

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КРАЕВЫХ УГЛОВ В ОПТИМИЗАЦИИ ВЫБОРА ПОЛИМЕРОВ ПРИ СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

© Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: yulibogd@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июня 2024 г.

После доработки 15 августа 2024 г.

Принята к публикации 5 сентября 2024 г.

Продемонстрированы возможности метода измерения краевых углов для оптимизации выбора полимеров при создании мембран для транспорта газов, гемосовместимых материалов, полимерных композиционных материалов. В качестве параметров, используемых при выборе полимеров, выступают энергетические характеристики поверхностей полимерных пленок на различных границах раздела фаз. Показано, что величина дисперсионной составляющей поверхностной энергии плотных полимерных мембран может выступать в качестве индикатора их газопроницаемости. Представлена методика, которая на основании величин межфазной энергии твердое/полимер/модельная жидкость (вода, октан) позволяет оценить адгезионные свойства полимера в условиях лабильности функциональных групп его макромолекул в поверхностном слое при формировании композиционного материала. Продемонстрирован подход к выбору потенциально гемосовместимых полимерных материалов на основании величин их межфазной энергии полимер/вода.

Ключевые слова: смачивание; поверхностная энергия; мембраны; газопроницаемость; гемосовместимость; работа адгезии; прочность композиционных материалов

DOI: 10.31857/S0044461824040078; EDN: VYHZAG

Введение

Полимеры широко используются в самых разных практических приложениях — в биомедицине и тканевой инженерии, при совмещении компонентов композиционных материалов, при изготовлении мембран для разделения жидкостей и газов и др. На практике выбор полимерных материалов для решения конкретных задач осуществляется, как правило, эмпирическим путем, однако биосовместимость, а также транспортные, адгезионные, трибологические свойства таких материалов во многом определяются состоянием и структурой поверхностного слоя полимера. Именно поэтому определение поверхностных

характеристик полимерных материалов на различных межфазных границах может быть ориентиром для прогноза их использования при решении конкретных задач (см., например, [1–3]).

Удельная свободная поверхностная энергия γ_{sv} является одной из фундаментальных характеристик твердой поверхности, которая в значительной мере определяет пути практического использования материалов, в том числе полимерных. Поверхностная энергия большинства полимеров варьируется в интервале $\sim(20\text{--}50)$ мДж·м⁻² [4]. Анализ широкого спектра экспериментальных данных показывает, что величина γ_{sv} определяется в основном химической природой функциональных групп и плотностью их упаковки

в поверхностном слое. Фторированные поверхности обладают низкой поверхностной энергией 18–20 мДж·м⁻². При замещении фторированных групп на СН₂- и СН₃-группы γ_{SV} возрастает до ~30 мДж·м⁻². Наличие ароматических фрагментов в макромолекуле приводит к увеличению γ_{SV} до ~(33–42) мДж·м⁻², а для полиамидов и полиимидов поверхностная энергия достаточно высока ~(40–47) мДж·м⁻² [5]. Таким образом, массив накопленных к настоящему времени результатов и возможности современного полимерного дизайна позволяют осуществлять направленный синтез полимеров с заданной величиной удельной свободной поверхностной энергии γ_{SV} , которая может быть определена на основании измерений краевых углов θ на поверхности полимеров [6–8].

Измерение краевых углов давно применяется в физико-химических исследованиях для характеристики ряда свойств поверхностей твердых тел [1]. Прежде всего это связано с чрезвычайной чувствительностью краевых углов к состоянию твердой поверхности (наличию шероховатости, гетерогенности и химической неоднородности, плотности упаковки молекул твердой фазы в поверхностном слое, локальных деформаций вблизи линии смачивания, наличия загрязнений и т. п.). За последние 40 лет накоплен большой экспериментальный материал по смачиванию твердых тел различной природы разными жидкостями, значительное развитие получила молекулярная теория смачивания, которая позволяет анализировать экспериментальные данные по смачиванию поверхностей твердых тел и в первую очередь — низкоэнергетических поверхностей, для которых величина $\gamma_{SV} \leq 60$ мДж·м⁻² (полимеров, пленок органических веществ, монослоев органических молекул, самоорганизующихся на твердых носителях, и т. д.) [7, 9]. Поэтому метод смачивания широко используется при изучении поверхностных свойств твердых тел наряду с современными физико-химическими методами исследования поверхности [10–14].

Предложено множество подходов и концепций для развития методов определения удельной свободной поверхностной энергии твердого тела γ_{SV} с использованием экспериментальных значений краевых углов, однако не все методические и теоретические вопросы (в частности, принцип выбора тестовых жидкостей, способ расчета поверхностной энергии, учет влияния тонкой смачивающей пленки перед фронтом капли на результаты измерений) решены полностью и до сих пор остаются дискуссионными [13–17]. В настоящее время нет универсальной теоретической модели, описывающей все случаи поведения капли жидкости на твердой поверхности. Тем не менее, используя

различные приближения, можно с высокой степенью достоверности определить величину удельной свободной поверхностной энергии твердого тела. Наиболее полно разработаны методы определения поверхностной энергии полимерных материалов, поверхности которых по принятой классификации относятся к низкоэнергетическим [1, 5]. На практике наиболее часто применяется расчет величины γ_{SV} по уравнениям молекулярной теории смачивания в рамках подхода Оуэнса–Венда–Кабли на основании экспериментальных значений краевых углов двух или нескольких тестовых жидкостей и подхода Ван Осса, Чодери и Гуда, в котором используются значения краевых углов трех тестовых жидкостей [14–16]. Метод Оуэнса–Венда–Кабли позволяет определить дисперсионную γ_{SV}^d и полярную γ_{SV}^p составляющие поверхностной энергии $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$, а метод Ван Осса, Чодери и Гуда — γ_{SV}^d , а также кислотную γ_{SV}^+ и основную γ_{SV}^- компоненты γ_{SV}^p , величины которых отражают соответственно электроноакцепторные и электронодонорные свойства поверхности: $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^+ + \gamma_{SV}^-$. Следует учитывать, что значения кислотной и основной компонент тестовых жидкостей, входящие в уравнения Ван Осса, Чодери и Гуда, достаточно сильно различаются у разных авторов, что ставит под сомнение достоверность определяемых величин γ_{SV}^+ и γ_{SV}^- [17].

