

ВОДНЫЕ СУБМИКРОННЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КАК СМАЧИВАТЕЛИ И УСИЛИТЕЛИ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИСТЬЕВ КАРТОФЕЛЯ

© 2023 г. Н. М. Задымова^{1,*}, Ю. Д. Александров^{1,2}, Н. О. Калинина^{2,3},
М. Э. Тальянский², З. Н. Скворцова^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва, 119991 Россия

² Институт биоорганической химии имени академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова
Российской академии наук, Москва, 117997 Россия

³ Институт физико-химической биологии имени А. Н. Белозерского Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nzadymova@gmail.com

Поступило в редакцию 5 сентября 2023 г.

После доработки 9 октября 2023 г.

Принято к печати 10 октября 2023 г.

Для водных растворов и субмикронных дисперсий неионогенных ПАВ (Tween 85, Brij L4 и Silwet L-77) получены кинетические тензиометрические зависимости и изотермы смачивания листьев картофеля сорта Прайм. Разработана методика определения скорости впитывания исследуемых жидкостей в листья картофеля. Скорость проникновения в лист увеличивается с ростом концентрации ПАВ. Возрастание проницаемости и эффективности смачивания наблюдается для следующего ряда: Tween 85 < Brij L4 < Silwet L-77. Полученные данные позволяют оценить перспективы применения исследованных водных дисперсий ПАВ в качестве платформ доставки целевых компонентов в листья растений картофеля для ингибирования размножения патогенов.

Ключевые слова: дисперсия ПАВ в воде, поверхностное натяжение, смачивание, растекание, усиление проницаемости, листья картофеля

DOI: 10.31857/S0044460X2311015X, **EDN:** PCXXBM

Картофель занимает четвертое место среди продовольственных культур в мире, однако относится к числу растений, наиболее поражаемых болезнями [1]. Инновационные методы защиты растений от различных патогенов [2, 3] требуют учета особенностей строения листа растения, что обеспечивается введением в композиции поверхностно-активных веществ (ПАВ), улучшающих смачивание и проницаемость [4, 5]. В связи с этим поиск перспективных таргетных ПАВ-адъювантов, несомненно, актуален с научной и практической точек зрения.

Эффективность проникновения вглубь листа наносимых на растения агрохимических препара-

тов регулируется целым рядом факторов, включающим как состав кутикулы и морфологию поверхности листа, так и химический состав жидкости, наносимой на поверхность. Все эти факторы определяют адгезию жидкости к листу, степень ее удерживания на поверхности и таким образом влияют на способность проникновения компонентов раствора через кутикулу [6–10]. Верхний эпикуткулярный слой представляет собой сложную смесь алифатических соединений (нормальных алканов, алкиловых эфиров, спиртов, жирных кислот, кетонов, альдегидов и т. п.). Обычно он разделен на две части: нижнюю, состоящую из слоя аморфного воска, и верхнюю, – из восковых кристалличе-

Таблица 1. Значения краевых углов смачивания (θ) листьев картофеля жидкостями с различным поверхностным натяжением (σ) при 22°C

Жидкость	θ , град	σ , мН/м
Этиленгликоль	74±1	46.1±0.2
Диметилсульфоксид	68±1	43.2±0.2
Пропиленкарбонат	64±1	41.5±0.2
Диоксан	48±1	35.1±0.2
Гексадекан	20±1	27.6±0.2

ских образований размерами порядка 1 мкм, что делает поверхность шероховатой. Гидрофобный восковой слой является барьером для проникновения водных сред, которые в большинстве случаев плохо смачивают поверхность листа. Как инструмент изучения смачиваемости листьев используют измерение контактных углов в точке на линии трехфазного контакта жидкость–газ–твердая поверхность [11]. Одним из важных факторов, определяющим удерживание жидкости на поверхности эпикуткулярного слоя листьев является его микрошероховатость [12]. На практике для повышения смачиваемости листьев и, как следствие, для повышения степени удерживания агрохимических препаратов на водной основе в процессе опрыскивания и проникновения в объем листа широко применяют ПАВ.

Для определения эффективности проникновения целевых компонентов в лист широко используются флуоресцентные и радиоактивные метки, а также катионы металлов, определяемые аналитическими методами [13–17]. Соответствующие методы позволяют оценить количество проникших в лист компонентов, а также их локализацию в объеме листа. Так, в работе [14] было показано, что проникновение в листья ячменя молекул пестицидов из водных растворов в значительной степени зависит от их липофильности, которая обеспечивает адсорбцию и внедрение в восковой эпикуткулярный слой. Исследование [15] позволило установить, что проникновение водных растворов мочевины, содержащей изотоп углерода, или растворов соли железа(III) в листья наблюдается исключительно в присутствии ПАВ. В настоящее время практически отсутствуют методы изучения кинетики проникновения жидкости в лист, что не-

обходимо для подбора эффективных усилителей проницаемости на основе ПАВ. Проникновение в листья водных растворов солей магния, изученное в работе [16], было достаточно эффективно только в том случае, если поверхность листьев была гидрофильна. Вместе с тем, следует иметь в виду, что использование флуоресцентных меток или гидратированных ионов металлов, обладающих значительно большим объемом, чем молекулы воды, может привести к искажению полученных результатов [17].

Потенциал немицеллообразующих неионогенных полиоксиэтилированных ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом в диапазоне от 9 до 11 в качестве базисных компонентов агрохимических препаратов, способных служить смачивателями и усилителями проницаемости листьев растений, практически не изучен.

В задачи данной работы входило исследование свойств водных растворов и дисперсий ряда немицеллообразующих неионогенных ПАВ, определяющих способность смачивать листья картофеля и обеспечивать их проницаемость, что является необходимым условием эффективного действия препаратов различного назначения на водной основе в агрохимической практике.

