

## МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ

© Іванишин С.І., Коваль І.З., 2010

**Запропонована математична модель для опису адсорбції полімерів з розчину на поверхню металічної пластинки, котра дозволяє визначити константу адсорбційної рівноваги, константи швидкості адсорбції та десорбції, а також максимальну кількість полімеру, яка здатна адсорбуватись на одиниці площі поверхні металічної пластинки.**

**A mathematical model to describe the adsorption of polymer solution on the surface of metal plate, which allows to define constant adsorption equilibrium constants of adsorption and desorption, as well as the maximum amount of polymer that can adsorbuvats per unit surface area metal plate.**

**Постановка проблеми.** Адсорбція полімерів на твердій поверхні має велике значення у різноманітних практично важливих процесах у промисловості та біології. Зусилля багатьох дослідників у розвитку експериментальної техніки та розробленні теоретичних підходів сприяли глибшому розумінню цього явища [1–5], однак кінетика процесів адсорбції полімерів вивчена помітно менше, ніж ізотерми їх адсорбції. У зв'язку з цим останніми роками інтенсивно вивчають кінетичні особливості адсорбції полімерів.

**Аналіз останніх досліджень.** Вибір методів дослідження адсорбції полімерів на межі розділення фаз тверда поверхня – розчин дуже обмежений [1, 3, 4]. Одним з найпопулярніших методів є еліпсометрія, за допомогою якої можна одночасно визначити коефіцієнт рефракції та товщину адсорбційного шару [3]. За деяких припущень відносно профілю густини, наприклад, для однорідної плівки цей метод також дозволяє визначити кількість полімеру, адсорбованого на поверхні. Встановлено, що еліпсометрія придатна для вивчення впливу якості розчинника на конформаційні зміни адсорбованих макромолекул [6–8]. Опубліковані теоретичні роботи з адсорбції, котрі належать до розрахунку товщини адсорбційного шару в рівноважному стані, та еліпсометричні дані з їх перевірки [4, 9, 10]. Однак мало публікацій присвячено зіставленню даних з кінетики адсорбції, отриманих методом еліпсометрії, з теоретичними моделями, які описують кінетику адсорбції полімерів на плоскій поверхні.

У цій статті наведена кінетична модель адсорбції полімеру з розчинів тета- та хорошого розчинників на поверхні металічної пластинки, а також дослідження кінетики процесу та рівноважного стану.

**Мета роботи.** Математичне моделювання адсорбції полімерів на металічній пластинці.

Використовувались десять зразків полістиролу з вузьким молекулярно-масовим розподілом від Pressure Chemical Co. та Tosho Co. Їхні характеристики за даними виробника наведені в табл. 1.

Перегнаний циклогексан пропускали через колонку з силікагелем для видалення ароматичних домішок, кип'ятили з лужним металом, після чого фракціонували перегонкою безпосередньо перед вживанням. Використано спектрально чисті тетрахлор карбон та толуол, перегнані перед дослідом. Всі розчини полістиролу пропускали через фільтр Millipore FH перед адсорбційними змінами.

В якості субстрату використовували хромові пластинки, отримані методом гальваностегії та очищені толуолом в апараті Сокслета, та завантаженням в теплий 18 %-й розчин гідроксиду натрію на 1 год. Після цього пластинки промивали дистильованою водою, сушили та багатократно проводили крізь полум'я спиртової горілки.

Таблиця 1

## Характеристики зразків полістиролу

Зразок	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
P-3	120	1.06
P-4	200	1.06
P-5	498	1.06
P-6	670	1.15
FF-32	775	1.04
FF-33	2420	1.07
FF-34	4590	1.08
FF-35	7620	1.05
FF-36	9700	1.06
FF-37	13400	1.05

Використовувався горизонтальний еліпсометр Shimadu [8]. Хромову пластинку занурювали в трапецієподібну комірку з розчинником. Спочатку визначали відносну різницю фаз  $\Delta$  та відношення амплітуд  $tg\psi$  для хромової пластинки в розчиннику при  $\lambda = 546$  нм. За допомогою шприца видаляли розчинник і вводили в комірку розчин полістиролу у відповідному розчиннику. Вимірювали зміни в часі як  $\Delta$ , так і  $\psi$ . Зазвичай вимірювання тривали понад 3 доби. Температура була 35, 40 та  $(45 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  в циклогексані та  $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  в тетрахлор карбоні та толуолі.

