

УДК 532.64.08:541.18

ОСОБЕННОСТИ СМАЧИВАНИЯ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 2000 г. Л. К. Шатаева***, И. Ю. Ряднова***, А. Н. Нечаев*, А. В. Сергеев*,
И. П. Чихачева**, Б. В. Мчедlishvili**

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
117333 Москва, Ленинский пр., 59

**Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

***Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.10.98 г.

Измерены углы смачивания водными растворами лавсановых трековых мембран с размером пор в интервале от 0.02 до 0.5 мкм. Показано, что после обработки поверхности мембран щелочным буфером, растворами ПАВ, после ковалентной пришивки метакриловой кислоты (МАК) или газофазной модификации дифторидом ксенона меняется смачивание этих поверхностей, а также их адсорбционная емкость по отношению к белкам (сывороточному альбумину) и красителям (родамину). Углы смачивания жидкостями с разным поверхностным натяжением использованы для оценки критического поверхностного натяжения исследованных мембран.

Практически все известные полимерные мембраны способны адсорбировать белки и другие макромолекулы на поверхности пор, что, в конечном счете, приводит к снижению производительности мембраны [1]. Обычно рекомендуется перед использованием обрабатывать мембраны ультразвуком, многократно отмывать водой и промывать неионными детергентами. Однако любая обработка мембраны поверхностно-активными веществами (ПАВ) меняет характеристики внутренней поверхности транспортных пор и, соответственно, влияет на их адсорбционные свойства. Поэтому нам представлялось целесообразным исследовать взаимосвязь между смачиванием мембран и адсорбцией на их поверхности ПАВ, в том числе цвиттерионов биологически активных макромолекул и красителей.

Изучение эффектов смачивания обычно опирается на классические представления об идеальной жидкости (невязкой, несжимаемой, однокомпонентной), причем смачиваемая поверхность твердого тела предполагается однородной и химически не взаимодействующей с жидкостью [2]. Реальные системы включают биокolloиды и растворы ПАВ в различных концентрациях, а также неоднородную полимерную поверхность, низкоэнергетическую по своей природе [3]. Экспериментальное исследование смачивания таких поверхностей и его влияния на адсорбцию биомолекул может определить эффективные пути сохранения хорошей проницаемости и селективности мембран при их использовании в биотехнологии.

Наиболее удобными материалами для исследования смачивания и адсорбционных свойств являются мембраны с простой геометрией пор – трековые мембраны (ТМ). Их поры имеют форму цилиндрических капилляров. Узкое распределение пор по размерам позволяет исключить проблемы, связанные с извилистостью поровых каналов полимерных мембран, получаемых другими методами [4]. В то же время и они обладают адсорбционными свойствами по отношению к белкам другим цвиттерионам, и эта их способность в свою очередь зависит от физико-химических свойств мембраны и поверхности пор [1, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленку полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм и ТМ, получаемые на ее основе по методу, описанному в работе [6], с размерами пор 0.46, 0.03 и 0.02 мкм. Их основные характеристики представлены в табл. 1. Адсорбцию паров воды и гептана проводили в вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена по методу, описанному ранее в [7].

Для снятия поверхностного заряда статического электричества использовали предварительную обработку (ПО) исходных ТМ, которая состояла из следующих этапов:

1. Выдерживание образца ТМ в 10%-ном растворе перекиси водорода (H_2O_2) в течение 20 мин.
2. Последующее погружение мембраны в 1%-ный раствор соды на 1 ч.
3. Отмывка образца водой до

Таблица 1. Основные характеристики трековых мембран из ПЭТФ

Диаметр пор*, см × 10 ⁴	Плотность мембраны, г/см ³	Пористость**, %	Удельная поверх- ность пор, м ² /г	Адсорбция паров, мг/г при $p/p_0 = 1$	
				вода	гептан
0.46	1.28	5.9	0.64	90	170
0.03	1.35	3.8	6.6	103	135
0.02	1.36	1.5	0.3	–	–

* По методу пузырька.