Часто полимерные материалы выполняют свои функции в условиях длительного контакта с жидкими средами, например, первапорационные, микро- и ультрафильтрационные мембраны, сепараторы в электрохимических источниках тока, тканеинженерные материалы и импланты. В таких условиях важным фактором является механическая стабильность материала, которая в соответствии с представлениями о самопроизвольном диспергировании определяется величиной межфазной энергии полимер/жидкость γ_{SL} . Измерение краевых углов является единственным методом, который позволяет рассчитать величину γ_{SL} . Однако при длительном контакте полимера с жидкостью необходимо учитывать возможную переориентацию лабильных групп полимера в сторону жидкости, что может привести к более низким значениям γ_{SL} по сравнению с расчетными. Для таких случаев существуют специальные подходы к измерению краевых углов и расчету γ_{SL} [18].

Цель работы — продемонстрировать возможность использования метода измерений краевых углов для определения энергетических характеристик поверхностей полимеров и материалов на их основе с целью оптимизации выбора полимеров при решении задач практического материаловедения.

Транспортные свойства сплошных полимерных мембран

В последние несколько десятилетий интенсивно развиваются методы синтеза высокопроницаемых аморфных стеклообразных полимеров, которые считаются перспективными при создании сплошных мембран для транспорта и разделения жидкостей и газов, несмотря на их неравновесное состояние и проблему старения [19]. Специфика таких мембран заключается в их микрогетерогенности, обусловленной неоднородной плотностью упаковки полимерных цепей, которая создает высокую долю неравновесного (неотрелаксированного) свободного объема (FFV) в полимере: например, для политриметилсилилпропина $FFV = 0.33$ [20, 21]. Нанопористая (микропористая по классификации ЮПАК) структура пленок высокопроницаемых полимеров с размерами пор 0.4–0.5 нм формируется самопроизвольно при их формировании из растворов.

Газотранспортные свойства сплошных мембран на основе высокопроницаемых полимеров зависят как от свойств газов, так и от свойств полимеров и описываются моделью растворения–диффузии, в соответствии с которой газ сорбируется на поверхности мембраны, диффундирует через нее под действием градиента химического потенциала и затем десорбируется.* Одним из важных факторов, влияющих на газопроницаемость P , является свободный объем [19, 22, 23], через элементы которого, согласно комбинированной теоретической модели, осуществляется диффузия молекул газа; при этом

$$P = A \exp(-B/FFV), \quad (1)$$

где A и B — постоянные [23].

Корреляция газопроницаемости пленок стеклообразных полимеров с размерами элементов свободного объема, которые были определены методом аннигиляции позитронов, установлена на большом массиве данных: чем больше величина FFV , тем выше газопроницаемость P и микропористость полимера [20].

Методы определения величины FFV в полимерах можно разделить на две группы: экспериментальные и теоретические [20, 22]. Как правило, все методы

определения величины FFV достаточно трудоемки и сложны, поэтому разработка экспрессных методов оценки газотранспортных свойств полимерных мембран является актуальной задачей. Таким экспресс-методом может быть расчет величины γ_{SV} по уравнениям молекулярной теории смачивания (с учетом вклада дисперсионной γ_{dSV}^d и полярной γ_{pSV}^p составляющих) с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей [14, 24].

Современные теоретические подходы к описанию поверхностных сил и поверхностных явлений устанавливают взаимосвязь между интенсивностью межмолекулярных взаимодействий в объеме конденсированной фазы и величиной γ_{SV} , определяющей нескомпенсированность этих взаимодействий на поверхности [1]. Если рассмотреть взаимодействия между структурными единицами полимерной пленки (полимерными клубками) с позиций межмолекулярных взаимодействий в низкомолекулярных веществах и учесть взаимосвязь доли свободного объема с плотностью полимера ρ :

$$FFV = 1 - 1.3\rho V_w, \quad (2)$$

где V_w — ван-дер-ваальсов объем мономерного звена макромолекулы [25], то прослеживается связь между FFV и γ_{dSV}^d , величина которой обусловлена дальнедействующими дисперсионными силами. Чем больше свободный объем, тем больше расстояние между центрами масс полимерных клубков, тем слабее дисперсионные взаимодействия между ними и соответственно меньше величина γ_{dSV}^d . Таким образом, γ_{dSV}^d может выступать в качестве параметра прогноза доли свободного объема и связанной с ней величины газопроницаемости сплошных полимерных мембран.

Анализ литературных данных показывает, что исследования влияния структуры газоразделительных мембран на основе стеклообразных полимеров на энергетические характеристики их поверхностей практически отсутствуют, хотя подходы к синтезу высокопроницаемых полимеров и варьированию доли свободного объема в них используют введение объемных боковых заместителей, способствующих самопроизвольному формированию нанопористой структуры полимерных пленок. В работах [26, 27] методом смачивания была определена величина γ_{SV} для политриметилсилилпропина с учетом вклада дисперсионных и недисперсионных составляющих и отмечено изменение этой величины под воздействием разряда постоянного тока [26] или при замещении

* Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. Ю. П. Ямпольского, А. Ю. Алентьева под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. М.: Мир, 1999. С. 307–326 [Mulder M. Basic principles of membrane science and technology. Norwell, MA: Kluwer Acad. Publ., 1991].

функциональной группы малого объема в макромолекуле на более объемный заместитель [27]. Однако величины доли свободного объема и газопроницаемости исследуемых мембран определены не были, поэтому влияние указанных воздействий на величину свободного объема осталось неясным.

Взаимосвязь величин P , FFV и γ_{SV}^d была экспериментально установлена в выполненных нами исследованиях по измерению краевых углов на поверхности мембран на основе аморфных стеклообразных полимеров с известными значениями FFV и P — политриметилсиллилпропина, полиметилпентена, полинорборненена, тефлонов-AF (Du Pont) [24]. Расчет величин γ_{SV} , γ_{SV}^d и γ_{SV}^p был проведен в рамках подхода Оуэнса–Венда–Кабли [6, 7, 15]:

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

с использованием двух тестовых жидкостей с известными значениями γ_{LV} , γ_{LV}^d и γ_{SV}^p .