За експериментальними даними  $\Delta$  та  $\psi$  розраховували індекс рефракції  $n_f$  адсорбційного шару та товщину  $t_p$  однорідного шару (перпендикулярно до поверхні), використовуючи комп'ютерну систему FACOM 760/60 та модифіковану версію програми Мак Кракена [11]. Масу адсорбованого на поверхні полімеру  $A$  ( $\text{г}/\text{см}^2$ ), розраховували за рівнянням

$$A = t_p(n_f - n_0)/(dn/dc) = t_p c_f \quad (1)$$

Тут  $n_0$  – індекс рефракції розчинника при  $\lambda = 546$  нм,  $dn/dc$  – інкремент індексу рефракції полімеру в розчиннику і  $c_f$  – середній вміст полімеру в адсорбційному шарі. При цьому використовувались ті самі значення  $n_0$  та  $dn/dc$  для відповідних розчинників, що в публікаціях [8, 12, 13]. Похибка вимірювання експериментальних величин не перевищувала 5 %. Зниженням концентрації полімеру в розчині під час адсорбції, як показують оцінки, можна знехтувати.

Математичне моделювання адсорбції полімеру на твердій поверхні використовується переважно для кількісного опису взаємодії високомолекулярних сполук з поверхнею часточок в суспензіях [14 – 17]. Математичному моделюванню кінетики адсорбції полімерів на поверхні металічних пластинок приділяється в літературі набагато менше уваги. В [18], наприклад, запропоновано кінетичне рівняння для опису адсорбції полівінілацетату на поверхні металічної пластинки. Воно описує зміну в часі частки площі поверхні пластинки  $\theta$ , покритої полімером. При цьому, однак, виникає проблема вимірювання цієї величини. Для першого наближення запропоновано використовувати відношення кількості адсорбованого полімеру в кожен момент часу до його рівноважного значення [18]. Однак, в останньому випадку на поверхні пластинки можуть залишатися вільними центри адсорбції. Тому для точнішої оцінки  $\theta$  потрібно знайти масу полімеру, яка може знаходитись на поверхні пластинки, коли всі центри адсорбції на ній зайняті полімером,  $A_m$ . В цьому випадку  $\theta = A/A_m$ .

Розглянемо адсорбцію монодисперсного полімеру з розчину на поверхні металевої пластинки. Динаміка зміни кількості макромолекул, адсорбованих на одиниці площі поверхні,  $P_a$  визначається різницею між швидкістю адсорбції ( $v_a$ ) та швидкістю десорбції полімеру ( $v_d$ ). Згідно з сучасними поглядами, адсорбція полімеру розглядається як багатостадійний процес [3, 4], що включає транспорт макромолекул з об'єму розчину до граничного шару біля поверхні адсорбенту, масопередачу в граничному шарі і приєднання до поверхні, а також зміна конформації адсорбованих макромолекул. Швидкість масопередачі в граничному шарі теж може визначатися конформаційними змінами полімерних ланцюгів. На певній ділянці кінетичної кривої загальну швидкість

процесу може лімітувати та чи інша стадія (див. нижче). Якщо динаміку процесу на цій ділянці кінетичної кривої визначає масопередача, то швидкість адсорбції повинна бути пропорційною частці вільних центрів адсорбції на поверхні пластики  $(1 - \theta)$ , а також числа макромолекул в одиниці об'єму розчину полімеру  $P$ , тобто  $v_a = K_1(1 - \theta)P$  ( $K_1$  – константа швидкості адсорбції).