Растворимость исследованных ПАВ в воде была определена (с точностью до ±2%) методом прецизионной турбидиметрии [18], для Tween 85, Brij L4 и Silwet L-77 она соответственно составила 0.010, 0.055 и 0.110 мМ. В области концентраций, превышающих растворимость, исследованные ПАВ легко диспергируются в водной среде с образованием стабильных дисперсий. Поскольку эти ПАВ при комнатной температуре представляют собой маслянистые жидкости, их дисперсии, по сути, являются эмульсиями (масло–вода), в которых ПАВ одновременно является и дисперсной фазой и стабилизатором [19, 20]. По данным дисперсионного анализа для Tween 85, Brij L4 и Silwet L-77 средние значения диаметров капель (с точностью ±3 нм) и индекс полидисперсности (IPD) соответственно составляют 401 нм (IPD = 0.291), 430 нм (IPD = 0.342) и 444 нм (IPD = 0.266).

Для оценки критического значения поверхностного натяжения (σ_{cr}), при котором жидкость начинает растекаться по поверхности листьев кар-

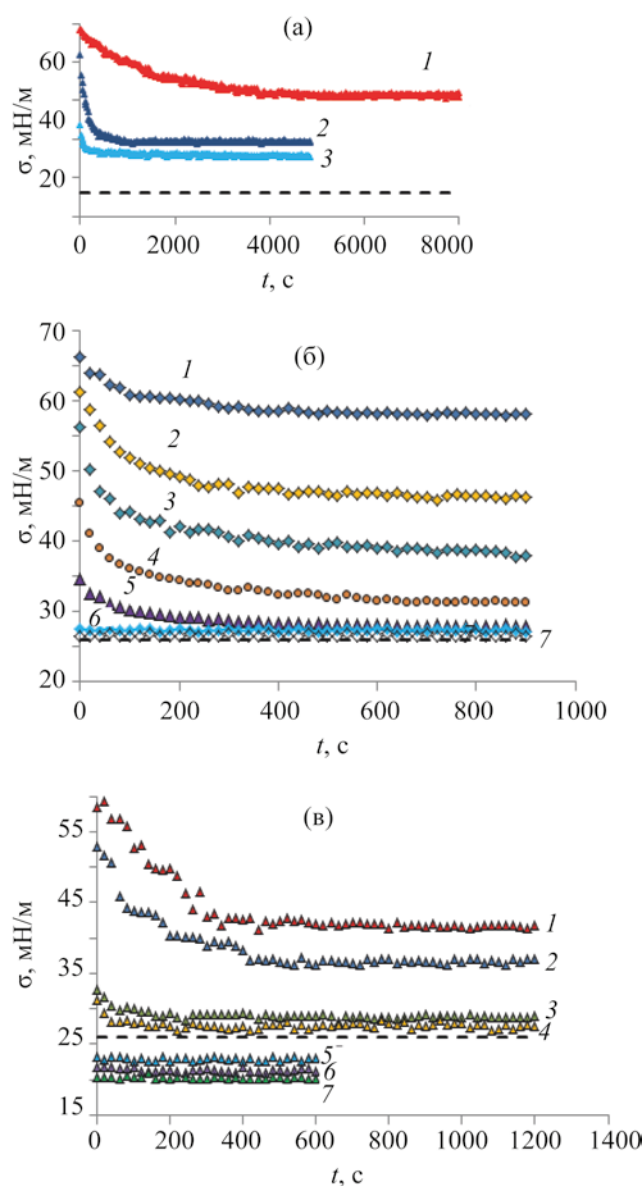


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения от времени для водных растворов и дисперсий ПАВ различных концентраций: Tween 85 (а: 1 – 0.007, 2 – **0.266**, 3 – **0.550** мМ.), Brij L4 (б: 1 – 0.011, 2 – 0.025, 3 – 0.028, 4 – 0.055, 5 – **0.110**, 6 – **2.790**, 7 – **13.812** мМ.), Silwet L-77 (в: 1 – 0.014, 2 – 0.017, 3 – 0.033, 4 – 0.060, 5 – **0.113**, 6 – **0.133**, 7 – **0.307** мМ.). Для дисперсий ПАВ концентрация выделена полужирным шрифтом. Пунктир соответствует σ_{cr} для листьев картофеля.

тофеля, были измерены краевые углы смачивания (θ) листьев жидкостями с различным поверхностным натяжением (табл. 1). Данные таблицы соответствуют линейной зависимости $\cos\theta = -0.036\sigma +$

1.936, при экстраполяции которой к $\cos\theta \rightarrow 1$ (что соответствует $\theta \rightarrow 0$) определено $\sigma_{cr} = 26.0 \pm 0.4$ мН/м.

Растекание водного раствора ПАВ или его дисперсии по поверхности листьев картофеля будет наблюдаться при условии, что динамическое поверхностное натяжение жидкости меньше 26 мН/м. Растекание жидкости по твердой поверхности происходит при условии [21]:

$$\sigma_{SG} > \sigma_{SL} + \sigma_{LG}, \quad (1)$$

где σ_{SG} и σ_{SL} – удельная межфазная энергия на границах раздела твердая поверхность–газ и твердая поверхность–жидкость соответственно; σ_{LG} – поверхностное натяжение жидкости. Поскольку σ_{cr} соответствует значению поверхностного натяжения жидкости, при котором начинается растекание, то условие (1) для листьев картофеля может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{SG}^I > \sigma_{SL}^I + 26, \quad (2)$$

где $\sigma_{SG}^I = \text{const}$ для исследуемых листьев картофеля.

Из неравенства (2) следует, что чем меньше межфазная энергия на поверхности листа с водным раствором или дисперсией ПАВ (σ_{SL}^I), тем выше вероятность растекания.

