

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕЖФАЗНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПАВ

**И.А. Грицкова¹, профессор, Е.В. Милушкова^{1,@}, аспирант,
С.М. Левачев², доцент, Ю.Н. Малахова², младший научный сотрудник,
Э.Н. Телешов⁴, главный научный сотрудник, Д.А. Леванова¹, студент**

¹Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

⁴Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, 105064 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: milushkova-elena@yandex.ru

В работе представлены результаты изучения поведения оксиэтилированных нерастворимых в воде ПАВ различной природы на границе раздела фаз методом осциллирующей капли и методом Ленгмюра. Показано, что оксиэтилированные нерастворимые в воде ПАВ образуют надмолекулярные структуры и формируют на границе раздела вода/воздух стабильные слои.

Ключевые слова: оксиэтилированные нерастворимые в воде ПАВ, межфазный адсорбционный слой, ленгмюровские пленки, надмолекулярные структуры.

STUDY ON RHEOLOGICAL PARAMETERS OF INTERFACIAL ADSORPTION LAYERS OF ETHOXYLATED WATER-INSOLUBLE SURFACTANTS

**I.A. Gritskova¹, E.V. Milushkova^{1,@}, S.M. Levachev², Yu.N. Malakhova³,
E.M. Teleshov⁴, D.A. Levanova¹**

¹M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

³N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia

⁴L.Ya. Karpov Scientific - Research Institute of Physical Chemistry, Moscow, 105064 Russia

@ Corresponding author e-mail: milushkova-elena@yandex.ru

The article presents the results of a study on the behavior of water-insoluble ethoxylated surfactants of different nature on the phase boundary by the method of oscillating drops and by the method of Langmuir-Blodgett films. It was shown that the water-insoluble ethoxylated surfactants form supramolecular structures and stable layers at the water/air interface.

Keywords: ethoxylated insoluble in water surfactant, interfacial adsorption layer, Langmuir film, supramolecular structures.

Введение

Известно [1–3], что при полимеризации стирола в присутствии нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуются полимерные

суспензии с узким распределением частиц по размерам. Их образование обычно связывают с формированием на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) прочных межфазных адсорбционных слоев.

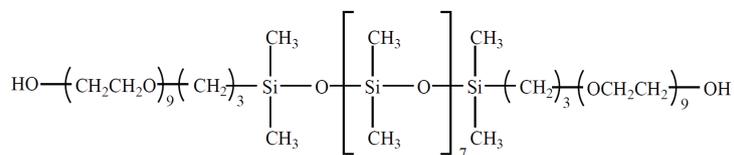
В связи с этим представлялось важным оценить

реологические параметры межфазных адсорбционных слоев оксиэтилированных нерастворимых в воде ПАВ на границе раздела фаз.

Экспериментальная часть

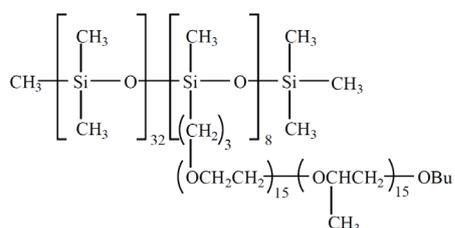
Исходные поверхностно-активные вещества:

1) α, ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксан (ПДМС-ПЭО):



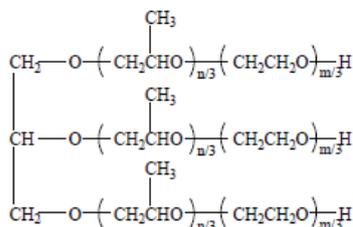
использовали продукт фирмы ООО «ПЕНТА-91», который имеет следующие характеристики: молекулярная масса 1560 г/моль, $d_4^{20} = 1.016 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.4462$;

2) полиоксиалкиленорганосилоксановый блок-сополимер (ПООСБ):



использовали продукт фирмы ООО «ПЕНТА-91», который имеет следующие характеристики: молекулярная масса 16082 г/моль, $d_4^{20} = 0.875 \text{ г/см}^3$;