Существенно, что исследования удалось провести на одних и тех же синтетических образцах полимеров с соблюдением методик приготовления пленок на их основе, которые были использованы для экспериментов по определению газопроницаемости. Получены линейные зависимости $\gamma_{SV}^d = f(1/FFV)$ и $\ln P = f(\gamma_{SV}^d)$, которые согласуются как с результатами теоретического рассмотрения массопереноса газов через мембраны [20], так и с представлениями о взаимосвязи плотности полимеров с величиной γ_{SV}^d [28].

Позже в работе [12] подобная корреляция P и γ_{SV}^d была установлена и для полимеров, содержащих в структуре цепи полярные группы (полисульфон, триацетат целлюлозы, поливиниловый спирт).

Таким образом, дисперсионная составляющая поверхностной энергии полимерных мембран может быть параметром прогноза их газопроницаемости, а измерение краевых углов является методом экспрессного определения этого параметра.

Биосовместимость полимерных материалов (на примере гемосовместимости)

Биосовместимость материала — это возможность его функционирования при длительном контакте с биологической средой (живым организмом) без отрицательных последствий как для живого организма, так и самого материала. Биосовместимые материалы, предназначенные для работы в контакте с кровью, принято относить к гемосовместимым [29]. Такие материалы применяются в оперативной медицине для изготовления имплантов и скаффолдов (матриков), а

также при производстве катетеров, стентов, шовных нитей, мембран для гемодиализа, инструментов для оперативной хирургии и других медицинских вспомогательных приспособлений. Гемосовместимые материалы не должны провоцировать тромбообразование, оказывать отрицательное воздействие на форменные элементы и ферментную систему крови (что подразумевает биохимическую инертность), а также не провоцировать инфекционные воспалительные процессы и сохранять свои функциональные свойства, что особенно важно при контакте с кровью в течение длительного времени [29].

Спектр веществ для изготовления гемосовместимых материалов очень широк и включает как углеводородные и фторуглеродные гидрофобные полимеры (тефлон, полиэтилен, полипропилен), так и полимеры, содержащие лабильные полярные группы (производные сшитого полидиметилсилоксана, полисульфона, полиакриламида, целлюлозы, сегментированные полиуретаны, поликапролактоны и др.) [29]. Гидрофобные материалы, контактирующие с кровью, содержащей антикоагулянты, представляются более предпочтительными для медиков из-за своей химической инертности. Гидрофобные материалы (например, изотропный пиролитический углерод) используются и при изготовлении сердечных клапанов, чтобы избежать лишней нагрузки на миокард и не создавать помехи для нормального кровотока. В то же время граница раздела кровь/гидрофобный материал характеризуется достаточно большой величиной межфазной энергии, которая определяет адсорбцию и адгезию компонентов крови к поверхности материала. Эти процессы могут привести к нежелательным последствиям, в первую очередь — к тромбозу; эта проблема особенно актуальна при низких скоростях кровотока.

Развитие современных синтетических подходов к созданию новых потенциально гемосовместимых полимеров, возможностей создания новых материалов и методов тканевой инженерии актуализирует проблему разработки экспрессных физико-химических тестов, позволяющих оптимизировать выбор полимеров для решения конкретной биомедицинской задачи. Для этой цели метод смачивания является очень удобным, с учетом того что контакт крови с материалом начинается именно с его поверхности.

Были проведены многочисленные исследования, направленные на разработку критериального фильтра для оценки гемосовместимости полимерных материалов с использованием экспериментальных значений краевых углов жидкостей на их поверхности, энергетических характеристик поверхностей поли-

меров, рассчитанных по данным метода смачивания, и данных об адсорбции белков плазмы и адгезии форменных элементов крови [29, 30]. Эти исследования касались в основном прогнозирования одного из аспектов гемосовместимости — тромборезистентности материалов, регулирование которой представляет кардинальную проблему полимеров биомедицинского назначения.

В качестве характеристики гемосовместимых материалов было предложено использовать краевые углы натекания воды (θ_a). Проведение корреляции между величиной краевого угла и гемосовместимостью материала позволило установить, что если $\theta_a \approx 60^\circ$, то в первом приближении материал проявляет тромборезистентность. В связи с этим широкое распространение получили разные способы гидрофилизации исходно гидрофобных поверхностей полимеров [30]. Однако предложенный критерий и эмпирические корреляции не могли объяснить поведение некоторых групп биоматериалов и не охватывали всего разнообразия полимеров, проходивших тестирование на биосовместимость [29].

Среди методов оценки гемосовместимости полимеров можно отметить определение гидрофильно-липофильного баланса поверхности, критического поверхностного натяжения γ_c , измерение краевых углов воды, гистерезиса краевых углов, исследование и сопоставление дисперсионных γ_{dSV}^d и полярных компонент γ_{pSV}^p свободной поверхностной энергии γ_{SV} . Предложенные критерии, вытекающие из указанных исследований, были недостаточно четкими, выполнялись лишь для определенных групп полимеров и никогда не удовлетворяли всему множеству полимерных материалов, проходивших тестирование на гемосовместимость [29, 30].

Было установлено, что поверхность гемосовместимых полимеров умеренно адсорбирует из плазмы крови сывороточный альбумин, слабо адсорбирует другие плазменные белки и не обнаруживает адгезии клеточных компонентов крови. При этом альбумин способствует тромборезистентности при условии сохранения нативной конформации макромолекул [29, 30].

В отношении адсорбции белков и адгезии клеток крови можно выделить две стратегии создания тромборезистентных полимерных материалов. Согласно одной из них, материал должен иметь такую величину межфазной энергии на границе с водой, которая приведет к избирательной адсорбции сывороточного альбумина, слой последнего способствует тромборезистентности, не провоцируя адгезию тромбоцитов. При таких условиях материал может быть в доста-

точной степени гидрофобен. Другая концепция предусматривает термодинамический запрет адсорбции любого белка на поверхности материала, что подразумевает гидрофильность материала и низкую величину межфазной энергии границы полимер/вода [29]. Однако в исследованиях, проведенных в рамках этих концепций, не была учтена возможная лабильность поверхностных групп материала при длительном контакте с кровью.