Деякі дослідники розглядають адсорбцію полімерів як квазінеоборотний процес, тому що при розбавленні розчину високомолекулярного полімеру або заміні його розчинником десорбція в деяких випадках не спостерігається. Однак введення нового адсорбату, заміна розчинника або зміна гідродинамічного режиму може спричинити часткову десорбцію полімеру [3], що може супроводжуватися його заміщенням адсорбовуваними ланцюгами або молекулами розчинника. Швидкість десорбції повинна бути пропорційною до кількості макромолекул, адсорбованих на одиниці площі поверхні,  $P_a$ . Лінійність напівлогарифмічних анаморфоз кінетичних кривих десорбції полістиролу, адсорбованого на поверхні окисленого силіцію [19], може слугувати підтвердженням цієї гіпотези. У такому випадку  $v_d = K_2 P_a$ , де  $K_2$  – константа швидкості десорбції.

На підставі наведеного вище швидкість зміни кількості макромолекул, адсорбованих на одиниці площі поверхні, можна описати виразом

$$dP_a / dt = K_1(1 - \theta)P - K_2 P_a. \quad (2)$$

Залежність між масою полімеру, адсорбованою на одиниці площі поверхні пластинки, і кількістю адсорбованих макромолекул може бути описана виразом  $A = P_a M / N_A$ , а концентрацію полімеру в розчині можна подати у вигляді  $c = PM / N_A$  (де  $M$  – молярна маса полімеру і  $N_A$  – число Авогадро).

Зниження концентрації полімеру в розчині за рахунок адсорбції на поверхні металевій пластинки незначне. Тому  $c = c_0$ , де  $c_0$  – початкова концентрація полімеру в розчині. У такому разі з (2) випливає рівняння

$$dA / dt = K_1(1 - A / A_m)C_0 - K_2 A. \quad (3)$$

Площу поверхні пластинки, заблоковану макромолекулою полімеру в насиченому адсорбційному шарі, можна подати у вигляді

$$s_b = M / (N_A A_m). \quad (4)$$

Тоді ефективний діаметр заблокованого макромолекулою майданчика

$$d = 2(s_b / \pi)^{1/2} \quad (5)$$

У рівноважному стані, що відповідає ділянкам плато кінетичних кривих (рис. 1), швидкість процесу дорівнює нулю:  $dA/dt = 0$ . У цьому випадку рівняння (3) можна подати у вигляді лінійної залежності

$$1 / A_p = 1 / A_m + (K_2 / K_1)(1 / c_0) \quad (6)$$

Тут  $A_p$  – маса полімеру, адсорбованого на одиниці площі поверхні, на ділянці плато кінетичної кривої.

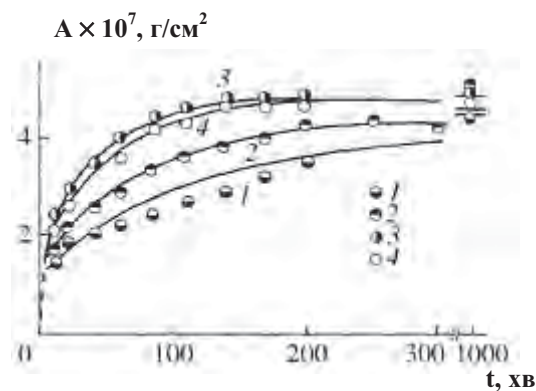


Рис. 1. Кінетичні криві адсорбції полістиролу на хромовій пластинці з розчину в циклогексані при 35°C.  $M_w \times 10^{-3} = 2420$  (1), 670 (2), 7620 (3) и 13400 (4). Експериментальні дані відмічені точками, криві розраховані за рівнянням (11)

Кількість центрів адсорбції на поверхні платівки, блокованих макромолекулою адсорбованого полімеру, має залежати від її розміру  $i$ , отже, від ступеня полімеризації  $v$ . У першому наближенні можна прийняти, що діаметр  $d$  може бути виражений через  $v$  залежністю

$$\ln d = \ln m + a \ln v, \quad (7)$$

де  $m$  і  $a$  – константи.