Для растворов и дисперсий ПАВ различных концентраций были получены кинетические зависимости поверхностного натяжения на границе с воздухом (рис. 1а–в). Обнаружено, что время (t_{eq}), необходимое для установления неизменных (равновесных) значений σ , уменьшается с ростом концентрации ПАВ (табл. 2). Из табл. 2 следует, что в порядке уменьшения значений t_{eq} исследованные ПАВ можно расположить в ряд: Tween

Таблица 2. Значения времени (t_{eq}), за которое для водных растворов и дисперсий ПАВ достигаются равновесные значения поверхностного натяжения

ПАВ	t_{eq}	
	для растворов	для дисперсий
Tween 85	90–20 мин	13–10 мин
Brij L4	10–6 мин	5 мин–несколько секунд
Silwet L-77	10–3 мин	несколько секунд

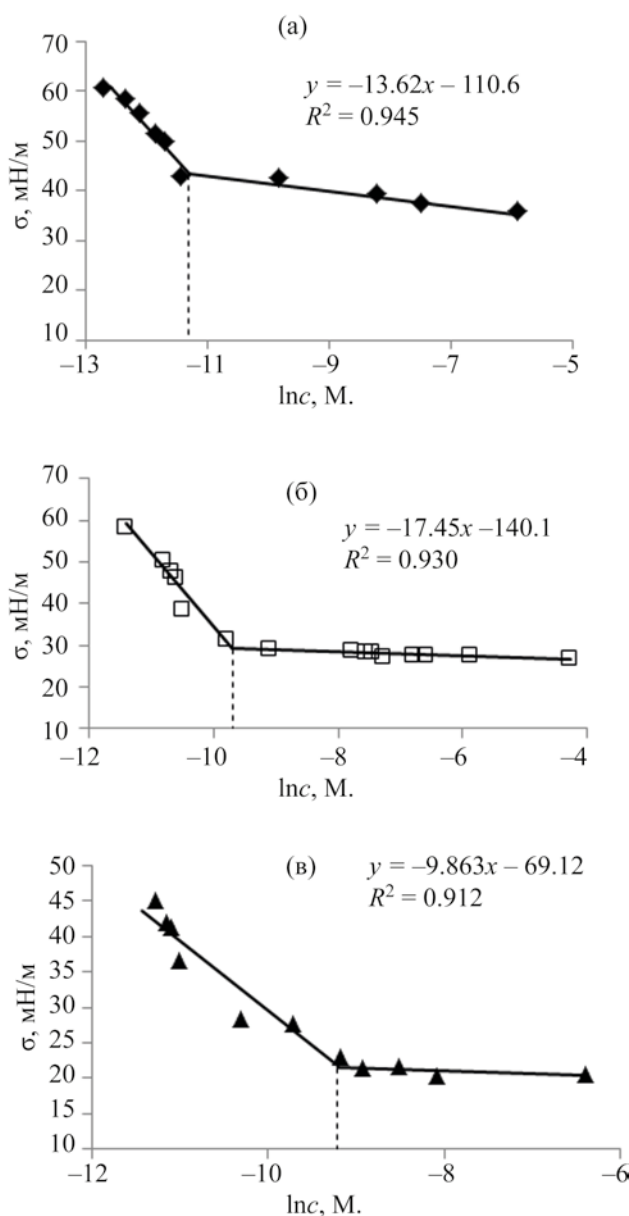


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения для водных растворов и дисперсий Tween 85 (а), Brij L4 (б) и Silwet L-77 (в) при 22°C.

85 > Brij L4 > Silwet L-77. Оказалось, что чем меньше растворимость ПАВ в воде, тем больше времени необходимо для достижения равновесных значений σ . При этом для дисперсий Brij L4 и Silwet L-77 адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно ($t_{\text{eq}} \sim$ несколько секунд), что, несомненно, важно для эффективного действия в качестве смачивателей.

Из рис. 1а следует, что для Tween 85 значения поверхностного натяжения заметно превышают $\sigma_{\text{сг}}$ (пунктир), что исключает возможность растекания водных растворов и дисперсий данного ПАВ по поверхности листьев картофеля. Для водных дисперсий Brij L4 (рис. 1б) практически мгновенно достигаются значения σ , лишь незначительно ($\sim$ на 1 мН/м) превышающие $\sigma_{\text{сг}}$, что позволяет оценивать дисперсии Brij L4 как эффективные смачиватели листьев картофеля, по свойствам приближающиеся к растекателям. Для водных дисперсий Silwet L-77 практически мгновенно достигаются значения поверхностного натяжения, заметно меньшие $\sigma_{\text{сг}}$ (рис. 1в), что позволяет прогнозировать растекание по поверхности листьев картофеля. Данный прогноз подтверждается применением Silwet L-77 при агротехнической обработке листьев растений, поскольку его водные дисперсии являются эффективными смачивателями гидрофобных поверхностей и легко по ним растекаются [22, 23].

Можно ожидать, что для любой гидрофобной твердой поверхности сопоставление кинетических тензиометрических данных со значением $\sigma_{\text{сг}}$ позволит прогнозировать способность водных растворов и дисперсий ПАВ к растеканию по данной поверхности.

На основе кинетических зависимостей поверхностного натяжения для исследованных ПАВ получены равновесные изотермы $\sigma(\text{lnc})$, представленные на рис. 2. Изломы на изотермах, после которых наблюдаются практически неизменные значения σ , соответствуют растворимости ПАВ в воде. Полученные значения растворимости с точностью до $\pm 10\%$ совпадают с данными турбидиметрии. Для каждого ПАВ первый участок изотермы $\sigma(\text{lnc})$ хорошо описывается линейным уравнением (рис. 2), что позволяет рассчитать значение производной $d\sigma/d\text{lnc}$. Согласно уравнению Гиббса (3), постоянство производной означает, что адсорбция ПАВ на границе раздела раствор–воздух достигла своего предельного значения (Γ_{max}) и сформирован предельно заполненный монослой молекул ПАВ. Для растворов Tween 85, Brij L4 и Silwet L-77 значения Γ_{max} составили 5.5×10^{-6} , 7.1×10^{-6} и 4.0×10^{-6} моль/м² соответственно, а площадь поперечного сечения молекул ПАВ [$s_0 = 1/(\Gamma_{\text{max}} \cdot N_A)$, где N_A – число Авогадро] оказалась равной 0.30, 0.23 и 0.41 нм² соответственно.