Эту трудность удалось преодолеть группе американских исследователей под руководством E. Ruckenstein [31]. В основу исследований были положены следующие представления:

- поведение полимера в биологической среде определяет величина равновесной межфазной энергии в модельной системе (полимер/вода) γ_{SW} , а не свободная поверхностная энергия γ_{SV} ;

- величина γ_{SW} (полимер/вода, полимер/раствор белка или полимер/кровь) должна быть близка к межфазному натяжению клетка/вода или клетка/плазма крови и, по разным оценкам, составляет доли или единицы мДж·м⁻²;

- величина γ_{SW} полимер/вода зависит от времени контакта поверхности полимера с водой (иногда начальные и конечные величины отличаются более чем в 2 раза). Это связано с тем, что полярность поверхности полимера заметно увеличивается в результате перестройки поверхностного слоя из-за гибкости полимерных цепей и проникновения воды в приповерхностный слой полимера. Поэтому вначале необходимо выдержать полимер длительное время в воде (уравновесить с водой, чтобы произошла перестройка поверхностных групп в приповерхностном слое) и затем определять равновесное значение межфазной энергии гидратированного полимера $\gamma_{SW(W)}$;

- полимер не должен обнаруживать заметного изменения реологических и прочностных свойств при взаимодействии с водой и компонентами крови. При значительном снижении $\gamma_{SW(W)}$ поверхность полимера повреждается вследствие самопроизвольного диспергирования.

В качестве критериального значения авторами предложена достаточно условная величина $\gamma_{SW(W)} \approx 1-3$ мДж·м⁻², которая соответствует межфазному натяжению на границе клетка/плазма. На практике все из тестируемых полимеров с хорошей гемосовместимостью имели значение $\gamma_{SW(W)}$, близкое к этой величине [31].

В основе развиваемых теоретических представлений лежат следующие положения:

- общая поверхностная энергия твердого тела (S) и поверхностное натяжение жидкости (L) на границе

с воздухом (V) могут быть представлены как сумма дисперсионных и полярных компонент:

$$\gamma_{SV} = \gamma^{d}_{SV} + \gamma^{p}_{SV}, \gamma_{LV} = \gamma^{d}_{LV} + \gamma^{p}_{LV}; \quad (4)$$

— работа адгезии жидкости к поверхности материала, равная $W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$, также определяется суммой дисперсионных и полярных компонент: $W_{SL} = W^{d}_{SL} + W^{p}_{SL}$;

— W^{d}_{SL} и W^{p}_{SL} могут быть выражены как среднегеометрические величины:

$$W^{d}_{SL} = (\gamma^{d}_{SV}\gamma^{d}_{LV})^{1/2}, W^{p}_{SL} = (\gamma^{p}_{SV}\gamma^{p}_{LV})^{1/2}. \quad (5)$$

В соответствии с концепцией E. Ruckenstein, компоненты свободной поверхностной энергии материалов (в особенности γ^{d}_{SV}) в неполярном окружении не зависят от природы неполярной фазы (т. е. одинаковы для всех углеводородов и для воздуха). Полярные компоненты могут изменяться при длительном контакте полимера с полярной фазой. Для характеристики поверхности твердого тела существенное значение приобретают две равновесные величины: поверхностная энергия полимера в полярном окружении (γ_{SW}) и поверхностная энергия полимера в неполярном окружении, например, в октане (γ_{SO}), при этом величина $\gamma_{SO} \approx \gamma_{SV}$.

Для определения величины $\gamma_{SW(W)}$ поверхности полимера, приведенной в равновесие с водой, и последующего расчета значений дисперсионной и недисперсионной составляющих этой величины разработана методика на основании измерений краевых углов натекания, оттекания и избирательного смачивания [31].

Расчет проводят по уравнению

$$\gamma_{SW(W)} = [(\gamma^{p}_W)^{1/2} - (\gamma^{p}_{SW})_{1/2} + (\gamma^{d}_W)^{1/2} - (\gamma^{d}_{SW})_{1/2}]^2, \quad (6)$$

где γ^{p}_W и γ^{d}_W — полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения воды соответственно, γ^{p}_{SW} и γ^{d}_{SW} — полярная и дисперсионная составляющие межфазного натяжения на границе твердая поверхность/вода.

Определение двух последних величин проводят по краевым углам оттекания воды — при подведении пузырька воздуха (θ_{VW}) и избирательного смачивания (θ_{OW}) — при подведении капли октана к поверхности образца, предварительно выдержанного в воде в течение 24 ч. Расчет проводят по уравнениям

$$\gamma^{p}_{SW} = (-\gamma_{OW} \cdot \cos\theta_{OW} + \gamma_W - \gamma_O)^2 / 4\gamma^{p}_W, \quad (7)$$

$$\gamma^{d}_{SW} = (\gamma_{OW} \cdot \cos\theta_{OW} - \gamma_W \cdot \cos\theta_{VW} + \gamma_O)^2 / 4\gamma_O, \quad (8)$$

где γ_W , γ_O и γ_{OW} — поверхностное натяжение воды, октана и межфазное натяжение вода/октан соответственно [31].

Таким образом, по предложенной методике определяют величину $\gamma_{SW(W)}$ тестируемых на гемосовместимость полимеров. В случае, если эта величина находится в диапазоне $\gamma_{SW(W)} = 1-3$ мДж·м⁻², полимер рекомендуют для дальнейших медико-биологических исследований. Однако для полимерных материалов, используемых в медицинской практике, $\gamma_{SW(W)}$ может иметь и более широкий интервал значений. Например, для силиконового эластомера $\gamma_{SW(W)} = 5.8$ мДж·м⁻², полиуретанов $\gamma_{SW(W)} = 0.1-1.1$ мДж·м⁻², силиконизированного стекла $\gamma_{SW(W)} = 0.1-3.5$ мДж·м⁻² [18, 30, 31]. Значения величины $\gamma_{SW(W)} < 1$ мДж·м⁻² не исключают использование полимера в качестве гемосовместимого материала при условии, что не происходит заметного понижения его прочности при длительном контакте с биологической средой [30].

Нами были определены энергетические характеристики поверхностей новых полимеров класса полиолефинкетон — строго чередующихся сополимеров монооксида углерода с пропиленом, этиленом и пропиленом или бутеном-1 соответственно и показана потенциальная их гемосовместимость. При этом было установлено, что на поверхности более гидрофобного сополимера монооксида углерода с пропиленом, для которого $\gamma_{SW(W)} = 14.5$ мДж·м⁻², необратимо адсорбируется монослой альбумина, характеризующийся значением межфазной энергии полимер/вода, удовлетворяющим критерию E. Ruckenstein, а на поверхностях сополимеров монооксида углерода с пропиленом и бутеном-1 с изначально низкими значениями $\gamma_{SW(W)} = 3.6-3.9$ мДж·м⁻² наблюдается обратимая адсорбция белков плазмы крови [32].