При цьому з рівнянь (4), (5) отримуємо  $d = 2[M/(\pi N_A A_m)]^{1/2}$ .

Експериментальні дані з адсорбції полістиролу з розчину в циклогексані і тетрахлоркарбоні на хромовій пластинці лягають на прямі в координатах рівняння (6). При цьому коефіцієнт кореляції  $R$  перевищує критичне значення  $R_c$  для рівня значимості 0.05 (табл. 2). Значення  $A_m$ ,  $K_2/K_1$  (і константи адсорбційної рівноваги  $K = K_1/K_2$ , наведені в табл. 2, отримані з відсікання на осі ординат і тангенсів кута нахилу прямих. Дані табл. 2 показують, що відношення констант швидкості  $K_2/K_1$  знижуються, а значення  $K$  і молекулярних майданчиків у насиченому адсорбційному шарі  $s_b$  зростають зі збільшенням молекулярної маси полімеру. З іншого боку, значення  $K_2/K_1$  вище, а величини  $A_m$  і  $K$  нижчі в хорошому розчиннику  $CCl_4$ , ніж у тета-розчиннику (циклогексані при 35 °С). Значення  $s_b$  в хорошому розчиннику більше, а величини менше, ніж у тета-розчиннику, відповідно, внаслідок стеричної взаємодії між петлями і хвостами адсорбованих макромолекул.

Таблиця 2

**Значення параметрів під час адсорбції полістиролу на хромовій пластинці з розчинів в циклогексані та тетрахлоркарбоні у рівноважному стані**

Розчинники	$M_w \times 10^{-4}$	$R$	$R_c$	$K_2/K_1 \text{ см}^{-1}$	$K \times 10^2, \text{ см}$	$A_m \times 10^7, \text{ г/см}^2$	$s_b \times 10^{12}, \text{ см}^2$	$s_c \times 10^{12}, \text{ см}^2$
Циклогексан	67	0.978	0.666	$176 \pm 33$	$0.57 \pm 0.11$	$4.7 \pm 0.5$	$2.4 \pm 0.3$	$2.20 \pm 0.03$
	242	0.998	0.811	$82 \pm 6$	$1.22 \pm 0.09$	$4.67 \pm 0.13$	$8.60 \pm 0.24$	$8.91 \pm 0.12$
	762	0.994	0.811	$33 \pm 3$	$3.0 \pm 0.3$	$4.8 \pm 0.5$	$26.2 \pm 0.3$	$26.3 \pm 0.6$
	1340	0.999	0.811	$31 \pm 1$	$3.22 \pm 0.10$	$4.74 \pm 0.11$	$47.0 \pm 1.1$	$47.8 \pm 1.3$
Тetraхлоркарбон	77.5	0.974	0.950	$408 \pm 290$	$0.24 \pm 0.12$	$1.2 \pm 0.3$	$11 \pm 3$	
	242	0.980	0.878	$247 \pm 89$	$0.40 \pm 0.14$	$1.1 \pm 0.5$	$36 \pm 15$	$37.7 \pm 1.4$
	762	0.957	0.878	$150 \pm 80$	$0.7 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.3$	$134 \pm 50$	$125 \pm 3$

Розмір майданчика, зайнятого макромолекулою на поверхні металеві пластинки, може бути встановлений також інакше. Макромолекула займає об'єм  $v_c$  в насиченому адсорбційному шарі. Його величину можна знайти з формули  $v_c = M/(c_{fm} N_A)$ . Звідси площа поверхні, що відповідає макромолекулі в насиченому адсорбційному шарі,  $s_c = v_c/t_{pm}$ . Тут величини  $c_{fm}$  і  $t_{pm}$  відповідають максимальним значенням  $c_f$  і  $t_p$  для стану, близького до адсорбційно насиченого. З табл. 2 видно, що значення  $s_b$  узгоджуються з величинами  $s_c$ .