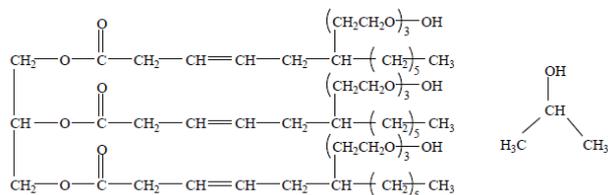
3) продукт алкоголятной полимеризации окиси пропилена с глицерином и последующей блок-сополимеризации с оксидом этилена (Лапрол 6003):



$$n=72 \div 87, m=24 \div 27,$$

использовали продукт фирмы ПАО «Нижекамскнефтехим», который имеет следующие характеристики: молекулярная масса 6000 г/моль, $d_4^{20} = 0.869 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.4550$;

4) смесь оксиэтилированного касторового масла и изопропилового спирта, взятых в объемном соотношении 1:1 (ОЭКМ+ИС):



Методы исследования

Исследование реологических параметров межфазного адсорбционного слоя, образуемого оксиэтилированными нерастворимыми в воде ПАВ, проводили методом осциллирующей капли [4–6] с помощью прибора Kruss DSA30 с блоком DS3265, который позволяет методом висячей капли получить зависимости профиля поверхности капли и межфазного натяжения в процессе изменения объема капли воды, находящейся в объеме толуольного раствора ПАВ. Высокоскоростная видеокамера снимает профиль капли с частотой 100 Гц. Программное обеспечение позволяет рассчитать значения межфазного натяжения и модуля упругости (E) и его составляющих: модуля накопления (E') и модуля потерь (E''). Модуль накопления E' характеризует упругие свойства межфазного адсорбционного слоя, пропорционален размеру деформации поверхности. Модуль потерь E'' характеризует вязкие свойства межфазного адсорбционного слоя, скорости расширения или сжатия поверхности.

Формирование и исследование свойств ленгмюровских пленок проводили с использованием системы Ленгмюра Minitrough Extended (KSV, Финляндия). В качестве субфазы была использована деминерализованная вода, очищенная с помощью Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США), с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см (при 25°C). Субфазу термостатировали при 50°C. В качестве растворителя использовали изопропанол двойной перегонки. Поверхностное давление измеряли с точностью 0.1 мН/м по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки. Поверхностный потенциал измеряли по методу вибрирующего электрода при помощи датчика SPOT (KSV, Финляндия) с точностью 1 мВ. Морфология ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа BAM300 (KSV, Финляндия). Микрофотографии, представленные в данной работе, геометрически скорректированы с учетом наблюдения под углом Брюстера 53.1° и соответствуют участку межфазной поверхности 200×200 мкм. Для линеаризованных участков изотерм поверхностного давления рассчи-

тана сжимаемость монослоя (K) по формуле, где A – площадь на молекулу, π – поверхностное давление, N – число молекул в монослое, T – температура:

$$K = - \frac{1}{A \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_{N,T}}$$

Результаты и их обсуждение

Методом осциллирующей капли определены реологические параметры межфазного адсорбционного слоя ПДМС-ПЭО на границе толуольный раствор ПАВ/вода. При концентрации ПАВ, равной 1.0% мас., получено значение комплексного модуля упругости, равное 1.97 мН/м, причем его составляющие E' (модуль накопления) равен 1.95, E'' (модуль потерь) равен 0.31 мН/м. Для сравнения вклада реологических параметров межфазного адсорбционного слоя в обеспечение устойчивости полимерных дисперсий были привлечены литературные данные по значениям соответствующих параметров для межфазных адсорбционных слоев, образованных белками.

Данное сравнение было выбрано потому, что именно реологические параметры межфазных адсорбционных слоев белков были использованы Ребиндером для создания теории структурно-механического барьера стабилизации дисперсий [7–9]. Для сравнения принципиально различных систем белков и ПДМС-ПЭО используют не абсолютные параметры, а отношение модуля упругости к величине меж-

фазного натяжения [10–17]. Данное соотношение показывает относительный вклад реологических и поверхностных параметров в изменение площади границы раздела фаз. Для эмульсий, стабилизированных белками, этот параметр изменяется в интервале от 0.8 до 3.0 [10, 12, 14, 17]. Для межфазного адсорбционного слоя ПДМС-ПЭО эта величина имеет значение $1.97/1.73 = 1.14$, что соответствует области высокой устойчивости эмульсий.