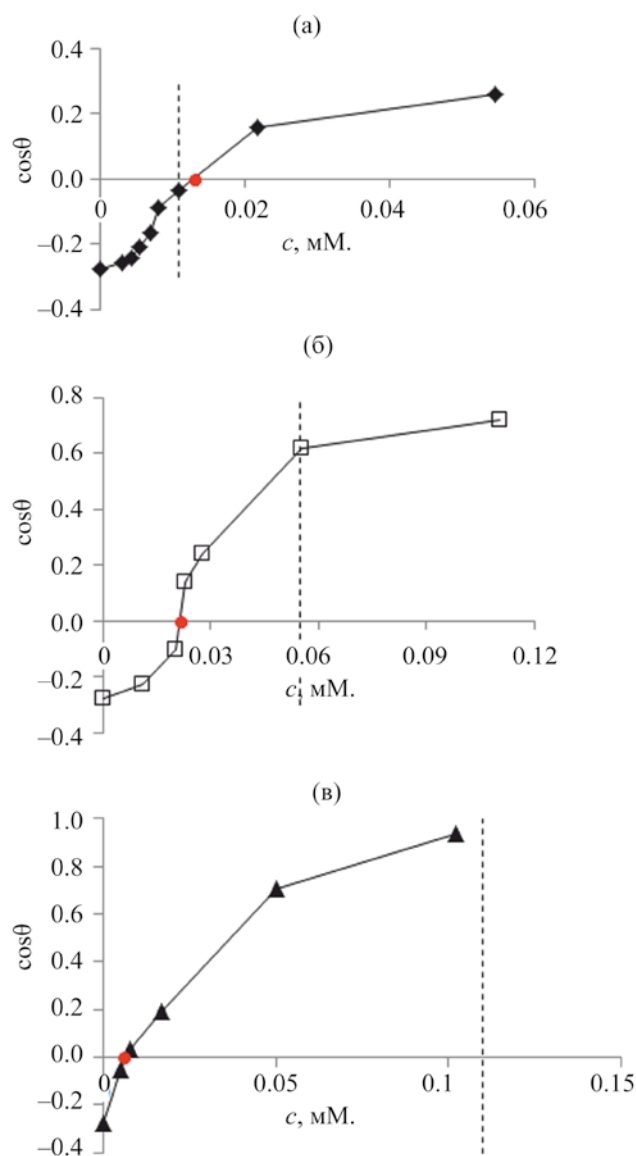


Рис. 3. Изотермы смачивания листьев картофеля водными растворами и дисперсиями Tween 85 (а) и Brj L4 (б), а также растворами Silwet L-77 (в) при 22°C. Растворимость ПАВ в воде обозначена пунктирной линией, а точка инверсии смачивания – символом •.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c}, \quad (3)$$

где Γ – адсорбция ПАВ, R – газовая постоянная, T – температура, К.

Экспериментальные изотермы смачивания листьев картофеля водными растворами и дисперсиями исследованных ПАВ приведены на рис. 3 и 4.

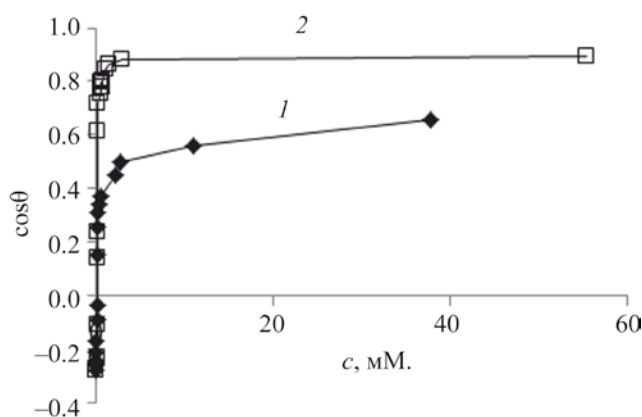


Рис. 4. Изотермы смачивания листьев картофеля водными растворами и дисперсиями Tween 85 (1) и Brj L4 (2) для широкой области концентраций при 22°C.

Учитывая морфологию поверхности листа, данные анализировали на основе уравнения Юнга для шероховатой поверхности, известного как уравнение Венцеля [21]:

$$\cos\theta = r(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})/\sigma_{LG}, \quad (4)$$

где r – коэффициент шероховатости, который всегда больше 1.

Очевидно, что σ_{SG}^1 имеет определенное неизменное значение для данного сорта картофеля. Исходная поверхность листьев является гидрофобной и не смачивается водой ($\theta > 90^\circ$ и $\cos\theta < 0$). Переход от несмачивания водой (гидрофобность) к смачиванию (гидрофильность) соответствует инверсии смачивания ($\theta = 90^\circ$ и $\cos\theta = 0$). Из уравнения (4) следует, что гидрофилизация поверхности листьев (при которой $\theta < 90^\circ$ и $\cos\theta > 0$) может наблюдаться только при уменьшении удельной межфазной энергии σ_{SL}^1 вследствие адсорбции ПАВ. При этом уменьшение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/воздух σ_{LG} влияет лишь на величину $\cos\theta$, но не на его знак.