Значення  $A_m$  практично незалежні від молекулярної маси полімеру в тета-розчиннику і слабо змінюються в хорошому розчиннику (табл. 2). Мабуть, це пов'язано з тим, що довгі полімерні ланцюги в насиченому адсорбційному шарі сягають далі від поповерхні, ніж короткі ланцюги. Однак, з іншого боку, чим більша товщина насиченого адсорбційного шару, тим меншою стає вміст полімеру в ньому. Дійсно, гранична товщина адсорбційного шару в тета-розчиннику пропорційна квадратному кореню з молекулярної маси полістиролу [8]. Разом з тим граничний середній вміст полістиролу (з молекулярною масою вище  $5 \times 10^5$ ) в адсорбційному шарі лінійно знижується зі збільшенням молекулярної маси з нахилом  $-0.5$  в логарифмічних координатах [8]. Отже, збільшення товщини адсорбційного шару з зростанням молекулярної маси полімеру компенсується зниженням вмісту полімеру в адсорбційному шарі.

Експериментальні дані з адсорбції полістиролу на хромовій пластинці з розчинів у циклогексані, толуолі або тетрахлоркарбоні розташовуються на прямих у координатах рівняння (7) (коефіцієнти кореляції  $R$  наведено в табл. 3). З їх нахилу встановлено, що значення  $a \approx 1/2$  (табл. 3). Варто відзначити, що залежність між граничною товщиною адсорбційного шару і молекулярною

масою полістиролу представляє вираз, аналогічний рівнянню (7) для діаметра  $d$ , причому тангенс кута нахилу становить близько 1/2 в тета-розчиннику і близько 0.4 в хороших розчинниках [8, 9].

Таблиця 3

**Значення констант рівняння (7) для полістиролу, адсорбованого на поверхні хрому з розчинів в циклогексані, тетрахлоркарбоні та толуолі**

Розчинник	$T, ^\circ\text{C}$	$R$	$R_c$	$a$	$m \times 10^8, \text{см}$
Циклогексан	35	0.992	0.666	$0.44 \pm 0.05$	$4.0 \pm 1.0$
	40	0.997	0.811	$0.50 \pm 0.06$	$2.3 + 1.3$
	45	0.985	0.811	$0.50 + 0.03$	$2.5 + 1.4$
Тетрахлоркарбон	35	0.999	0.707	$0.50 \pm 0.02$	$4.5 + 0.9$
Толуол	35	0.999	0.950	$0.49 \pm 0.04$	$7 \pm 3$

Раніше згадувалося, що константа адсорбційної рівноваги також залежить від молекулярної маси полістиролу. При цьому зміна константи швидкості адсорбції може бути обумовлена, наприклад, зміною коефіцієнта дифузії і (або) швидкості реконформації макромолекул зі зростанням розміру макромолекулярного клубка. З іншого боку, стадія відриву полімерного ланцюга від поверхні лімітує швидкість десорбції [19]. Швидкість відриву повинна залежати від кількості сегментів адсорбованої макромолекули, котрі безпосередньо контактують з поверхнею. У свою чергу, остання величина повинна бути функцією ступеня полімеризації.

У першому наближенні можна припустити, що залежність  $K$  від ступеня полімеризації є лінійною:

$$\ln K = \ln b + l \ln v \quad (8)$$

Експериментальні дані з адсорбції полістиролу на хромовій пластинці  $K(v)$  лягають на прямі в логарифмічних координатах. Коефіцієнт кореляції становлять 0.989 і 0.999, а значення  $l$  рівні  $0.5 \pm 0.2$  та  $0.44 \pm 0.2$  для адсорбції з розчинів у циклогексані і тетрахлоркарбоні, відповідно.

Цікаво простежити за зміною товщини насиченого адсорбційного шару полімеру і кількості адсорбованого полімеру в рівноважному стані. Згідно з рис. 2, перша величина зростає пропорційно другій при низьких її значеннях. Подальше зростання величини адсорбції полімеру відбувається вже з невеликою зміною товщини адсорбційного шару. Отже, в останньому випадку маса адсорбованого полімеру в рівноважному стані збільшується переважно за рахунок ущільнення адсорбційного шару.

