

УДК 541:183:532.64

**КРАЕВЫЕ УГЛЫ СМАЧИВАНИЯ КАК ИНДИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ
ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИМЕРОВ**

© 2011 Ю.Г. Богданова*, В.Д. Должикова, Д.С. Цветкова, И.М. Карзов, А.Ю. Алентьев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет**Статья поступила 14 мая 2011 г.*

Продemonстрированы возможности метода смачивания для характеристики структуры поверхностей полимеров и адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) на полимерных поверхностях, а также для определения энергетических характеристик полимерных поверхностей на различных границах раздела и использования этих величин для оптимизации выбора полимеров при решении конкретных практических задач.

Ключевые слова: смачивание, структура поверхности полимеров, поверхностная энергия, свободный объем, адгезия, адсорбционные слои, поверхностно-активные вещества.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры широко используются в различных технологиях в качестве связующих (матриц) и аппретов при создании композиционных материалов широкого спектра применения, защитных покрытий, стабилизаторов дисперсных систем и др. Развитие принципов макромолекулярного дизайна и создание новых каталитических систем позволяет синтезировать полимеры заданного химического строения с контролируемыми физико-химическими характеристиками. Эффективность использования полимеров для решения практических задач во многом зависит от структуры их поверхностей (микрорельеф, наличие различных функциональных групп), которая оказывает влияние на протекание многих процессов на твердой поверхности (адсорбция из газовой фазы и жидкости, химические реакции, конденсация жидкости в микропорах, смачивание и растекание жидкости по твердой поверхности).

В настоящее время существует множество физико-химических методов исследования структуры поверхности твердых тел: рентгеноструктурный анализ (РСА), микроскопия поверхности, оптические и квантово-химические методы анализа конформации макромолекул в поверхностных слоях полимеров и др. Однако экспрессным и простым в аппаратном оформлении методом контроля состояния твердой поверхности до сих пор остается метод смачивания, основанный на измерении краевых углов жидкостей на поверхности твердых тел в различных условиях: натекания θ_a (при нанесении капли жидкости на твердую поверхность), оттекания θ_r (при подведении пузырька воздуха к поверхности образца, погруженного в жидкость) и избирательного смачивания θ_{wo} (при установлении равновесия между поверхностью раздела двух несмешивающихся жидкостей, например воды (j_1) и углеводорода (j_2), и твердой поверхностью) (рис. 1) [1].

Равновесный краевой угол смачивания (θ) определяется законом Юнга:

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}, \quad (1)$$

* E-mail: yulibogd@yandex.ru



Рис. 1. Схема измерения краевых углов в условиях натекания (а), оттекания (б) и избирательного смачивания (в)

где γ_{sv} , γ_{sl} и γ_{lv} — удельные свободные поверхностные энергии границ раздела фаз, участвующих в смачивании (твердое тело—газ, твердое тело—жидкость и жидкость—газ соответственно).

Равновесное значение θ зависит от многих факторов, в том числе от шероховатости поверхности и наличия на ней различных функциональных групп. Поэтому при аттестации поверхности любой химической природы обязательным является измерение краевых углов θ_a и θ_r . Гистерезис краевых углов $\theta = (\theta_a - \theta_r)$ определяет степень однородности твердой поверхности. Для гладких и однородных поверхностей в режиме гомогенного смачивания (жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, заполняя впадины) $\Delta\theta \approx 0$. Чувствительность краевых углов к энергетической неоднородности поверхности*, связанной с ее микрорельефом, зависит от количества и морфологии дефектов (впадин и выступов), а также от их ориентации по отношению к перемещению периметра смачивания и составляет от нескольких нанометров до 10 мкм [2, 3].

