153 (DOI: 10.1016/0021-9797(87)90334-1).
29. Радченко О.С., Озерин А.С., Кротикова О.А. // Изв. ВолгГТУ. 2015. Т. 164. № 7. С. 121.
30. Soderquist M.E., Walton A.G. // J. Coll. Int. Sci. 1980. Vol. 75. N 2. P. 386 (DOI: 10.1016/0021-9797(80)90463-4).
31. Сумм Б.Д., Машнина Н.В., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 580.
32. Малиновская Л.М., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1983. Т. 24. № 6. С. 392.
33. Ямпольская Г.П., Должикова В.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 33 [Yampolskaya G.P., Dolzhikova V.D. // Moscow Univ. Chem. Bul. 2007. Vol. 62. N 1. P. 27. 31.10.3103/S0027131407010075].
34. Xu Z.K., Qu N.F.Q., Wan L.S., Wu J., Yao K. // Biomaterials. 2005. Vol. 26. N 6. P. 589 (DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.03.008).

Информация об авторах

Должикова Валентина Дмитриевна – вед. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (valentinadolzh@mail.ru);

Богданова Юлия Геннадиевна – ст. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (yulibogd@yandex.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 18.12.22;

Одобрена после рецензирования 12.02.2023;

принята к публикации 14. 02.2023.