Образование межфазного адсорбционного слоя оксигилированными нерастворимыми в воде ПАВ с толщиной от 2.0 до 48.2 нм [18] предполагает возможность образования надмолекулярных структур в тонкой пленке, находящейся на границе раздела фаз. Необходимо отметить, что образующаяся структура тонкой пленки может быть неоднородной. Для определения зависимости структуры пленки от количества ПАВ были проведены исследования нанесенных слоев нерастворимыми в воде ПАВ методом Ленгмюра. Были получены изотермы двумерного давления 2D-пленок ПАВ, сформированных на поверхности водной субфазы (рис. 1, 3, 5, 6, 7).

На рис. 1 приведены $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) изотермы ленгмюровской пленки Лапрола 6003 на границе раздела фаз вода-воздух, а на рис. 2 – микрофотографии получаемых тонких пленок под углом Брюстера в зависимости от степени сжатия.

При большой площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ на поверхности водной субфазы ($A_0 \geq 20 \pm 1 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$), и значениях π , близких к

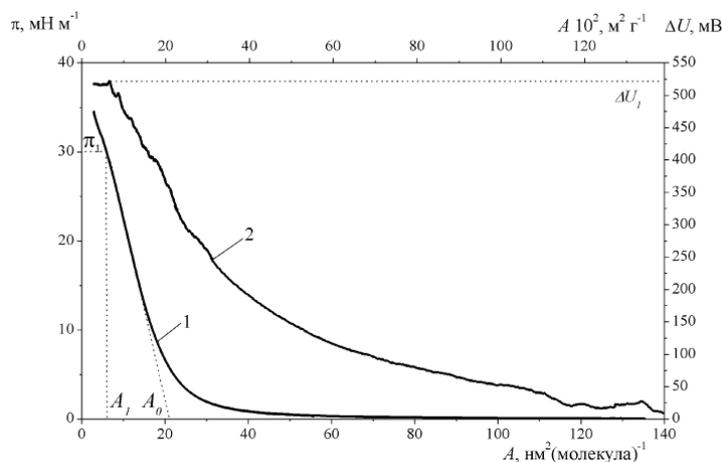


Рис. 1. Изотермы $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) ленгмюровской пленки Лапрола 6003, сформированной на поверхности водной субфазы, $T=20^\circ\text{C}$.

0, обнаружены кластерные структуры молекул ПАВ на межфазной поверхности (рис. 2а). Такое поведение системы подчеркивает высокую склонность молекул данного ПАВ к агрегации в тонкой пленке на границе раздела фаз. При сжатии пленки, т.е. уменьшении площади, приходящейся на молекулу, наблюдается монотонный рост поверхностного давления. Изменение двумерного давления сопровождается моно-

тонным ростом величины поверхностного потенциала. Величина поверхностного давления характеризует величину дипольного момента, возникающего при ориентации молекул ПАВ в межфазном слое. Величина ΔU определяется как величиной дипольного момента индивидуальной полярной группы молекулы ПАВ, их концентрацией на поверхности субфазы, так и их ориентацией относительно границы раздела фаз.

Монотонный рост величины ΔU во всем интервале сжатия тонкой пленки, показывает на неизменность ориентации молекул ПАВ на межфазной границе и определяется повышением их поверхностной концентрации. Причем величина ΔU является более чувствительной, чем двумерное давление, к изменению поверхностной концентрации ПАВ, что находит отражение в том, что рост поверхностного потенциала начинается задолго до начала повышения π .