Возможность оценить степень энергетической неоднородности твердой поверхности с точки зрения наличия на ней участков с различной смачиваемостью (в том числе из-за химической неоднородности) дает теория смачивания гетерогенных поверхностей. В самом простом случае, если поверхность состоит из двух типов участков, краевой угол на ней определяется уравнением Касси—Бакстера:

$$\cos\theta = \phi\cos\theta_1 + (1-\phi)\cos\theta_2, \quad (2)$$

где ϕ — доля участков, характеризующихся краевым углом θ_1 ; $(1-\phi)$ — доля участков с краевым углом θ_2 [4]. Уравнение (2) дает возможность рассчитать степень модифицирования поверхности в результате адсорбции ПАВ или химических реакций, что важно для экспрессного выбора оптимальных условий модифицирования (время модифицирования, концентрации реагентов).

При смачивании твердых тел с высокой γ_{sv} (например, металлов, ионных кристаллов) краевой угол зависит от адсорбции паров смачивающей жидкости перед фронтом капли, что существенно усложняет исследования [4]. Для низкоэнергетических поверхностей ($\gamma_{sv} \leq 60$ мДж/м² [4]) адсорбцией паров смачивающей жидкости перед фронтом капли можно пренебречь и полагать $\gamma_{sv} \approx \text{const}$. Это допущение открывает возможности для экспрессного определения энергетических характеристик поверхностей полимеров на различных межфазных границах (γ_{sv} и γ_{sl}) методом смачивания. Для расчета γ_{sv} используют разные подходы [1, 5]. Молекулярная теория смачивания позволяет определить вклад не скомпенсированных на границе раздела дисперсионных (d) и полярных (p) межмолекулярных взаимодействий в величину γ_{sv} при допущении аддитивности вкладов этих взаимодействий: $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ [1, 4, 5]. Это позволяет получить информацию о плотности упаковки макромолекул в поверхностном слое и наличии на поверхности функциональных групп, которое зависит от конформационного состояния макромолекул. Такая информация позволяет определить пути направленного варьирования поверхностных свойств полимеров путем химического модифицирования или изменения условий нанесения пленок (растворитель, температурно-временные условия удаления растворителя и др.). Для расчета γ_{sl} полимерных поверхностей при контакте с жидкостями часто необходимы специальные методики контроля изменения межфазной энергии границы полимер—жидкость из-за наличия на поверхности полимера лабильных макромолекул или функциональных групп, способных к изменению конформации, для того, чтобы минимизировать γ_{sl} , а также из-за возможного включения жидкости в поверхностный слой полимера [6]. Поскольку γ_{sv} и γ_{sl} определяют механическую стабильность полимеров и материалов на их основе при длительном

* Минимальный размер дефекта, при котором может наблюдаться гистерезис смачивания.

контакте с различными средами, адгезионные и адсорбционные свойства полимеров, информация об их величинах крайне важна для прогноза перспектив использования полимеров при решении различных практических задач [7].

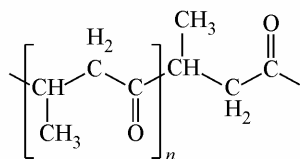
Модифицирование поверхностей полимеров адсорбционными слоями ПАВ и их смесей позволяет регулировать γ_{SV} и γ_{SL} при сохранении механических свойств полимерных материалов. Эффективность модифицирования определяется закономерностями адсорбции и строением адсорбционных слоев ПАВ на поверхности полимеров. Измерение краевых углов растворов ПАВ или их бинарных смесей на поверхности полимеров дает возможность рассчитать адсорбцию ПАВ, определить состав слоев, сформированных из растворов бинарных смесей ПАВ на твердой поверхности [8, 9]. Смачивание модифицированной поверхности водой позволяет определить распределение и преимущественную ориентацию молекул ПАВ в адсорбционном слое не только на поверхности полимера, но и на других твердых поверхностях [10, 11].

В данной работе продемонстрированы возможности метода смачивания для контроля структуры поверхностей полимеров, определения энергетических характеристик их поверхностей и исследования структуры модифицирующих слоев ПАВ на полимерных поверхностях.