Изложенные подходы и критерии оценки гемосовместимости позволяют выбрать полимерные материалы в соответствии с критериальными фильтрами для дальнейших медико-биологических исследований. Тем не менее в некоторых случаях этот выбор сделать достаточно сложно. Так, неоднозначными оказались результаты тестирования новых высокопроницаемых стеклообразных полимеров, перспективных для создания на их основе мембран для экстракорпоральной мембранной оксигенации крови, с использованием как традиционных физико-химических методов и подходов, так и биомедицинских методов определения гемосовместимости, основанных на анализе изменений форменных элементов крови здоровых

доноров в результате адгезии на поверхности полимера [33]. Несмотря на то что были определены полимеры, перспективные для создания диффузионных мембран оксигенаторов (триметилсилилзамещенный политрициклононен, полигексафторпропилен и частично-кристаллический полифениленоксид), однозначные корреляции между результатами физико-химических исследований и биомедицинских тестов для некоторых полимеров получены не были. Возможной причиной этого является повышенная сорбция низкомолекулярных компонентов крови на поверхности высокопроницаемых полимеров, в результате которой полимер теряет тромборезистентность и становится непригодным к применению в качестве диффузионного покрытия.

Модифицирование поверхности импланта, изначально плохо совместимого с кровью, адсорбционными слоями различных веществ может быть одним из способов создания тромборезистентного материала. Например, заметный тромболический эффект может быть достигнут при использовании в качестве модификаторов веществ, сходных по химической структуре с антикоагулянтами — гепарином [3]. Перспективными модификаторами являются и другие биологически активные вещества — фосфолипиды, полисахариды, олигопептиды, а также вещества, содержащие полиэтиленоксидные фрагменты: полиэтиленгликоли, плуроники, оксиэтилированные неионогенные ПАВ, которые не только гидрофилизуют поверхность и снижают межфазное натяжение на границе полимер/среда, но и препятствуют контакту белковых молекул с модифицированной поверхностью [29]. Однако с модифицированием связана проблема закрепления адсорбционных слоев на поверхности. Эта проблема может быть решена при использовании смесей плуроников, оксиэтилированных неионогенных ПАВ и олигосахаридов с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами (ПАВ) за счет синергических эффектов при адсорбции компонентов смесей на твердой поверхности. Нами были разработаны приемы модифицирования полистирола с целью улучшения его тромборезистентности смешанными адсорбционными слоями классических катионных ПАВ (хлориды цетилтриметиламмония, цетилпиридиния), обладающих антибактериальными свойствами, с карбоксиметилхитином [34], а также смешанными адсорбционными слоями Твин-80 и сывороточного альбумина [30]. Устойчивость модифицирующих слоев при малых величинах межфазной энергии гра-

ницы модифицированный полистирол/вода была доказана методами смачивания, пьезоэлектрического микровзвешивания и радиоактивных индикаторов. Также было показано, что тромборезистентность полистирола, например, может быть повышена путем модифицирования его поверхности полиэлектролитами [35].

Метод смачивания оказался востребован при решении проблемы создания тканеинженерных сосудистых протезов малого диаметра, решение которой очень актуально для современной медицины в связи с тромбозом при их имплантации из-за малой скорости кровотока [36]. Основой таких протезов является искусственный матрикс — каркас, выполненный из биodeградируемых полимеров, на котором закрепляются аутологичные клетки, из которых формируется новая ткань. Имплант должен иметь строение, схожее с организацией тканей нативных сосудов, не препятствовать проходимости и полноценной миграции клеток пациента из кровотока для успешного формирования новой сосудистой ткани, которое возможно при условии хорошей клеточной адгезии. В свою очередь хорошая адгезия клеток реализуется на гидрофильных (полярных) поверхностях: чем больше γ^{PSV} , тем лучше адгезия клеток. Выбор материала и способа изготовления таких матриксов с определенными механическими характеристиками, благоприятных для миграции аутологичных клеток и адаптивного роста новой сосудистой ткани *in situ*, представляет отдельную научную проблему. Однако помимо этого существует комплексная задача антимикробной защиты матриксов и придания атромбогенных свойств их внутренней поверхности. Для этих целей было проведено химическое модифицирование внутренней поверхности матриксов — нетканых материалов из смеси поликапролактона и полигидроксibuтирата/валерата слоем поливинилпирролидона, на поверхность этого слоя путем адсорбционного модифицирования поверхности наносили катионное ПАВ и антикоагулянт в различных соотношениях.

Было показано, что такой способ модифицирования позволяет получить материалы, характеризующиеся достаточно высокими значениями γ^{PSV} и величиной межфазной энергии материал/вода $\gamma_{SW(W)}$, удовлетворяющей критерию гемосовместимости. Однако ни γ^{PSV} , ни $\gamma_{SW(W)}$ оказалось невозможным использовать в качестве параметров прогноза клеточной адгезии, поскольку они были очень близки для всех исследованных образцов, в том числе и для тех, на которых адгезия клеток сильно различалась.

Адгезионные свойства полимеров

Адгезия полимеров к твердым субстратам является ключевым фактором в обеспечении прочности полимерных композиционных материалов, в которых полимеры являются связующими или аппретами. Если прочность композита определяется прочностью границы раздела полимерное связующее/наполнитель, то процесс формирования адгезионного соединения можно рассматривать в рамках молекулярной теории адгезии [37], и в этом случае метод смачивания является весьма информативным при оптимизации выбора полимеров в качестве связующих или аппретов при совмещении компонентов композиционных материалов, а также при модифицировании полимерных связующих.

Работу адгезии связующего (W_a , мДж·м⁻²) можно рассчитать, непосредственно измеряя краевой угол капли связующего θ на поверхности наполнителя, по уравнению Юнга–Дюпре:

$$W_a = \gamma_{1(LV)}(1 + \cos\theta), \quad (9)$$

где $\gamma_{1(LV)}$ — поверхностное натяжение связующего.