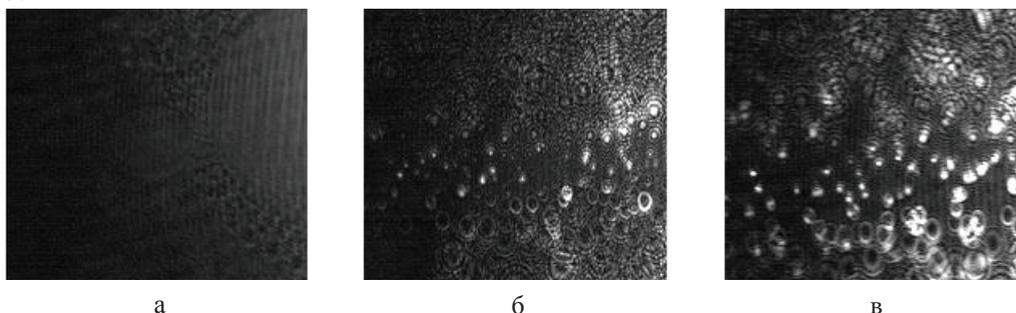


Рис. 2. Микрофотографии под углом Брюстера монослоя Лапрола 6003, сформированного на поверхности водной субфазы при $T = 20^\circ\text{C}$ при сжатии до $\pi = 0.64 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (а), $\pi = 16.5 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (б), $\pi = 32 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (в).

Размер микрофотографий $200 \times 200 \text{ мкм}$.

На изотерме поверхностного давления ленгмюровской пленки оксигилированного касторового масла в смеси с изопропиловым спиртом (1:1) (ОЭКМ+ИС), сформированной в режиме сжатия (рис. 3), присутствует перегиб, образующий плато. Такой ход изотермы двумерного давления показывает, что в этой области наблюдается интенсивная агрегация молекул ПАВ, сопровождающаяся резким увеличением количества кластерных структур на межфазной поверхности.

Уменьшение скорости роста поверхностного потенциала при увеличении концентрации ПАВ на границе раздела фаз связано с изменением их относительной ориентации в пленке. Возможно, часть оксигиленовых групп переходят от вертикальной к преимущественно горизонтальной ориентации отно-

В области сжатия поверхностной пленки, характеризующейся ростом двумерного давления, фиксируется увеличение площади и контрастности кластерных структур, обнаруженных под углом Брюстера (рис. 2б). Данная закономерность сохраняется вплоть до достижения коллапса тонкой пленки, происходящего при $\pi_1 = 30 \pm 2 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, и площади, приходящейся на молекулу, равной $A_1 = 6 \pm 0.2 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$ (рис. 2в).

сительно поверхности водной субфазы.

Морфология ленгмюровского монослоя ОЭКМ+ИС была изучена под углом Брюстера, микрофотографии представлены на рис. 4. До начала подъема π при наблюдении под углом Брюстера на микрофотографиях заметен лишь однородный слой на поверхности воды (рис. 4а). Дальнейшее сжатие пленки до площади, приходящуюся на молекулу, до $A_0 = 3.5 \pm 0.2 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$, приводит к формированию монослоя ОЭКМ+ИС на границе раздела фаз вода-воздух. На микрофотографиях под углом Брюстера становится заметным появление слабоконтрастных агрегатов на однородном фоне (рис. 4б), т.е. для данного ПАВ образование кластерных структур наблюдается при значениях двумерного давления выше $8 \text{ мН}/\text{м}$.

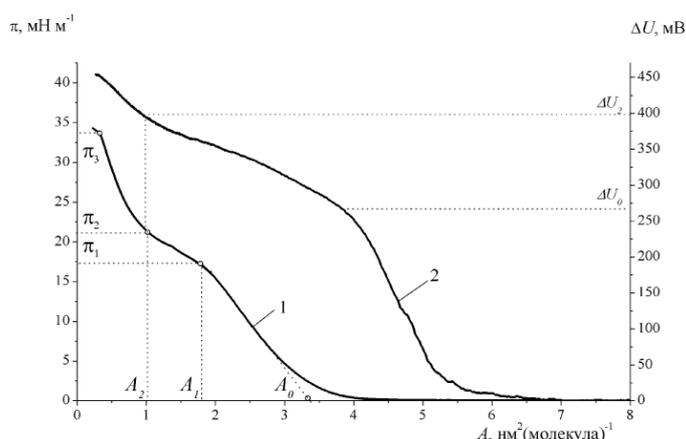


Рис. 3. Изотермы $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) ленгмюровской пленки оксигилированного касторового масла в смеси с изопропиловым спиртом (1:1), сформированной на поверхности водной субфазы, $T = 20^\circ\text{C}$.