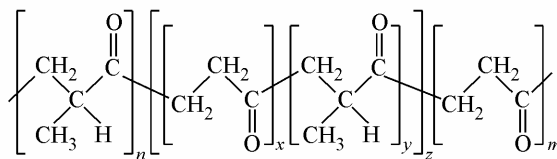
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы поверхностные свойства пленок полимеров различных классов: полиолефинкетоны (ПОК)*, метатезисные полиинорборнены (МПНБ)**, модифицированная эпоксиноволачная смола (ЭНФБ/ПАК) (рис. 2), полиэтилен (ПЭ), полистирол (ПС). Пленки поли-

Полиолефинкетоны (ПОК):

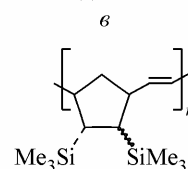
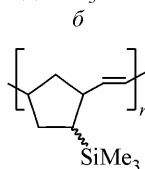
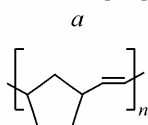


Двойной сополимер (PCO),
содержание СО 7 мольн. %

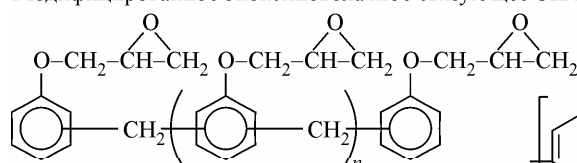


Тройной сополимер (PECO),
содержание пропилена 6 мол. %.

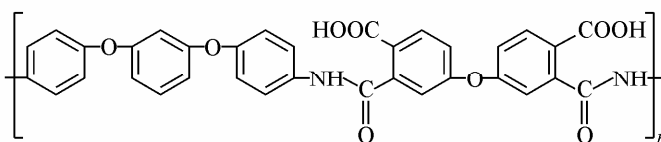
Метатезисные полиинорборнены (МПНБ): *n*-МПНБ (*a*), Me₃Si-МПНБ (*б*), (Me₃Si)₂-МПНБ (*в*).



Модифицированное эпоксиноволачное связующее ЭНФБ:



Эпоксиноволачная смола ЭФ-16 –
основной компонент ЭНФБ (50,1 мас. %) в смеси растворителей этанол-ацетон (2:1)



Модификатор ЭНФБ –
поли-4-{3-[(4-[3-(4-аминофенокси)фенокси]фенил)амино]карбонил}-
4-карбоксифенокси}фталевая кислота в растворе диметилформамида

Рис. 2. Структурные формулы мономерных звеньев полимеров

* Благодарим сотрудников ИПХФ РАН д.х.н., проф. Г.П. Белова и н.с. О.Н. Голодкова за предоставленные образцы.

** Благодарим сотрудников ИНХС РАН д.х.н., проф. Е.Ш. Финкельштейна и с.н.с., к.х.н. М.Л. Грингольц за предоставленные образцы.

Краевые углы воды на поверхности полимерных пленок

Полимер	ПОК		МПНБ			ПЭ	ПС	ППМ	ППМ—Pd
	PCO	PECO	n-МПНБ	Me ₃ Si—МПНБ	(Me ₃ Si) ₂ —МПНБ				
$\theta_a(w)$, град.	80	63	80	84	97	104	86	85	138
$\theta_r(w)$, град.	43	43	59	58	75	96	84	81	98

меров наносили поливом из растворов на твердый носитель (алюминиевую пластинку). ПОК наносили из 3 % растворов ПОК в хлороформе (ХЧ), МПНБ — из 0,5 % растворов МПНБ в толуоле (ХЧ) с последующим высушиванием (24 ч) при комнатной температуре. Пленки ЭНФБ с различным содержанием ПАК $\omega = (0—3)$ мас.% получали из смесей растворов ЭНФБ и ПАК с последующим нагревом 6 ч при 160 °С. При этих условиях полностью происходит соотверждение компонентов композиции [12]. Полистирол и полиэтилен наносили из 0,5 % растворов в толуоле и хлороформе (70 °С) соответственно с последующим высушиванием (24 ч) при комнатной температуре. Толщина пленок* 200—500 нм.