Аналогічна поведінка спостерігається під час вивчення кінетики адсорбції. На ранній стадії адсорбції товщина адсорбційного шару зростає в часі, і вона практично пропорційна збільшенню кількості адсорбованого полімеру, тоді як на останніх стадіях зростання маси адсорбованого полімеру не супроводжувалося зміною товщини адсорбційного шару.

Рис. 3 відображає залежність між вмістом полістиролу в насиченому адсорбційному шарі  $c_f$  і масою адсорбованого полімеру  $A$ . Ця залежність свідчить про ущільнення адсорбційного шару при збільшенні кількості адсорбованого полімеру. При цьому практично в усьому дослідженому діапазоні зміни  $A$  спостерігається лінійна залежність між нею і  $c_f$ .

Як видно з рис. 1, на початкових стадіях кінетичних кривих спостерігається різке збільшення кількості адсорбованого полімеру. Однак потім процес помітно сповільнюється. В дослідженні [20] також зазначалося, що перша, швидка стадія адсорбції полімеру відбувається протягом дуже короткого проміжку часу, після чого відбувається істотне уповільнення адсорбції. Очевидно, на першій стадії швидкість адсорбції лімітується транспортом макромолекул з об'єму розчину до граничного шару біля поверхні пластинки. Проте на наступній стадії процесу адсорбція полімеру може визначатися масопередачею в граничному шарі і приєднанням макромолекул до поверхні.

Кінетика процесу на цій стадії може бути описана рівнянням, отриманим інтегруванням рівняння (3) при початковій умові  $A(t=0) \rightarrow A_0$ .

$$(\ln F) / t = -K_1 D c_0 + (\ln F_0)(1/t). \quad (9)$$

Тут  $D = 1/A_m + 1/(Kc_0)$ ,  $F = |1 - DA|$  і  $F = |1 - DA_0|$ .



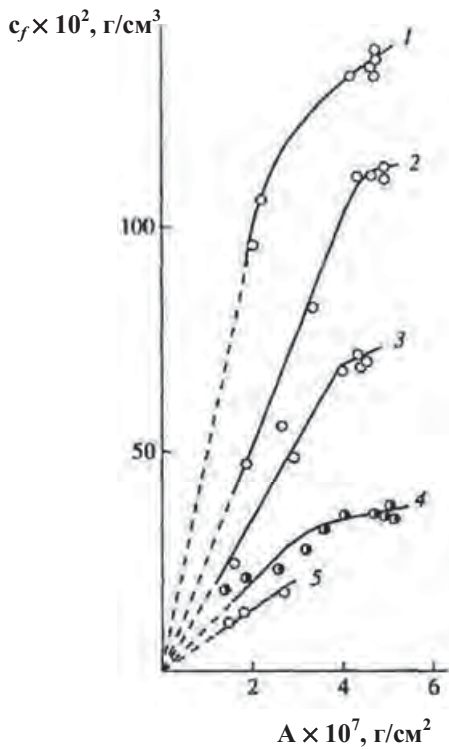


Рис. 2. Залежність між середньоквадратичною товщиною адсорбційного шару і масою полістиролу, адсорбованого на хромовій пластинці з розчину в циклогексані в стані рівноваги при  $35^{\circ}\text{C}$ .  $M_w \times 10^{-3} = 13400$  (7), 7620 (2), 2420 (3), 670 (4) і 110 (5)