На микрофотографиях под углом Брюстера в точке перегиба $\pi - A$ изотермы, соответствующей выходу на плато, и на самом плато происходит увеличение количества и контрастности кла-

стерных структур (рис. 4в,г). На микрофотографиях при высоких степенях сжатия ленгмюровской пленки ОЭКМ+ИС происходит слияние агрегатов друг с другом (рис. 4е).

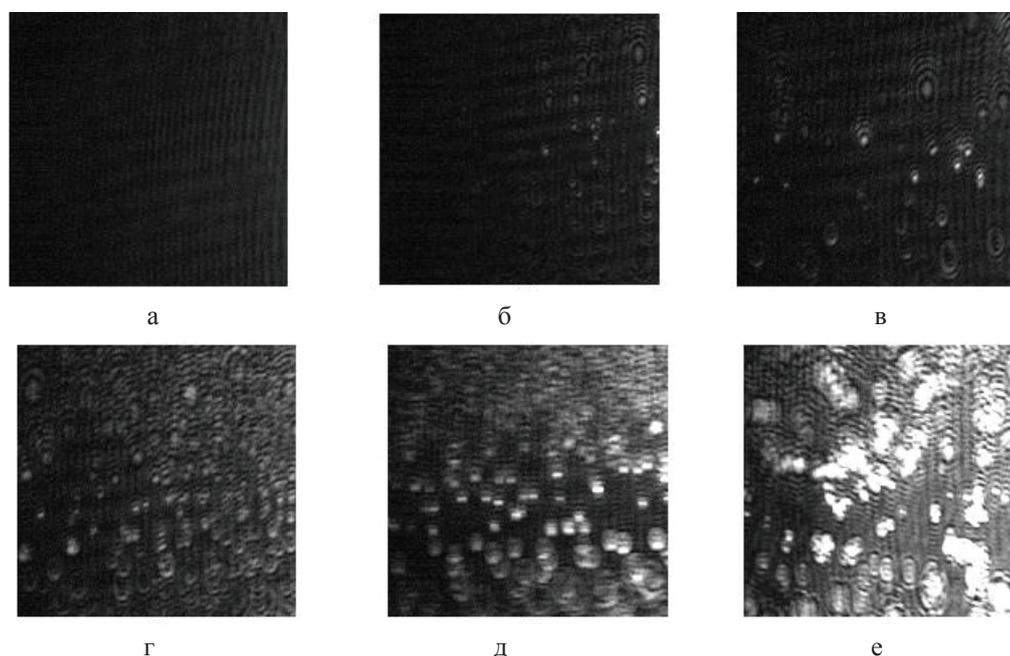


Рис. 4. Микрофотографии под углом Брюстера монослоя оксиэтилированного касторового масла в смеси с изопропиловым спиртом (1:1), сформированного на поверхности водной субфазы при $T = 20^\circ\text{C}$ при сжатии до $\pi=0.90 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (а), $\pi=8.4 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (б), $\pi=15.6 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (в), $\pi=19.8 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (г), $\pi=20.9 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (д), $\pi=34.4 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (е). Размер микрофотографий $200\times 200 \text{ мкм}$.

На кривой $\pi - A$ изотермы ленгмюровской пленки α,ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксана (ПДМС-ПЭО), сформированной на поверхности водной субфазы (рис. 5), отсутствует участок выхода на плато, что может быть связано с тем, что силоксановая

цепь в молекуле ПДМС-ПЭО короткая. С увеличением π осуществляется монотонный рост ΔU , причем рост поверхностного потенциала начинается до увеличения поверхностного давления.

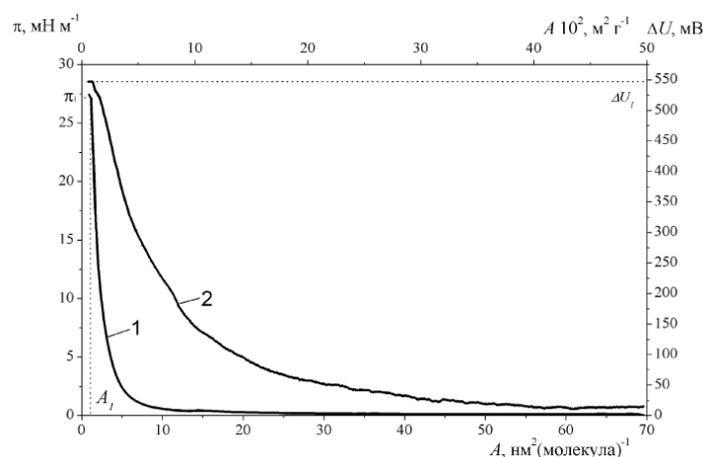


Рис. 5. Изотермы $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) ленгмюровской пленки ПДМС-ПЭО, сформированной на поверхности водной субфазы, $T=20^\circ\text{C}$.