** По данным электронной микроскопии.

нейтральных значений pH. Удаление воды из пор отжиманием мембраны между листами фильтровальной бумаги и высушивание образца на воздухе.

Взвешивание образцов ТМ большой площади показало, что такая обработка не приводит к изменению плотности мембран во втором знаке.

Для повышения гидрофильности поверхности пор ТМ использовали три метода модификации. В первом из них вели иницированную прививку метакриловой кислоты на поверхность мембраны [8]. Такую модификацию проводили только для ТМ с размером пор 0.46 мкм, так как прививка МАК этим способом на мембраны с более узкими порами приводила к их частичной или полной закупорке.

Другой способ модификации ТМ состоял в адсорбции на поверхности пор ПАВ различной молекулярной массы: полиэтиленгликоля (ПЭГ), ММ 2000, фирмы Мерк; сывороточного альбумина (СА), ММ 67 кДа, фирмы Реанал; дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), ММ 1600 кДа, НПО Биохимреактив. Адсорбцию этих ПАВ проводили только на предварительно обработанных ТМ (ПОТМ). При этом ПЭГ растворяли в 0.1 М растворе питьевой соды до концентрации 5 мг/мл. В предыдущих работах [5, 7] было показано, что при ионной силе растворов от 0.1 до 0.25 М адсорбция белков на ТМ мала, а для СА практически отсутствует. В данной работе в качестве растворителя для СА и ДНК использовали 0.02 М фосфатный буфер с pH 5.7; концентрация СА и ДНК составляла 2 и 0.5 мг/мл соответственно. Образцы ПОТМ в виде лент 2 × 20 см помещали в 10 мл раствора ПЭГ, СА или ДНК на сутки. Адсорбционную емкость мембран оценивали по изменению оптической плотности растворов, при длине волны света 260 и 280 нм. Затем мембраны вынимали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, подсушивали на воздухе и использовали для изучения десорбции этих компонентов в 3 мл 2%-ного раствора соды при pH 11. Расхождения в оценке сорбционной емкости СА и ДНК по данным адсорбции и десорбции достигали 15%. Десорбцию ПЭГ осуществить этим методом не удалось.

Наряду с описанными выше методами модификации был также разработан метод гидрофиллизации ПЭТФ пленок и трековых мембран на их основе путем обработки дифторидом ксенона (XeF_2) в газовой фазе. Анализ литературных данных свидетельствует, что такая обработка ряда полимеров в присутствии кислорода увеличивает гидрофильность их поверхности. Гидрофиллизация, по мнению авторов [9], обусловлена образованием полярных функциональных групп на поверхности полимерных материалов в результате процессов фторирования и окислительной деструкции полимерных цепей.

Такой метод модификации был применен для мембран из ПЭТФ толщиной 10 мкм и диаметром пор 0.02 мкм. В качестве критерия изменения гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности в результате такой модификации выбрано изменение краевого угла, определяемого методом сидячей капли. Данный метод менее точен, чем метод пластин Вильгельми, описанный ниже, но достаточно информативен и удобен в связи с его быстротой. Модификацию полимерных пластинок и ТМ с помощью XeF_2 проводили в реакторе, выполненном из фторопласта-4, при 25°C в течение времени до 72 ч. Навеска XeF_2 составляла 1.4–6 г/мл на объем реактора. Увеличение навески приводит к интенсификации процесса гидрофиллизации. Сокращение времени гидрофиллизации может быть достигнуто повышением температуры модификации до 45–55°C.