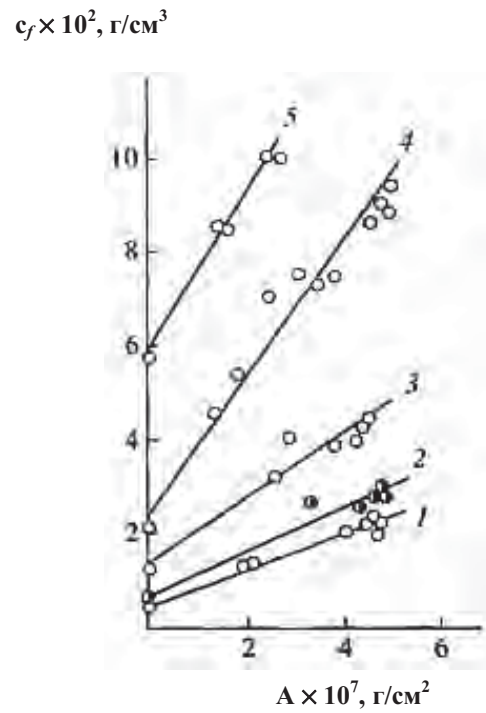


Рис. 3. Вміст полімеру в адсорбційному шарі на поверхні ромової пластинки як функція маси адсорбованого полістиролу в стані рівноваги. Умови адсорбції та нумерація кривих, як на рис. 2

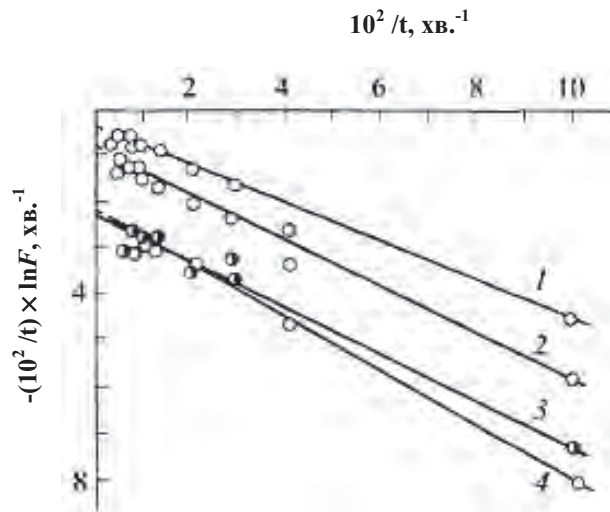


Рис. 4. Залежність між масою адсорбованого полімеру і часом під час адсорбції полістиролу на хромовій пластинці з розчину в циклогексані при  $35^{\circ}\text{C}$  в координатах рівняння (9).  $M_w \times 10^{-3} = 2420$  (1), 670 (2), 13400 (3) і 7620 (4)

Згідно з рис. 4, експериментальні дані з кінетики адсорбції полістиролу на хромовій пластинці укладаються на прямі лінії в координатах рівняння (9). Відсікання на осі ординат дають можливість знайти величини  $K_1$ , а значення тангенса кута нахилу – величини  $A_0$  (див. табл. 4). Для визначення величини  $K_2$  використали рівняння (10), отримане інтегруванням рівняння (3) за тієї самої початкової умови

$$(\ln H)/t = K_2 G + (\ln H_0)(1/t), \quad (10)$$

де  $E = c_0 K$ ,  $G = -(E/A_m + 1)$ ,  $H = |E - GA|$  і  $H_0 = |E + GA_0|$ . Кінетичні дані з адсорбції полістиролу на хромовій пластинці укладаються на прямі в координатах рівняння (10) аналогічно даним, наведеним на рис. 4. За відсіканням на осі ординат відрізків знайдено значення  $K_2$  (табл. 4). Хоча рівняння (9) і (10) не є незалежними, їх спільне використання дозволило знизити похибки визначення індивідуальних констант швидкості адсорбції та десорбції.

Таблиця 4

**Константи швидкості адсорбції  
та десорбції полістиролу з розчину в циклогексані на хромовій пластинці**

$M_w \times 10^4$	$K_1 \times 10^6$ , см/хв	$K_2 \times 10^5$ , хв	$A_0 \times 10^7$ , г/см <sup>2</sup>
67	$1.8 \pm 0.4$	$31 \pm 11$	$1.47 \pm 0.19$
762	$4.1 \pm 0.8$	$13 \pm 3$	$1.71 \pm 0.26$
1340	$3.9 \pm 0.9$	$12.2 \pm 1.6$	$1.49 \pm 0.18$