Водные растворы Tween 85 не смачивают листья картофеля, гидрофилизация наблюдается только для дисперсий (рис. 3а). Можно предположить, что поскольку растворимость Tween 85 в воде очень мала ($S = 0.010$ мМ.), концентрация молекул ПАВ в растворе оказывается недостаточной для формирования на поверхности листьев модифицирующего адсорбционного слоя. Для Brj L4,

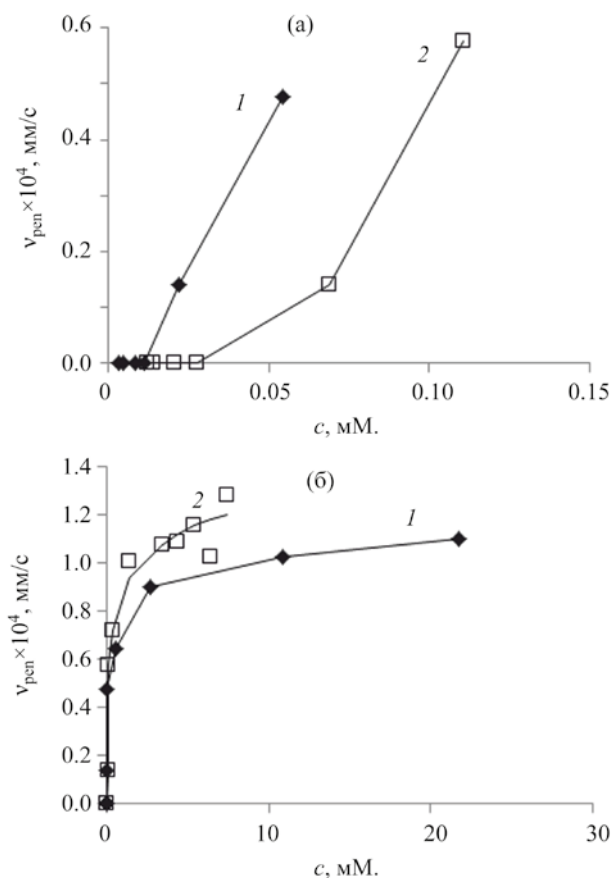


Рис. 5. Концентрационные зависимости скорости проникновения (впитывания) водных растворов и дисперсий Tween 85 (1) и Brij L4 (2) в листья картофеля: для низких концентраций ПАВ (а) и для широкого диапазона концентраций (б).

который лучше растворим в воде ($S = 0.055$ мМ.), уже для более концентрированных растворов наблюдается инверсия смачивания, однако более эффективными смачивателями являются дисперсии Brij L4 (рис. 3б). Растворы наиболее растворимого в воде Silwet L-77 ($S = 0.011$ мМ.) являются наиболее эффективными смачивателями листьев картофеля (рис. 3в), а его дисперсии растекаются. По возрастанию смачивающей способности, обусловленной формированием модифицирующих слоев на поверхности листьев, исследованные ПАВ можно расположить в следующий ряд: Tween 85 < Brij L4 < Silwet L-77. Весьма вероятно, что для дисперсий (эмульсий) субмикронные капли ПАВ, оказавшиеся на поверхности листьев картофеля, трансформируются в модифицирующие слои ламеллярного строения [23].

С помощью разработанной в данной работе методики показано, что скорость уменьшения объема капель воды на листьях картофеля $(-dV/dt)^1$ в пределах ошибок опыта совпадает со скоростью убыли объема капель воды на непроницаемой поверхности PET $(-dV/dt)^{PET}$, которая полностью определяется испарением. Это означает, что вода не проникает в листья картофеля. Отсутствие гигроскопичности в данном случае обусловлено наличием гидрофобного воскового слоя на поверхности листьев.

Следует отметить, что разработанная методика определения скорости впитывания (проникновения, v_{pen}) исследуемых жидкостей в листья картофеля не применима в случае растекания. В этой связи она подходит только для растворов Silwet L-77, но не для его дисперсий, которые растекаются по листьям картофеля (рис. 3в).

Полученные с помощью данной методики результаты для водных растворов и дисперсий Tween 85 и Brij L4 приведены на рис. 5а, б. При сопоставлении рис. 3а, б и 5а установлено, что если водный раствор ПАВ не смачивает лист картофеля (что наблюдается для всех исследованных растворов Tween 85 и наиболее разбавленных растворов Brij L4), то впитывание отсутствует ($v_{pen} = 0$). Важно отметить, что для двух наиболее концентрированных растворов Brij L4, для которых наблюдается незначительная гидрофилизация листьев картофеля ($\theta < 76^\circ$ и $\cos\theta < 0.24$, рис. 3б), впитывание также отсутствует (рис. 5а). Эти результаты позволяют предположить, что смачивание поверхности вследствие формирования адсорбционного слоя ПАВ является необходимым, но недостаточным условием для проникновения жидкости в лист; важно, чтобы происходило модифицирующее воздействие ПАВ на структуру воскового слоя. Для дисперсий Tween 85 и Brij L4 наблюдается возрастание скорости впитывания в лист с ростом концентрации ПАВ (рис. 5б). Вероятно, водные дисперсии Tween 85 и Brij L4 не только эффективно гидрофилизуют листья за счет формирования полислоев ПАВ ламеллярного строения, но и активно разрушают защитный восковой слой, сольбилизируя его компоненты.

Диапазоны концентраций исследуемых ПАВ различаются, поэтому для сопоставления скоростей пропитки листьев картофеля растворами

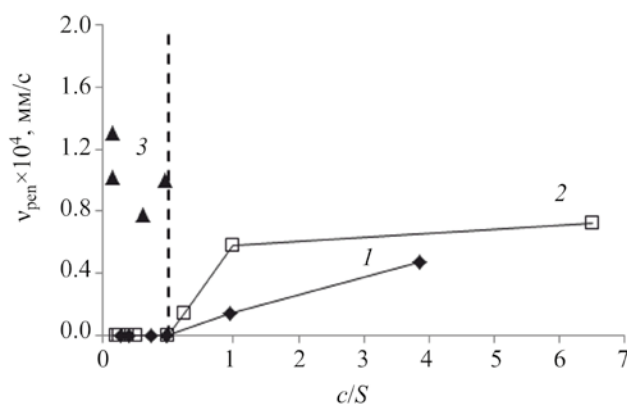


Рис. 6. Скорость проникновения (впитывания) в листья картофеля водных растворов и дисперсий Tween 85 (1) и Brij L4 (2), водных растворов Silwet L-77 (3) в зависимости от отношения концентрации ПАВ и его растворимости в воде. Пунктир соответствует растворимости ПАВ в воде ($c/S = 1$).