Краевой угол исходных ТМ и модифицированных двумя первыми методами измеряли по методу пластины Вильгельми [10], используя торсионные весы для взвешивания полупогруженной мембраны. По краю ленты ТМ наносили тонкие штрихи с шагом 1 мм, что позволяло оценить глубину погружения. Поэтапное погружение мембраны на все большую глубину проводили, поднимая сосуд с жидкостью, так что определяемая величина являлась углом натекания. Расчет угла смачивания θ проводили по формуле:

$$\bar{m} = m_0 + \gamma_L P \cos \theta - V \rho_L g, \quad (1)$$

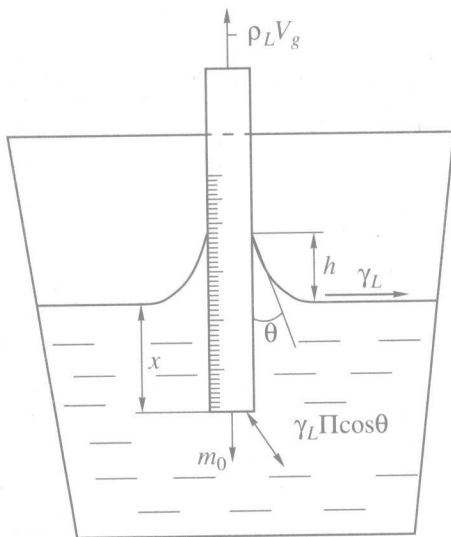


Рис. 1. Схема измерения краевого угла θ . Наклонная стрелка обозначает вектор суммарного воздействия на мембрану вертикальной силы тяжести и поверхностного натяжения жидкости γ_L .

где m_0 – масса сухой ленты; \bar{m} – масса полупогруженной ленты; γ_L и ρ_L – поверхностное натяжение и плотность жидкости; V – объем части ленты, погруженной в жидкость; Π – периметр контакта ленты с жидкостью; g – ускорение силы тяжести.

При этом значения глубины погружения и рассчитанные величины $\cos\theta$ усредняли. Каждое взвешивание повторяли через 3, 5, 10, 30 и 60 мин после погружения для установления равновесного смачивания образца.

На рис. 1 представлена схема измерения угла смачивания. Видно, что на высоте поднятия мениска h поры мембран будут заполнены жидкостью, также как и все поры погруженной в жидкость части мембраны. Высоту h рассчитывали по уравнению

$$h = a\sqrt{1 - \sin\theta}, \quad (2)$$

Таблица 2. Жидкости и водные растворы, примененные для определения краевого угла

Номер	Жидкость	Поверхностное натяжение, мН/м	Капиллярная константа, см
1.	Вода	72.7	0.385
2*.	1%-ный раствор углекислого натрия	74.0	0.38
3.	Глицерин	63.4	0.32
4*.	0.1%-ный раствор сывороточного альбумина	49.5	0.31
5*.	21%-ный раствор уксусной кислоты	41.0	0.28
6*.	80% этанола в воде	25.4	0.25
7.	Гексан	18.5	0.24

* По данным [11].

где a – капиллярная постоянная жидкости

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma_L}{\rho_L g}}. \quad (3)$$

Во всех экспериментах масса жидкости в порах на высоте h была рассчитана по данным о пористости мембраны и не превышала величины 0.04 мг, что меньше средней погрешности взвешивания на торсионных весах, которая составляла ± 0.5 мг или 1% от измеряемых величин. Погрешность в определении $\cos\theta$ методом капли и пластины составляла $\pm 6\%$ и $\pm 2\%$ соответственно.

Адсорбцию и измерения углов смачивания ТМ проводили при 20°C. Краевые углы полимерной пленки ПЭТФ и ТМ измеряли для воды (для пленок, модифицированных XeF_2) и для водных буферных растворов при ионной силе 0.1 N и при разных значениях pH: в растворах соляной и уксусной кислот, бифталата калия (pH 4.0), фосфатного буфера (pH 5.7), трис-буфера (pH 8.0), ацетат-аммонийного буфера (pH 9.2). Кроме того, для смачивания ТМ использовали также систему жидкостей с разным поверхностным натяжением [11]. Их характеристики представлены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выбранные для исследования ТМ различаются размерами пор более чем на порядок и соответственно величиной удельной поверхности пор (табл. 1). Адсорбция паров растворителей показывает, что эти мембраны проявляют более выраженные гидрофобные свойства, хотя для крупных пор (0.46 мкм) разница адсорбции паров воды и гептана больше, чем для мелких пор.