Варто зауважити, що константи швидкості адсорбції та десорбції нижчі для процесу в хорошому розчиннику ( $K_1 \times 10^6 = 0.2-0.3$  см / хв,  $K_2 \times 10^5 = 3-7$  хв<sup>-1</sup> в тетрахлоркарбоні), ніж у тетарозчиннику (циклогексан при 35°) для тих самих значень молекулярних мас полістиролу. Як передбачають деякі теорії [21–23], в хороших розчинниках більше сегментів полімера контактують з поверхнею. Це може уповільнювати як конформаційні зміни адсорбованих макромолекул, так і їх відривання від поверхні. Цим можна пояснити зниження величин  $K_1$  і  $K_2$  в хороших розчинниках.

Отримані значення констант швидкості адсорбції та десорбції полістиролу дали змогу розрахувати кінетичні криві за наведеним нижче рівнянням, що виведене перетворенням рівності (9):

$$A = [1 - |1 - DA_0| \exp(-K_1 D c_0 t)] / D \quad (11)$$

Рис. 1 демонструє відповідність кінетичних кривих, розрахованих за рівнянням (11), експериментальним даним.

1. Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1986. – Vol. 24, № 2–3. – P. 143.
2. Fleer G.J., Scheutjens J.M.H.M., Cohen Stuart M.A. // *Colloids Surf.* – 1988. – Vol. 31, № 1. – P. 1.
3. Kawaguchi M., Takahashi A. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1992. – Vol. 37. – P. 219.
4. Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *Polymers at Interfaces.* – London: Chapman & Hall, 1993.
5. Edwards S.F. // *Faraday Disc.* – 1995. – Vol. 98, № 1. – P. 1.
6. Stromberg R.R., Tutas D.J., Passaglia E. // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol. 69, № 11. – P. 3955.
7. Gebhard H., Killmann E. // *Ang. Macromol. Chem.* – 1976. – Vol. 53, № 1. – P. 171.
8. Takahashi A., Kawaguchi M., Hirota H., Kato T. // *Macromolecules.* – 1980. – Vol. 13, № 4. – P. 884.
9. Kawaguchi M., Takahashi A. // *Macromolecules.* – 1983. – Vol. 16, № 9. – P. 1465.
10. Ploehn H.J., Russel W.B. // *Macromolecules.* – 1989. – Vol. 22, № 1. – P. 266.
11. McCrackin F.L. *NBS Tech. Note (USA).* – 1969. – P. 479.
12. Kawaguchi M., Takahashi A. // *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* – 1980. – Vol. 18, № 10. – P. 2069.
13. Kawaguchi M., Hayakawa K., Takahashi A. // *Macromolecules.* – 1983. – Vol. 16, № 3. – P. 631.
14. Gregory J. // *Colloids Surf.* – 1988. – Vol. 31, № 1. – P. 231.
15. Kislenko V.N., Berlin Ad. A., Moldovanov M.A. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1993. – Vol. 156, № 2. – P. 508.
16. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А., Молдованов М.А. // *Коллоид, журн.* – 1991. – Т. 53, № 3. – С. 499.
17. Берлин Ад.А., Минько С.С., Кисленко В.Н. и др. // *Коллоид, журн.* – 1994. – Т. 56, № 3. – С. 326.
18. Peterson C, Kwei T.K. // *J. Phys. Chem.* – 1961. – Vol. 65, № 8. – P. 1330.
19. Frantz P., Granick S. // *Physical Review Letters.* – 1991. – Vol. 66, № 7. – P. 899.
20. Dijt J.C., Stuart M.A.C., Hofman J.E., Fleer G.J. // *Colloids Surf.* – 1990. – Vol. 51, № 1. – P. 141.
21. Silberberg A. // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48, № 9. – P. 2835.
22. Hoeve C.A.J. // *J. Polymer Sci. C.* – 1970. – № 30. – P. 361.
23. Hoeve C.A.J. // *J. Polymer Sci. C.* – 1971. – № 31. – P. 1.