Silwet L-77 и дисперсиями Tween 85 и Brij L4 проанализированы зависимости v_{pen} от отношения концентрации ПАВ к его растворимости в воде (рис. 6). Показано, что эффективность пропитки возрастает в ряду: Tween 85 < Brij L4 < Silwet L-77.

Несмотря на то, что Silwet L-77 – лучший среди исследованных ПАВ, его дисперсии в воде по рекомендации производителя следует использовать в течение 36 ч [22]. Вместе с тем, дисперсные системы, пригодные для доставки компонентов, ингибирующих патогены (в частности, вирусы), вызывающие заболевания картофеля, должны сохранять стабильность в течение длительного времени. Поэтому водные дисперсии Brij L4, которые по целевым свойствам лишь незначительно уступают Silwet L-77, но характеризуются стабильностью в течение длительного времени (несколько месяцев), могут оказаться перспективными в качестве платформ доставки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы неионогенные ПАВ в водной среде: Tween 85 [полиоксиэтилен (20) сорбитан триолеат] с $M \sim 1836$ г/моль и плотностью 1028 кг/м³ (25°C), Brij L4 [полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир] с $M \sim 362$ г/моль и плотностью 950 кг/м³ (25°C), Silwet L-77 [(3-8-метокси-октоокси)пропилметилбис(триметилсилилокси)силан] с $M \sim 600$ г/моль и плотностью 1007 кг/м³

(25°C). Tween 85 и Brij L4 (Ч, Sigma-Aldrich) и Silwet L-77 ($\geq 99\%$, Momentive Performance Materials Rus) использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов и дисперсий ПАВ применяли дистиллированную воду с удельной электропроводностью 1.5 мкСм/см (22°C).

В работе использовали листья растений картофеля *Solanum tuberosum* L. сорта Прайм. 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-часовом световом дне и температуре 22°C. В экспериментах использовали листья растений различного возраста: через 2–3 недели, через 1 или 2 месяца после высаживания в грунт.

Растворимость исследованных ПАВ в воде определяли с помощью прецизионной турбидиметрии [18]. Измерения оптической плотности проводили в диапазоне длин волн 200–800 нм с помощью однолучевого спектрофотометра Agilent 8453 (USA). Спектры получали относительно воды. Использовались кварцевые кюветы с толщиной рабочей части 1 см. Точность определения оптической плотности составляла $\pm 1 \times 10^{-4}$.

Дисперсионный анализ водных дисперсий ПАВ проводили методом динамического рассеяния света на высокоскоростном анализаторе ZetatractTM NPA152 (Microtrac Inc., Nikkiso), использующем запатентованные алгоритмы обработки спектра мощности доплеровских сдвигов при броуновском движении частиц. Диапазон измерения размеров частиц составляет от 0.8 нм до 6.5 мкм. В качестве источника когерентного монохроматического излучения используется лазерный диод с длиной волны 780 нм. Управление анализатором и обработка результатов производится с помощью программного обеспечения Microtrac FLEX. Измерения проводили без предварительного разбавления образцов. В качестве образца сравнения использовали воду. Опыты повторяли не менее трех раз. Получали дифференциальные кривые распределения по размерам $W_i(d_i)$, характеризующие объемную долю (или об%) частиц каждого диаметра, определяли средний диаметр частиц и индекс полидисперсности.

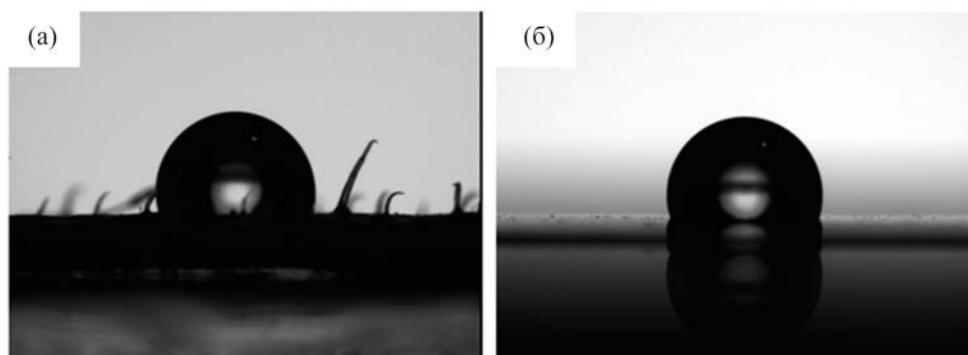


Рис. 7. Капля воды на поверхности листа картофеля (а) и PET (б).

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 θ составляет $\pm 1^\circ$. При подготовке образцов полоску листа картофеля размером 50×15 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. В случае пленки полиэтилентерефталата (PET) измерения проводили на силиконизированной стороне. Плоскую полоску полимерной пленки помещали непосредственно на предметный столик. Каплю объемом 5 мкл наносили на исследуемый образец с помощью дозирующего шприца. Для каждой исследуемой жидкости контактный угол измеряли 5 раз и вычисляли среднее значение θ .

Динамическое поверхностное натяжение водных растворов и дисперсий 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 парафила. После установления влажности, соответствующей насыщенному пару, начинали измерения. Каплю объемом 5 мкл формировали на плоском торцевом кончике металлической иглы. Значения поверхностного натяжения автоматически фиксировали каждые 20 с в течение длительного времени (до нескольких часов).

Точность измерений σ составляла ± 0.05 мН/м. На основе кинетических зависимостей $\sigma(t)$ получали равновесные значения поверхностного натяжения.