Сравнение представленных в табл. 3 значений краевых углов для исходной ПЭТФ-пленки и ТМ показывает, что процессы облучения и последующего травления треков приводят к повышению гидрофильности использованного полимера. Можно предполагать, что это связано с возникновением карбоксильных и других гидрофиль-

Таблица 3. Смачивание ТМ водой, адсорбция СА и родамина 6Ж

Подготовка образца ТМ	Диаметр пор, см $\times 10^4$	Краевой угол θ , град	Адсорбционная емкость	
			СА, мл/мг	Родамин, мкмоль/г
Исходная пленка ПЭТФ	–	67–81	0	3.1
Техническая ТМ	0.46	58	<1	–
Техническая ТМ	0.03	65	4.9	–
Предварительно обработана (ПОТМ)	0.46	46	8.6	–
Предварительно обработана (ПОТМ)	0.03	61	12.8	–
ТМ с привитой МАК (МАК–ТМ)	0.46	51	48.5	–
ТМ с адсорбированным ПЭГ (ПЭГ–ТМ)	0.03	54	<1	–
ТМ, обработанная XeF_2	0.02	9–12	–	1.8

ных групп на поверхности пор в результате локального гидролиза цепей ПЭТФ при травлении. Обработка технических образцов перекисью и содовым раствором дополнительно повышает гидрофильность, что можно объяснить ионизацией карбоксильных групп и повышением их степени гидратации. По-видимому, по той же причине повышается адсорбция СА на ПОТМ. Прививка МАК на поверхность пор повышает сорбционную емкость еще значительно.

Модификация ТМ на основе ПЭТФ с диаметром пор 0.02 мкм газовой обработкой XeF_2 значительно повышает гидрофильность их поверхности. После модификации краевой угол уменьшается от 67–70° до 9–12°. При этом адсорбция красителя родамина 6Ж снижается примерно вдвое.

Был проведен также анализ структуры поверхности модифицированных ТМ с помощью растровой сканирующей электронной микроскопии. При этом изменений электронно-микроскопического диаметра пор ТМ, модифицированных XeF_2 , по сравнению с исходными не обнаружено; отсутствуют и макродефекты полимерной матрицы. Отсутствие дефектов подтверждено также данными по измерению гидродинамического диаметра пор и селективности ТМ в водных растворах электролитов. Отмечен рост селективности модифицированных ТМ по сравнению с исходными в 0.01 М КСl. В соответствии с электрохимическим механизмом обратного осмоса это может быть связано с образованием на поверхности пор дополнительных заряженных групп. Таким образом разработанный метод гидрофилизации поверхности ТМ позволяет варьировать величину краевого угла в достаточно широком диапазоне без изменения геометрии порового пространства трековых мембран из ПЭТФ. Это существенным образом отличает данный метод от методов гидрофилизации, связанных с радиационно-химической прививкой полимеров или адсорбцией высоко-

комолекулярных соединений (ПАВ, белков и др. цвиттерионов).

Используя геометрические характеристики цилиндрических пор некоторых из исследуемых мембран, можно оценить и среднюю площадь поверхности пор, приходящуюся на одну молекулу СА. В мембранах с порами 0.03 мкм одна молекула СА занимает 150 нм³, если мембрана не была предварительно обработана содовым раствором. После обработки адсорбционная емкость увеличилась и слой макромолекул СА уплотнился до 58 нм³ на молекулу. И в том, и в другом случае адсорбированные макромолекулы СА свободно расположены на поверхности пор, так как их собственный диаметр в гидратированном состоянии равен 6.4 нм [12]. При адсорбции на мембранах с порами 0.46 мкм на одну молекулу СА приходится только 8.5 нм² поверхности, что свидетельствует о более плотной упаковке слоя адсорбированного белка или даже о полимолекулярной адсорбции.