Препятствием для такого способа расчета может быть высокая вязкость связующего и изменение его реологических характеристик, например, в результате отверждения. Расчет W_a можно провести по уравнениям молекулярной теории смачивания

$$W_a = 2[(\gamma^d_{(LV)}\gamma^d_{(SV)})^{1/2} + [(\gamma^p_{(LV)}\gamma^p_{(SV)})^{1/2}]. \quad (10)$$

Для этого нужно знать полярные (p) и дисперсионные (d) компоненты поверхностного натяжения связующего ($\gamma_{(LV)}$) и удельную свободную поверхностную энергию волокна ($\gamma_{(SV)}$) [38].

Для определения состава связующего, обладающего высоким значением W_a к наполнителю, применяется метод Бергера, разработанный для металл-полимерных систем. Параметром прогноза в данном случае является параметр кислотности (D), величина которого отражает донорно-акцепторные взаимодействия (ab) на поверхности связующего и наполнителя:

$$D = 2[(\gamma^{ab}_{SV/L1} + \gamma^{ab}_{SV/L2})^{1/2} - (\gamma^{ab}_{SV/L3} + \gamma^{ab}_{SV/L4})^{1/2}], \quad (11)$$

где $\gamma^{ab}_{SV/L}$ — межфазная энергия поверхности раздела наполнитель или связующее/тестовая жидкость, которые рассчитывают по уравнению Юнга–Дюпре или по уравнению молекулярной теории смачивания в рамках подхода Ван Осса, Чодери и Гуда [1, 16];

индексы L1, L2 и L3, L4 относятся к тестовым жидкостям — кислотам (1, 2) и основаниям (3, 4) Льюиса.

В рамках всех перечисленных подходов требуется знать поверхностное натяжение полимерного связующего, которое может изменяться в процессе отверждения, удельную свободную поверхностную энергию наполнителя, а также их дисперсионную и полярную (или кислотно-основную) составляющие. Эти величины не всегда можно определить корректно, кроме того, ни один из этих подходов не учитывает возможную лабильность поверхностных групп связующего при наличии пластификаторов и термообработке.

Нами был предложен подход к оценке адгезионных свойств полимерных связующих на основании определения работы адгезии связующего к жидкостям, моделирующим полярный (вода) и неполярный (октан) твердый субстраты. В качестве параметров прогноза в рамках данного подхода используются величины работы адгезии полимера к полярной фазе:

$$W_{pp} = \gamma_{SV} + \gamma_W - \gamma_{S(W)W}, \quad (12)$$

к неполярной фазе:

$$W_{dd} = \gamma_{SV} + \gamma_O - \gamma_{SO} \quad (13)$$

и при совмещении полярной и неполярной фаз:

$$W_{dp} = \gamma_{SV} + \gamma_O - \gamma_{S(O)W}. \quad (14)$$

При этом величины γ_{SV} полимерного связующего определяются двухжидкостным методом, а величины $\gamma_{S(W)W}$, γ_{SO} и $\gamma_{S(O)W}$ — по методике, предложенной Е. Ruckenstein [18, 31]. Расчет γ_{SO} и $\gamma_{S(O)W}$ проводят по уравнениям

$$\gamma_{SO} = \gamma^d_{SO} + \gamma^p_{SO} + \gamma_O - 2(\gamma^d_{SO}\gamma_O)^{1/2}, \quad (15)$$

$$\gamma^p_{SO} = (\gamma_{OW} \cdot \cos\theta_{WO} + \gamma_{SW} - \gamma_O)^2 / (4\gamma^p_W), \quad (16)$$

где θ_{WO} — краевой угол воды на поверхности полимера, погруженного на 24 ч в октан,

$$\gamma_{S(O)W} = \gamma^p_{SW} + [(\gamma^d_{SO})^{1/2} - (\gamma^d_{SW})^{1/2}]. \quad (17)$$

Прогноз прочности композиционных материалов на основании сопоставления величин работы адгезии в соответствующих модельных системах был подтвержден при сопоставлении результатов прочностных испытаний микропластиков на основе углеродных, стеклянных и базальтовых волокон и

эпоксисиловолачной смолы ЭНФБ (ТУ 1-596-36–82), модифицированной полиамидокислотой лак ПИ-ЛК (ТУ 6-05-211-1392–85) [38], однослойных стеклопластиков с полиэтиленовой и полиамидной матрицей, в которых в качестве аппретов стеклоткани были использованы полиолефинкетоны [32], композиционных материалов, в которых в качестве наполнителя были использованы стальная и графитовая фольга с различными полимерными связующими [39].

Известно, что предыстория полимерных пленок оказывает значительное влияние на их характеристики. Разработанный нами подход был применен для изучения влияния качества растворителя на адгезионные свойства пленок сополимеров на основе стирола и н-бутилакрилата [40]. Нами был предложен методологический подход к изучению влияния природы растворителя на адгезионные свойства пленок бинарных сополимеров с различной микроструктурой цепи, основанный на комплексном анализе величин термодинамической работы адгезии в модельных системах полимер/жидкость (W_{dd} и W_{pp}), результатов механических испытаний и квантово-химических расчетов взаимодействия фрагментов макромолекул с молекулами растворителей, из которых сформированы пленки, и с молекулами модельных жидкостей. Комплексный подход позволил предсказать в модельных системах адгезионную прочность соединений пленок сополимеров, сформированных из различных растворителей, с полярными и неполярными твердыми субстратами, подтвердить прогнозы прочностными тестами и объяснить переориентацию фрагментов макромолекул при контакте с модельной жидкостью.

Заключение

Развитие методов полимерного дизайна, появление большого числа новых полимеров для создания на их основе композиционных, биосовместимых и мембранных материалов требуют развития экспрессных методик, позволяющих оптимизировать выбор полимера для решения конкретных задач. В данной работе продемонстрированы новые возможности метода смачивания и новые подходы, позволяющие осуществить этот выбор.

Проведенные исследования поверхностных свойств полимерных материалов показывают, что поверхностная энергия полимера γ_s на различных границах раздела фаз является критерием для прогноза их использования во многих практических приложениях. Для мембранных технологий таким

параметром является дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии полимера γ_{dsv} . При прогнозировании гемосовместимости и адгезионных свойств можно использовать значения межфазной энергии на границе полимер/полярная среда и полимер/неполярная среда. Экспресс-методом определения указанных величин является измерение краевых углов в условиях натекания, оттекания и избирательного смачивания.