При дальнейшем сжатии поверхностной пленки ПДМС-ПЭО до площади на молекулу, равной $A_1 = 1 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$, и поверхностного давления $\pi = 27 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, на изотерме $\pi - A$ заметен перегиб, кор-

релирующий с коллапсом монослоя. Максимальное зафиксированное значение поверхностного потенциала составляет $\Delta U_1 = 550 \text{ мВ}$.

На рис. 6 представлены $\pi - A$ и $\Delta U - A$ изотермы

ленгмюровской пленки полиоксипропилендиоксидного блоксополимера (ПООСБ), сформированной в режиме сжатие-расширение. Так как гребнеобразный блоксополимерный ПАВ ПООСБ имеет

иное строение молекулы, то при сжатии монослоя демонстрирует изотерму с одним перегибом, похожим на вырожденное плато.

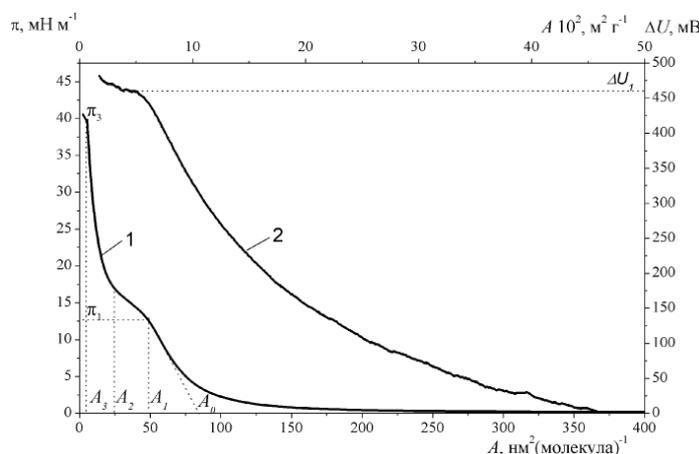


Рис. 6. Изотермы $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) ленгмюровской пленки ПООСБ, сформированной на поверхности водной субфазы, $T = 20^\circ\text{C}$.

Дальнейшее сжатие ленгмюровского монослоя ПООСБ до площади, занимаемой молекулой, равной $A_1 = 50 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$, приводит к переходу на участок плато. Среднее значение поверхностного давления на редуцированном плато составляет $\pi_1 = 13 \pm 0.5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

Кроме того, была исследована смесь ПДМС-ПЭО и ПООСБ, взятых в массовых соотношениях 1:1 и 2:1 соответственно. Смешение веществ в эквивалентных количествах приводит к смещению

изотермы поверхностного давления по площади, приходящейся на молекулу. Так, например, для формирования адсорбционного монослоя индивидуального вещества ПООСБ значение площади на молекулу составляет $A_0 = 80 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$, а для смеси $A_0 = 40 \pm 1 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$. При дополнительном введении ПДМС-ПЭО (массовое соотношение 2:1), происходит дальнейшее смещение изотермы до $A_0 = 25 \pm 1 \text{ нм}^2(\text{молекула})^{-1}$ (рис. 7).