В данной работе мы не исследовали изотермы адсорбции белков на ТМ, но использовали мембраны с адсорбированным белком, чтобы оценить его влияние на смачиваемость поверхности пор.

В экспериментах было замечено, что в ряде систем равновесное смачивание мембраны устанавливается не сразу. На рис. 2 представлены данные об изменении во времени краевого угла. Видно, что равновесное смачивание мембраны этанолом и уксусной кислотой устанавливается в первые несколько минут, тогда как для раствора белка это требует значительно большего времени. По-видимому, такая картина свидетельствует об адсорбционном обмене мембраны с белком.

Мембраны с порами 0.46 мкм, на поверхности которых адсорбирован СА с емкостью 8.6 мг/г, были использованы для определения рН-зависимости смачивания водными буферными растворами. На рис. 3 кривой 2 показана полученная зависимость. Для сравнения кривой 1 представлены данные для исходной мембраны. Немонотонная

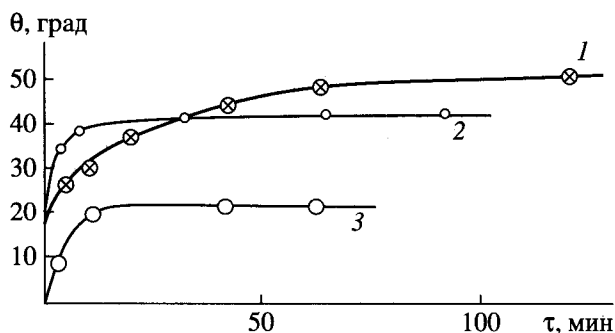


Рис. 2. Изменения во времени углов смачивания трековой мембраны 0.1%-ным раствором (СА) (1), 21%-ной уксусной кислотой (2) и 20%-ным этанолом (3).

зависимость краевого угла от рН раствора может быть связана с изменением конформации и количества ионизированных групп на макромолекуле СА, находящейся на поверхности мембраны. Возможно, эта зависимость отражает изменение упаковки полимолекулярного слоя СА, адсорбированного на поверхности пор мембраны. При этом в области щелочных значений рН адсорбированный белок экспонирует в сторону свободного раствора свою более гидрофобную часть. Десорбция белка в буферные растворы везде отсутствовала. Смачиваемость исходной мембраны после обработки содовым раствором незначительно возрастала в щелочной области. По-видимому, это увеличение связано с постепенным повышением гидрофильности мембраны по мере увеличения степени ионизации карбоксильных групп на ее поверхности.

Зависимость углов смачивания мембран от поверхностного натяжения смачивающей жидкости представлена в табл. 4.

Таблица 4. Углы смачивания ТМ различными жидкостями, θ

Жидкость*	Поры 0.46 мкм		Поры 0.03 мкм			
	ПОТМ	МАК-ТМ	ПОТМ	ПЭГ-ТМ	СА-ТМ**	ДНК-ТМ**
1.	46	51	61	54	49	49
2.	—	40.5	60	50	57.5	34
3.	39.5	34	—	—	—	—
4.	31	21	47.5	27	29	26
5.	20.5	36	39	28	16.5	36.5
6.	6	24.5	19	—	0	—
7.	0	—	0	10	0	0
Критическое поверхностное натяжение, мН/м	19.0	—	12	6.0	28.0	—

* Номера жидкостей соответствуют номерам в табл. 2.

** Сорбционная емкость 12.8 мг/г и 3.6 мг/г по СА и ДНК соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемые экспериментальные зависимости краевых углов от присутствия ПАВ на смачиваемой поверхности мембран важны не только для оптимизации процессов микрофльтрации. Они позволяют проанализировать влияние адсорбированных ПАВ на свободную энергию поверхности полимера.