При разработке экспериментального подхода к определению скорости впитывания жидкостей в листья картофеля в качестве модельной полимерной гидрофобной подложки нами был выбран полиэтилентерефталат (PET, марки Loraltech 7300A), который в трансдермальных пластырях служит удаляемой перед применением защитной пленкой [24]. Выбор PET Loraltech 7300A обусловлен его негигроскопичностью, непроницаемостью для компонентов исследованных систем, совпадением краевого угла воды на силиконизированной стороне PET и угла на листьях картофеля ($\theta = 106 \pm 3^\circ$, рис. 7). Методика основана на сопоставлении уменьшения во времени объемов капель исследуемой жидкости, нанесенных на лист картофеля и на PET. Опыты проводили в режиме «лежащей капли», позволяющем через определенные промежутки времени измерять объем капли (V), площадь ее поверхности, граничащей с воздухом (S_{LG}), и диаметр основания капли (d_{SL}), необходимый для расчета площади контакта капли жидкости с подложкой ($S_{SL} = \pi d_{SL}^2/4$). Изначально на подложку (лист или PET) наносили примерно 5 мкл исследуемой жидкости, параметры капли регистрировали через каждые 20 с в течение 10–15 мин.

Экспериментально показано, что во всех случаях зависимости $V(t)$ были линейными ($dV/dt = \text{const} < 0$, см. рис. 8), а значения S_{LG} и S_{SL} с точностью ± 4 –8 и $\pm 1\%$ соответственно оставались неизменными в течение измерений. Оценку ско-

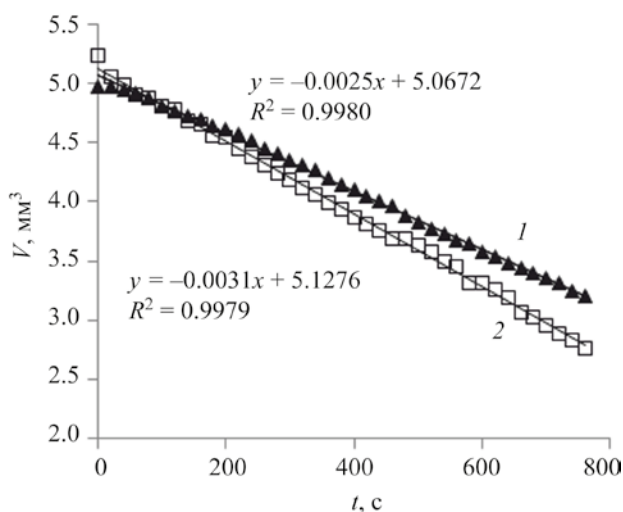


Рис. 8. Кинетика уменьшения объема капли водной дисперсии Brij L4 (c 0.110 мМ.) на PET (1) и листе картофеля (2).

рости проникновения (впитывания) жидкости в лист проводили с учетом этих экспериментальных закономерностей, а также следующих допущений:

(1) для листа картофеля скорость уменьшения объема капли $(-dV/dt)^l$ может быть обусловлена испарением жидкости с площади S_{LG}^l , а также проникновением жидкости в лист, что зависит от площади контакта капли с поверхностью листа (S_{SL}^l):

$$-\left(\frac{dV}{dt}\right)^l = -\left(\frac{dV}{dt}\right)_{ev}^l + \left(-\frac{dV}{dt}\right)_{pen}^l, \quad (5)$$

где $(-dV/dt)_{ev}^l$ и $(-dV/dt)_{pen}^l$ – вклады испарения и впитывания соответственно в экспериментально определяемую скорость уменьшения объема капли (в $\text{мм}^3/\text{с}$);

Таблица 3. Расчет скорости впитывания водной дисперсии Brij L4 (c 0.110 мМ.) в лист картофеля по уравнению (8) и данным рис. 8

Параметр	Полиэтилентерефталат	Лист картофеля
$(-dV/dt)$, $\text{мм}^3/\text{с}$	2.5×10^{-3}	3.1×10^{-3}
S_{LG} , мм^2	12.03 ± 0.48	11.65 ± 0.50
S_{SL} , мм^2	-	9.78 ± 0.15
v_{pen} , $\text{мм}/\text{с}$	0	5.94×10^{-5}

(2) для PET (непроницаемого для жидкости) измеряемая скорость уменьшения объема капли $(-dV/dt)^{PET}$ определяется исключительно скоростью убыли объема из-за испарения $(-dV/dt)_{ev}^{PET}$:

$$\left(-\frac{dV}{dt}\right)^{PET} = \left(-\frac{dV}{dt}\right)_{ev}^{PET}, \quad (6)$$

(3) поскольку испарение зависит от площади поверхности капли, граничащей с воздухом (S_{LG}), скорость уменьшения объема капли на листе за счет испарения ($\text{мм}^3/\text{с}$) может быть вычислена с учетом уравнения (6) на основе данных для капли на PET:

$$\left(-\frac{dV}{dt}\right)_{ev}^l = \left(-\frac{dV}{dt}\right)^{PET} \left(\frac{S_{LG}^l}{S_{LG}^{PET}}\right); \quad (7)$$

(4) скорость проникновения (впитывания) жидкости в лист (v_{pen} , $\text{мм}/\text{с}$, в расчете на $1 \text{ мм}^2 S_{SL}^l$) с учетом уравнений (5) и (7) может быть вычислена так:

$$v_{pen} = \frac{\left(-\frac{dV}{dt}\right)_{pen}^l}{S_{SL}^l} = \frac{\left[\left(-\frac{dV}{dt}\right)^l - \left(-\frac{dV}{dt}\right)^{PET} \left(\frac{S_{LG}^l}{S_{LG}^{PET}}\right)\right]}{S_{SL}^l}. \quad (8)$$

Все параметры, входящие в уравнение (8), известны из экспериментальных данных. Таблица 3 в качестве примера демонстрирует результаты расчета скорости проникновения водной дисперсии Brij L4 (c 0.110 мМ.) в лист картофеля по данным, приведенным на рис. 8. В каждом случае измерения параметров капель во времени проводили от 3 до 5 раз и вычисляли средние значения v_{pen} . Исследования проводили при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Задымова Наталья Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2603-8261>