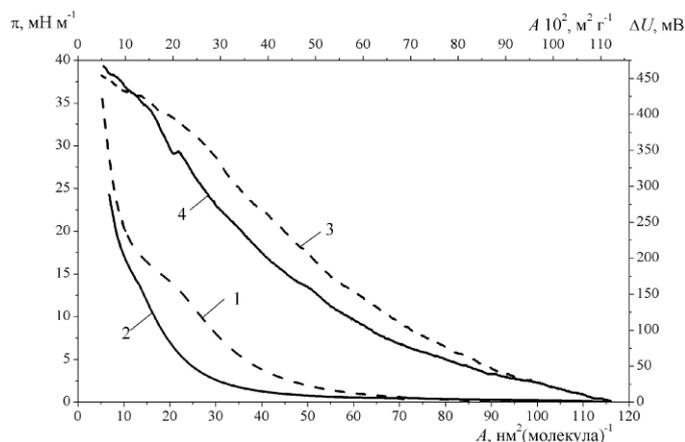


Рис. 7. Изотермы $\pi - A$ (1-2) и $\Delta U - A$ (3-4) ленгмюровской пленки смеси ПДМС-ПЭО и ПООСБ в массовом соотношении 1:1 (пунктир) и 2:1 (сплошная), сформированной на поверхности водной субфазы, $T=20^\circ\text{C}$.

$\Delta U - A$ изотермы, полученные при сжатии монослоя, сформированного на поверхности воды у ПДМС-ПЭО и ПООСБ, похожи по форме. А значение поверхностного потенциала при выходе на плато является постоянной величиной. Основное отличие изотерм, полученных для смесей, от изотерм, полученных для отдельных веществ, заключается только в смещении по площади на молекулу.

В работе при изучении морфологии поверхностной пленки смеси ПДМС-ПЭО и ПООСБ, взятых в массовом соотношении 2:1 соответственно, были получены микрофотографии под углом Брюстера на участке роста поверхностного давления. С ростом поверхностного давления образуются кластерные структуры дискообразной формы (рис. 8).



Рис. 8. Микрофотография под углом Брюстера монослоя смеси ПДМС-ПЭО и ПООСБ в соотношении 2:1, сформированного на поверхности водной субфазы при $T = 20^\circ\text{C}$ при сжатии до $\pi = 7.0 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Размер микрофотографии $200 \times 200 \text{ мкм}$.

При изучении свойств смесей кремнийорганических ПАВ в поверхностных пленках на границе раздела вода-воздух было обнаружено изменение формы $\pi - A$ изотермы в зависимости от соотношения компонентов. Для смеси ПДМС-ПЭО и ПООСБ преобладание доли ПООСБ приводит к тому, что $\pi - A$ и $\Delta U - A$ изотермы полностью аналогичны по форме изотерме, наблюдаемой при сжатии лэнгмюровской пленки индивидуального вещества ПООСБ. Единственное отличие – сдвиг в сторону больших площадей на молекулу.

Полученные результаты показывают высокую поверхностную активность оксиэтилированных нерастворимых в воде ПАВ на границе вода/воздух, сопровождающуюся процессом агрегации молекул в тонкой пленке. Максимальное снижение двумерного давления в случае углеводородных ПАВ (Лапрола 6003, оксиэтилированного касторового масла в смеси с изопропиловым спиртом (1:1)) составляет 32-35 мН/м соответственно, а кремнийорганического ПАВ (ПДМС-ПЭО) – 27 мН/м.

Важно отметить, что все исследованные ПАВ образуют молекулярно неоднородные пленки на межфазной границе. Структура таких пленок может быть представлена в виде чередующихся участков мономолекулярных слоев и более толстых (полислоистых) кластерных структур. Увеличение концентрации ПАВ на поверхности раздела фаз приводит к повышению числа кластеров молекул ПАВ и их доли в общей площади пленки.

Выводы

Таким образом, на модельных системах – лэнгмюровских пленках оксиэтилированных нерастворимых в воде ПАВ – показано, что ПАВ претерпевают конформационные превращения, образуя надмолекулярные структуры и формируют на границе раздела вода/воздух стабильные слои.

Источник финансирования данной работы – грант РФФИ № 13-03-12251.