Смачивание поверхности пор может быть необратимым процессом в том смысле, что, если первоначально она смочена жидкостью с низким поверхностным натяжением, то последующее заполнение поры жидкостью с более высоким поверхностным натяжением не приводит к вытеснению первого смачивающего слоя [3]. Медленное его вымывание возможно только если жидкости хорошо взаимно растворимы и десорбция выгодна термодинамически. Адсорбция белков на полимерной мембране также является необратимым процессом, поскольку для разрушения гидрофобных и ион-дипольных взаимодействий белка с полимерной поверхностью требуется участие третьего компонента — вытеснителя, который сильнее белка взаимодействует с адсорбционными центрами на поверхности. Поэтому промывка мембран, засоренных при эксплуатации белками или другими ПАВ, избыточным количеством воды или водных растворов не может привести к регенерации свободной поверхности транспортных пор.

Другая проблема при регенерации микрофльтрационных мембран связана с коллоидными эффектами на поверхности транспортных пор. Биологически активные макромолекулы располагаются в нижней части шкалы размеров коллоидных частиц. При низких концентрациях в растворах, использованных в данной работе, их состояние соответствует их истинной, т.е. моле-

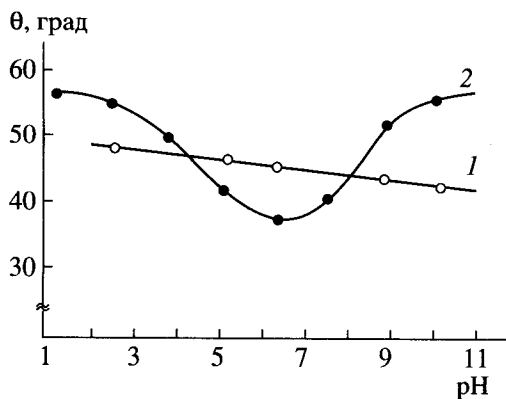


Рис. 3. Зависимость краевого угла исходной ТМ (1) и ТМ с адсорбированным СА (2) от величины рН смачивающего мембрану буферного раствора.

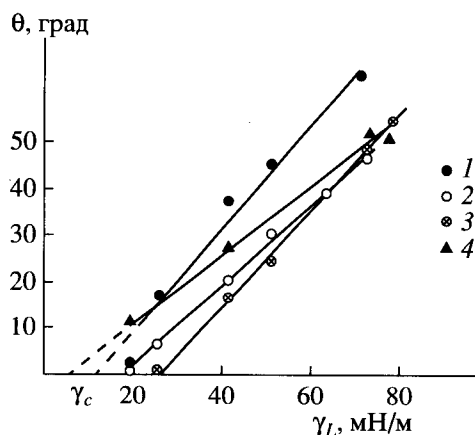


Рис. 4. Определение критического поверхностного натяжения ПОТМ с порами 0,03 мкм (1), 0,46 мкм (2) и ТМ с адсорбированным СА (3) и ПЭГ (4).

кулярной растворимости. Но при адсорбции на полимерной поверхности их локальная концентрация может превышать критическую, что приводит к изменению фазового состояния адсорбированного вещества, в частности, к коагуляции белка. В этом случае возникает проблема контакта уже трех фаз на поверхности мембраны, причем остается неопределенным вопрос: к какой фазе относится экспериментально измеряемый краевой угол.

Используя метод экстраполяции Зисмана [13], мы оценили критическое поверхностное натяжение для мембран с разным размером пор. Эти данные представлены на рис. 4, а полученные значения критического поверхностного натяжения γ_c приведены в последней строке табл. 4. Сравнение этих результатов с литературными данными для ряда полиэфиров и карбоцепных полимеров [10, 14] показывает, что ТМ имеют очень низкое значение γ_c , близкое к значениям γ_c для перфторированных полимеров. Адсорбция белка на поверхности ТМ в количестве, приблизительно соответствующем мономолекулярному слою, увеличивает критическое натяжение поверхности γ_c , а адсорбция ПЭГ – уменьшает. Однако для мембран с привитой МАК и с адсорбированной ДНК такой экстраполяции провести не удалось ни в координатах Зисмана $\cos\theta - \gamma_c$, ни в обратных координатах $\cos\theta - (1/\gamma_L)$ [15]. По-видимому, устойчивое равновесие смачивания в этих системах не достигается из-за химических изменений адсорбированных компонентов при взаимодействии с электролитами или лигандами, присутствующими в смачивающем растворе.