Александров Юрий Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-4017-7124>

Калинина Наталья Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9574-6993>

Тальянский Михаил Эдуардович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6499-6439>

Скворцова Зоя Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5773-1475>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-74-30003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатов А.Н., Панычева Ю.С., Воронина М.В., Васильев Д.М., Джалилов Ф.С. // Картофель и овощи. 2019. Т. 9. С. 8. doi 10.25630/PAV.2019.57.62.003
2. Cillo F., Palukaitis P. // Adv. Virus Res. 2014. Vol. 90. P. 35. doi 10.1016/B978-0-12-801246-8.00002-0
3. Morozov S.Y., Solovyev A.G., Kalinina N.O., Taliansky M.E. // Acta Nat. 2019. Vol. 11. P. 13. doi 10.32607/20758251-2019-11-4-13-21
4. Zhu F., Cao Ch., Cao L., Li F., Du F., Huang Q. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 2094. doi 10.3390/molecules24112094
5. He Y., Xiao S., Wu J., Fang H. // Applied Sciences. 2019. Vol. 9. P. 593. doi:10.3390/app9030593
6. Taylor P. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 16. P. 326. doi 10.1016/j.cocis.2010.12.003
7. Massinon M., Lebeau F. // Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2013. Vol. 17. N 3. P. 494.
8. Puente D.W., Baur P. // Pest Manag Sci. 2011. Vol. 67. N 7. P. 798. doi 10.1002/ps.2116
9. Holloway P.J. // Pestic. Sci. 1970. Vol. 1. N 4. P. 156. doi 10.1002/ps.2780010411
10. Fernández V., Gil-Pelegrín E., Eichert T. // Plant J. 2021. Vol. 105. N 4. P. 870. doi 10.1111/tpj.15090
11. Gaskin R.E., Steele K.D., Forster W.A. // New Zealand Plant Protection. 2005. Vol. 58. P. 179. doi 10.30843/nzpp.2005.58.4244
12. De Ruiter H., Uffing A.J.M., Meinen E., Prins A. // Weed Sci. 1990. Vol. 38. N 6. P. 567. doi 10.1017/s004317450005150x
13. Price C.E., Anderson N.H. // Pestic. Sci. 1985. Vol. 16. P. 369. doi 10.1002/ps.2780160411
14. Schreiber L., Schönherr J. // Pestic. Sci. 1992. Vol. 36. P. 213. doi 10.1002/ps.2780360307
15. Dybing C.D., Currier H.B. // Plant Physiol. 1961. Vol. 36. N 2. P. 169. doi 10.1104/pp.36.2.169
16. Barlas N.T., Bahamonde H.A., Pimentel C., Domínguez-Huidobro P., Pina C.M., Fernández V. // Plants J. 2023. Vol. 12. N 12. P. 2357. doi 10.3390/plants12122357
17. Schreel J.D., Leroux O., Goossens W., Brodersen C., Rubinstein A., Steppe K. // Plant. 2020. Vol. 103. N 2. P. 769. <https://doi.org/10.1111/tpj.14770>
18. Задымова Н.М., Кармашева Н.В., Потешнова М.В., Цикурина Н.Н. // Коллоид. ж. 2002. Т. 64. № 4. С. 449; Zadyмова N.M., Karmasheva N.V., Poteschnova M.V., Tsikurina N.N. // Colloid J. 2002. Vol. 64. N 11. P. 400. doi 10.1023/A:1016803616982
19. Задымова Н.М., Курулёнок В.В. // Коллоид. ж. 2022. Т. 84. № 1. С. 23; Zadyмова N.M., Kurulenko V.V. // Colloid J. 2022. Vol. 84. N 1. P. 20. doi 10.1134/S1061933X22010148
20. Задымова Н.М., Малашихина А.А. // Коллоид. ж. 2023. Т. 85. № 3. С. 296; Zadyмова N.M., Malashihihina A.A. // Colloid J. 2023. V. 85. N 3. P. 366. doi 10.1134/S1061933X23600173
21. Berg J.C. An Introduction to Interfaces and Colloids: The Bridge to Nanoscience. New Jersey: World Scientific, 2009. P. 251, 223. doi 10.1142/7579
22. Silwet™ L-77 Silicone Surfactant/Technical Data Sheet. <https://www.momentive.com/docs/default-source/tds/silwet/silwet-l-77-tds.pdf>
23. Sankaran A., Karakashev S.I., Sett S., Grozev N., Yarin A.L. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 263. P. 1. doi 10.1016/j.cis.2018.10.006
24. Zadyмова N.M., Poteschnova M.V. // Colloid Polym. Sci. 2019. Vol. 297. P. 453. doi 10.1007/s00396-018-4447-z

Aqueous Submicron Dispersions of Surfactants as Wetting Agents and Permeability Enhancers of Potato Leaves

N. M. Zadymova^{a,*}, Yu. D. Aleksandrov^{a,b}, N. O. Kalinina^{b,c},
M. E. Taliansky^b, and Z. N. Skvortsova^{a,b}

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^b *Shemyakin–Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

^c *Belozersky Institute of Physico–Chemical Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: nzadymova@gmail.com*

Received September 5, 2023; revised October 9, 2023; accepted October 10, 2023

For aqueous solutions and submicron dispersions of non–micelle–forming surfactants (Tween 85, Brij L4, and Silwet L-77) kinetic tensiometric dependences and isotherms of wetting of leaves of the Prime potato variety were obtained. A technique has been developed for determining the rate of penetration of the studied liquids into potato leaves. The rate of penetration rises with increasing surfactant concentration. An increase in permeability and wetting efficiency is observed as following: Tween 85 < Brij L4 < Silwet L-77. The data obtained make it possible to evaluate the prospects for using the studied aqueous surfactant dispersions as platforms for the delivery of biologically active components into the leaves of potato plants to inhibit the proliferation of pathogens.

Keywords: surfactant dispersion in water, surface tension, wetting, spreading, permeability enhancement, potato leaves