Таким образом, метод измерения краевых углов является удобным, простым в экспериментальном аспекте и доступным при выборе полимерных материалов для решения конкретных технологических задач. Измерение краевых углов представляет собой экспрессный и высокочувствительный метод определения различных свойств поверхности твердых тел, в частности, позволяет достоверно определить физико-химические параметры поверхности, на основании которых возможно прогнозирование использования полимеров в различных технологиях.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Должикова Валентина Дмитриевна, к.х.н., в.н.с. кафедры коллоидной химии МГУ им. М. В. Ломоносова

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5460-7452>

Богданова Юлия Геннадиевна, к.х.н., с.н.с. кафедры коллоидной химии МГУ им. М. В. Ломоносова
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-4354-4799>

Список литературы

- [1] *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И. Г. Абидора под ред. З. М. Зорина и В. М. Муллера. М.: Мир, 1979. С. 268–286 [Adamson A. W. Physical chemistry of surfaces. NY: Wiley, 1976].
- [2] *Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638 [Boinovich L. B., Emelyanenko A. M.

- Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>].
- [3] *Измайлова В. Н., Ямпольская Г. П., Сумм Б. Д.* Поверхностные явления дисперсных системах. М.: Химия, 1988. С. 196–199.
- [4] *Zisman W. A.* Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution // *Adv. Chem. Ser.* Washington. Am. Chem. Soc. 1964. N 43. P. 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>
- [5] *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 93–99.
- [6] *Vojtechovska J., Kvitek L.* Surface energy — effects of physical and chemical surface properties // *Acta Univ. Palacky. Olomouc. Chemica* 44. 2005. P. 25–49.
- [7] *Kloubek J.* Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids // *Adv. Colloid Int. Sci.* 1992. V. 38. P. 99–142. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80044-X](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80044-X)
- [8] *Kwok D. Y., Neumann A. W.* Contact angle measurement and contact angle interpretation // *Adv. Colloid Int. Sci.* 1999. V. 81. P. 176–249. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(98)00087-6)
- [9] *Genser J., Efimenko K.* Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review // *Biofouling*. 2006. V. 22. N 5. P. 339–360. <https://doi.org/10.1080/08927010600980223>
- [10] *Waldner C., Hirn U.* Modeling liquid penetration into porous materials based on substrate and liquid surface energies // *J. Colloid Int. Sci.* 2023. V. 640. P. 445–455. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.116>
- [11] *Dolzhikova V. D., Bogdanova Yu. G.* A new technique for elucidation of the surfactants effect on the water uptake by Nafion membranes // *J. Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. N 3. P. 469–473. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4446-0>
- [12] *Sazanova T. S., Otvagina K. V., Kryachkov S. S., Zarubin D. M., Fukina D. G., Vorotyntsev A. V., Vorotyntsev I. V.* Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in terms of surface free energy // *Langmuir*. 1920. V. 36. P. 12911–12921. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02140>
- [13] *Carre A.* Polar interactions at liquid/polymer interfaces // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. V. 21. N 10. P. 961–981. <https://doi.org/10.1163/156856107781393875>
- [14] *Kung C. H., Sow P. K., Zahiri B., Mérida W.* Assessment and interpretation of surface wettability based on sessile droplet contact angle measurement: Challenges and opportunities // *Adv. Mater.* 2019. V. 6. N 18. P. 1900839. <https://doi.org/10.1002/admi.201900839>
- [15] *Sharma P. K., Hanumantha Rao K.* Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry // *Adv. Colloid Int. Sci.* 2002. V. 98. P. 341–363. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(02)00004-0)
- [16] *Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J.* Monopolar surfaces // *Adv. Colloid Int. Sci.* 1987. V. 28. P. 35–64. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(87\)80008-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80008-8)
- [17] *Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Carpio R.* On the interpretation of contact angle hysteresis // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. N 10. P. 1367–1404. <https://doi.org/10.1163/156856102320252859>
- [18] *Ruckenstein E., Lee S. H.* Estimation of the equilibrium surface free energy components of restructuring solid surfaces // *J. Colloid Int. Sci.* 1987. V. 120. N 1. P. 153–161. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90334-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90334-1)
- [19] *Алентьев А. Ю., Рыжих В. Е., Сырцова Д. А., Белов Н. А.* Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранного газоразделения // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 6. С. 1–22 [*Alentiev A. Yu., Ryzhikh V. E., Syrtsova D. A., Belov N. A.* Polymer materials for solving actual problems of membrane gas // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. N 6. RCR5083. <https://doi.org/10.59761/RCR5083>].
- [20] *Рыжих В. Е., Алентьев А. Ю., Ямпольский Ю. П.* Связь газотранспортных параметров аморфных стеклообразных полимеров с их свободным объемом по данным метода аннигиляции позитронов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2013. Т. 55. № 4. С. 403–411 [*Ryzhikh V. E., Alent'ev A. Y., Yampol'skii Y. P.* Relation of gas-transport parameters of amorphous glassy polymers to their free volume: Positron annihilation study // *Polym. Sci. Ser. A*. 2013. V. 55. N 4. P. 244–252. <https://doi.org/10.1134/s0965545x13040068>].
- [21] *Волков А. В., Волков В. В., Хотимский В. С.* Мембраны на основе поли-1-триметилсиллил-1-пропина для разделения жидкостей // *Высокомолекуляр. соединения*. 2009. Т. 51. № 11. С. 2113–2128 [*Volkov A. V., Volkov V. V., Khotimskii V. S.* Membranes based on poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] for liquid-liquid separation // *Polym. Sci. Ser. A*. 2009. V. 51. N 11–12. P. 1367–1382. <https://doi.org/10.1134/s0965545x09110212>].
- [22] *Ямпольский Ю. П.* Методы изучения свободного объема в полимерах // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 1. С. 66–87 [*Yampol'skii Y. P.* Methods for investigation of the free volume in polymers // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. N 1. P. 59–78. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n01ABEH003629>].
- [23] *Park J. Y., Paul D. R.* Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution

- method // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 125. P. 23–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00061-0)
- [24] Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Связь энергетических характеристик поверхностей полимерных мембран с их транспортными свойствами // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 8. С. 1154–1165 [Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D. Relationship between energy characteristics of surface of polymeric membranes and their transport properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 8. P. 1311–1321. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080098>].
- [25] *Materials science of membranes for gas and vapor separation* / Eds Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 16.
- [26] Костина Ю. В., Гильман А. Б., Волков В. В., Пискарев М. С., Легков С. А., Литвинова Е. Г., Бондаренко Г. Н. Воздействие разряда проточного тока на свойства поверхности мембраны из поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а // *Химия высоких энергий*. Т. 43. № 6. С. 566–568 [Kostina Y. V., Gil'man A. B., Volkov A. V., Piskarev M. S., Legkov S. A., Litvinova E. G., Bondarenko G. N. The effect of direct-current discharge treatment on the surface properties of a poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) membrane // *High Energy Chem.* 2009. V. 43. N 6. P. 509–511. <https://doi.org/10.1134/s0018143909060162>].
- [27] Полевая В. Г., Бондаренко Г. Н., Шандрюк Г. А., Должикова В. Д., Хотимский В. С. Синтез и свойства бромированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 4. С. 1067–1071 [Polevaya V. G., Bondarenko G. N., Shandryuk G. A., Khotimsky V. S., Dolzhikova V. D. Synthesis and properties of brominated poly(1-trimethylsilyl-1-propine) // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. N 4. P. 1067–1071. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1414-z>].
- [28] Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 100–102 [Van Krevelen D. V. Properties of polymers correlations with chemical structure. EPC: Amsterdam, 1972].
- [29] *Биосовместимые материалы* / Под ред. В. И. Севостьянова, М. П. Кирпичникова. М.: Мед. инф. агентство, 2011. С. 77–121.
- [30] Ямпольская Г. П., Должикова В. Д. Модифицирование поверхности полистирола комплексом бычий сывороточный альбумин–Твин-80 и прогнозирование биосовместимости // *Вестн. МГУ. 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 // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2007. V. 62. N 1. P. 27–31. <https://doi.org/10.3103/s0027131407010075>].
- [31] Ruckenstein E., Gourisfnkar S. V. Preparation and characterization of thin film surface coatings for biological environments // *Biomaterials*. 1986. V. 7. N 6. P. 403–422. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(86\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(86)90028-1)
- [32] Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Мажуга А. Г. Адгезионные характеристики полиолефинкетон в модельных системах полимер–жидкость // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2010. № 7. С. 2–7 [Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Mazhuga A. G. Polyolefin ketones adhesive characteristics in model systems polymer–liquid // *Polym. Sci. Ser. D*. 2011. V. 4. N 1. P. 8–12. <https://doi.org/10.1134/s1995421211010023>].
- [33] Алентьев А. Ю., Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Белов Н. А., Никифоров Р. Ю., Алентьев Д. А., Карпов Г. О., Бермешев М. В., Боровкова Н. В., Евсеев А. К., Макаров М. С., Горончаровская И. В., Сторожева М. В., Журавель С. В. Оценка гемосовместимости полимерных мембранных материалов для оксигенации крови // *Мембраны и мембран. технологии*. 2020. Т. 10. № 6. С. 393–408 [Alentiev A. Y., Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Belov N. A., Nikiforov R. Y., Alentiev D. A., Karpov G. O., Bermeshev M. V., Borovkova N. V., Evseev A. K., Makarov M. S., Goroncharovskaya I. V., Storozheva M. V., Zhuravel S. V. The evaluation of the hemocompatibility of polymer membrane materials for blood oxygenation // *Membranes and Membr. Techn.* 2020. V. 2. N 6. P. 368–382. <https://doi.org/10.1134/s2517751620060025>].
- [34] Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Бабак В. Г., Вихорева Г. А. Смачивающее и модифицирующее действие карбоксиметилхитина в присутствии хлорида тетрадецилтриметиламмония // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2004. Т. 45. № 6. С. 366–369 [Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Babak V. G., Vikhoreva G. A. Wetting and modifying action of carboxymethylchitin in the presence of tetradecyltrimethylammonium chloride // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2004. V. 59. N 6. P. 8–12].
- [35] Должикова В. Д., Богданова Ю. Г. Влияние адсорбционных слоев полиэлектролитов на смачивание и модифицирование поверхности полистирола // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2023. Т. 64. № 6. С. 549–558 [Dolzhikova V. D., Bogdanova Yu. G. Influence of adsorption layers of polyelectrolytes on the wetting and modification of the polystyrene surface // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2023. V. 78. P. 331–337. <https://doi.org/10.3103/S0027131423060044>].
- [36] Богданова Ю. Г., Антонова Л. В., Силников В. Н., Ханова М. Ю., Сенюкова Е. А., Барбараш Л. С. Impact of modification on the energy characteristics of surfaces and matrix properties of the new effective

- polymer vascular implants // *Key Eng. Mater.* 2021. V. 899. P. 342–354. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.342>
- [37] Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. С. 15–45.
- [38] Карзов И. М., Алентьев А. Ю., Богданова Ю. Г., Костина Ю. В., Шапагин А. В. Связь энергетических характеристик межфазных границ волокно–связующее с прочностью полимерных композитов // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2010. Т. 51. № 6. С. 462–469 [Karzov I. M., Alent'ev A. Y., Bogdanova Y. G., Kostina J. V., Shapagin A. V. Characteristics of the fiber-binder interface on polymer composite strength // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2010. V. 65. N 6. P. 384–391. <https://doi.org/10.3103/S0027131410060106>].
- [39] Karzov I. M., Bogdanova Y. G., Filimonov S. V., Shornikova O. N., Malakho A. P. Graphite laminated materials strength properties and energy characteristics of polymer binders // *Eurasian Chem. Tech. J.* 2016. V. 18. N 4. P. 311–316. <https://doi.org/10.18321/ectj474>
- [40] Богданова Ю. Г., Шапагин А. В., Костина Ю. В., Щербина А. А., Должикова В. Д., Черникова Е. В., Плуталова А. В. Влияние природы растворителя на адгезионные свойства пленок бинарных сополимеров стирола и н-бутилакрилата, сформированных поливом на твердые субстраты // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 2. С. 133–139 [Bogdanova Y. G., Shapagin A. V., Kostina Y. V., Shcherbina A. A., Dolzhikova V. D., Chernikova E. V., Plutalova A. V. The effect of solvent nature on the adhesive properties of binary styrene–n-butyl acrylate copolymer films formed by casting on solid substrates // *Colloid J.* 2020. V. 82. N 2. P. 93–99. <https://doi.org/10.1134/s1061933x20020027>].
-