Полученные результаты показывают, что (при возможности коллоидно-химических взаимодействий компонентов на поверхности раздела “полимер–жидкость”) представления о межфазном натяжении требуют расширения и включения поня-

тий химического, в том числе ионообменного равновесия. Поэтому для регенерации поверхности мембран мы использовали операции, заведомо изменяющие химические свойства адсорбированных ПАВ, а именно: обработку мембран окислительно-восстановительными смесями (6%-ный раствор H_2O_2 , 2%-ный содовый раствор), разрушение белковых коагулятов протеолитическим гидролизом, промывку мембран денатурирующим раствором 6 М мочевины и 0.5 М раствором аммиака. Эти операции позволяли восстановить проницаемость мембран и вернуть параметры смачиваемости к значениям, характерным для исходных мембран.

ВЫВОДЫ

1. Углы смачивания ТМ водой и водными растворами меньше углов смачивания исходной пленки ПЭТФ.

2. Повышение гидрофильности ТМ в результате обработки перекистью водорода, содовым раствором и дифторидом ксенона сопровождается уменьшением краевых углов и изменением адсорбции цвиттерионов (повышением адсорбции СА и уменьшением адсорбции родаминового красителя 6Ж).

3. Адсорбция макромолекулярных ПАВ на поверхности ТМ (ПЭГ, СА, ДНК) приводит к изменению углов смачивания водными растворами и жидкостями с более низкими значениями поверхностного натяжения. Адсорбированные слои ПАВ сохраняются на поверхности ТМ в широком диапазоне рН водных буферных растворов и при контакте с концентрированными растворами уксусной кислоты и этанола.

4. Метод экстраполяции Зисмана показывает, что присутствие ПАВ на поверхности ТМ изме-

няет величину критического поверхностного натяжения γ_c полимерной мембраны.

Авторы благодарят сотрудников Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Апеля П.Ю., Дидыка А.Ю., Дмитриева С.Н. за предоставленные образцы трековых мембран с порами 0.02–0.03 мкм, а также сотрудника химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Хохлову Т.Д. за проведенное изучение адсорбционных свойств исходных и модифицированных мембран по отношению к красителям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim K.J., Feme A.G., Fell C.J.D. // J. Membr. Sci. 1992. V. 68. P. 79.
2. Li D., Neumann A.W. // Adv. Colloid Interface Sci. 1992. V. 39. P. 299.
3. van Giessen A.E., Bukman D.J., Widom B. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 192. P. 257.
4. Тищенко Г.А., Мчедlishvili Б.В., Грушка З. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 3. С. 655.
5. Хохлова Т.Д., Мчедlishvili Б.В. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 846.
6. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
7. Тищенко Г.А., Калюжная Л.М., Боярчук Ю.М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2144.
8. Hebeish A., Shalaby S.E., Bayazeed A.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 11. P. 3245.
9. Соколов В.Б., Барсамян Г.Б., Варгасова Н.А. // Журн. прикл. хим. 1994. Т. 61. № 4. С. 610.
10. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
11. Поверхностно активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г.Л.: Химия, 1979.
12. Muraga Y., Noda I., Nagasawa M., Fukao T. // Biophys. Chem. 1981. V. 13. № 1. P. 97.
13. Zisman W.A. // Adv. in Chem. 1964. V. 3–4. P. 1.
14. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984.
15. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. С.-Петербург: Химия, 1994.