Список литературы:

1. Грицкова И.А., Жданов А.А., Чирикова О.В., Хачатурян И.В. // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 1994. Т. 36. № 7. С. 1205–1208.
2. Крашенинникова И.Г. Полимерные суспензии медико-биологического назначения с узким распределением частиц по размерам: дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2007. 289 с.
3. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.M., Milushkova E.M., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicone*. 2015. V. 7. № 2. P. 217–227.
4. Krägel J., Derkach S.R. // *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci*. 2010. V. 15. № 4. P. 246–255.
5. Derkach S.R., Levachov S.M., Dyakina T.A. // *Progress in Colloid & Polymer Sci*. 2010. V. 138. P. 109–114.
6. Деркач С.Р., Kragel J., Miller R. // *Коллоидный журн.* 2009. Т. 71. № 1. С. 5–22.
7. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 286 с.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 512 с.
9. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д. // *Коллоидный журн.* 1998. Т. 60. № 5. С. 598–612.
10. Dimitrova T.D., Leal Calderon F. // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 3235–3244.
11. Pereira L.G.C., Theodoly O., Blanch H.W., Radke C.J. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 2349–2356.
12. Pereira L.G.C., Johansson C., Radke C.J., Blanch H.W. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 7503–7513.
13. Freer E.M., Yim K.S., Fuller G.G., Radke C.J. // *Water Interface*. 2004. V. 20. P. 10159–10167.
14. Reynolds B.J., Ruegg M.L., Balsara N.P., Radke C.J. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 3265–3272.
15. Leonhard K., Prausnitz J.M., Radke C.J. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 9201–9207.
16. Howes J., Radke C.J. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 1835–1844.
17. Park Y., Franses E.I. // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 10. P. 6932–6942.
18. Милушкова Е.В. Гетерофазная полимеризация малорастворимых в воде мономеров в присутствии оксиэтилированных нерастворимых в воде ПАВ: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2015. 24 с.

References:

1. Gritskova I.A., Zhdanov A.A., Chirikova O.V., Khachaturyan I.V. // *Vysokomolekul. soedineniya. Seriya B. (Polymer Science. Series B)*. 1994. V. 36. № 7. P. 1205–1208.
2. Krashenninnikova I.G. *Polimernye suspenzii mediko-biologicheskogo naznacheniya s uzkim raspredeleniem chastic po razmeram (Polymer*

suspensions biomedical destination with a narrow distribution of particle size): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.: MITHT, 2007. 289 p.

3. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.M., Milushkova E.M., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicone*. 2015. V. 7. № 2. P. 217–227.

4. Krägel J., Derkach S.R. // *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.* 2010. V. 15. № 4. P. 246–255.

5. Derkach S.R., Levachov S.M., Dyakina T.A. // *Progress in Colloid & Polymer Sci.* 2010. V. 138. P. 109–114.

6. Derkach S.R., Kragel J., Miller R. // *Colloid Journal*. 2009. V. 71. № 1. P. 5–22.

7. Izmajlova V.N., Rebinder P.A. *Strukturoobrazovanie v belkovykh sistemakh (Structure formation in protein systems)*. M.: Nauka, 1974. 286 p.

8. Voyuckij S.S. *Kurs kolloidnoj khimii (Course of colloid chemistry)*. M.: Khimiya, 1964. 512 p.

9. Izmajlova V.N., Yampol'skaya G.P., Tulovskaya Z.D. // *Colloid Journal*. 1998. V. 60. № 5. P. 598–612.

10. Dimitrova T.D., Leal Calderon F. // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 3235–3244.

11. Pereira L.G.C., Theodoly O., Blanch H.W., Radke C.J. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 2349–2356.

12. Pereira L.G.C., Johansson C., Radke C.J., Blanch H.W. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 7503–7513.

13. Freer E.M., Yim K.S., Fuller G.G., Radke C.J. // *Water Interface*. 2004. V. 20. P. 10159–10167.

14. Reynolds B.J., Ruegg M.L., Balsara N.P., Radke C.J. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 3265–3272.

15. Leonhard K., Prausnitz J.M., Radke C.J. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 9201–9207.

16. Howes J., Radke C.J. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 1835–1844.

17. Park Y., Franses E.I. // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 10. P. 6932–6942.

18. Milushkova E.V. *Geterofaznaya polimerizaciya malorastvorimykh v vode monomerov v prisutstvii oksietilirovannykh nerastvorimykh v vode PAV (Heterophase polymerization of slightly soluble monomers in water in the presence of ethoxylated surfactant insoluble in water): abstract of the Ph.D. dissertation*. M.: MITHT, 2015. 24 p.