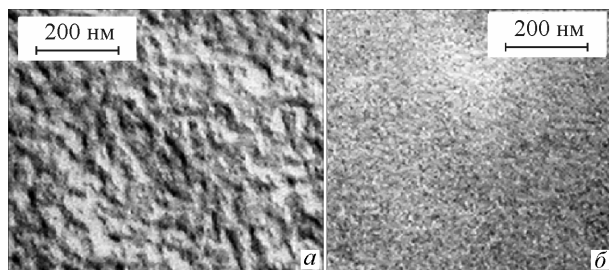
Также были исследованы поверхностные свойства полуволоконных полипропиленовых мембран (ППМ) толщиной ~20 мкм со средним размером пор 30 нм, модифицированных наночастицами Pd**. По данным РСА такое модифицирование приводит к образованию на поверхности ППМ кластеров наночастиц Pd размером (10—40) нм [13].

Образцы ПОК, МПНБ, ПЭ, ПС и ППМ аттестовали по краевым углам натекания и оттекания воды (табл. 1). Измерения краевых углов проводили по стандартной методике с точностью $\pm 1^\circ$ [7].

Удельную свободную поверхностную энергию полимеров γ_{SV} , ее дисперсионную γ_{SV}^d и полярную γ_{SV}^p компоненты определяли двухжидкостным методом, используя в качестве тестовых жидкостей воду и этиленгликоль [7]. Для определения равновесной межфазной энергии границы полимер—жидкость использовали методику Е. Рукенштейна [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для пленок ПОК, МПНБ и ПЭ наблюдается значительный гистерезис краевых углов $\Delta\theta$ (см. табл. 1). При химической гетерогенности пленок $\Delta\theta$ сопутствует значительный разброс $\theta_a(w)$ и асимметрия капель, чего не наблюдалось для данных объектов. Это позволило однозначно связать $\Delta\theta$ именно с шероховатостью поверхности пленок. В качестве примера влияния шероховатости поверхности на величину $\Delta\theta$ на рис. 3 представлены фотографии поверхностей ПОК, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)***. Максимальная высота микровыступов составляет 20 нм для PCO и 10 нм для PECO (рис. 3). Уменьшение шероховатости поверхности соответствует уменьшению $\Delta\theta$.



При смачивании ППМ реализуется режим гомогенного смачивания, поскольку $\Delta\theta$ незначительна (см. табл. 1). Модифицирование поверхности ППМ наночастицами Pd (ППМ—Pd) приводит к значительному воз-

Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхностей пленок PCO (а) и PECO (б)

* Определена методом пьезоэлектрического микровзвешивания.

** Благодарим д.х.н., проф. В.В. Волкова (ИНХС РАН) за предоставленные образцы.

*** Благодарим с.н.с. ИПХФ РАН, к.х.н. А.В. Шапагина за проведенные исследования.

Т а б л и ц а 2

Взаимосвязь удельной свободной поверхностной энергии метатезисных полиноборборненов γ_{SV} с их молярным объемом V_m и газопроницаемостью Q

Параметр	<i>n</i> -МПНБ	(Me ₃ Si)—МПНБ	(Me ₃ Si) ₂ —МПНБ
γ_{SV}	24	19	16
γ_{SV}^p	4	4	4
γ_{SV}^d	20	15	12
M_m , г/моль	94	166	238
ρ , г/см ³	1,00	0,92	0,95
V_m^* , см ³ /моль	95,9	180,4	237,1
Q (O ₂), Баррер**	3 [16]	21 [17]	95 [18]
Q (H ₂), Баррер**	26 [16]	90 [17]	375 [18]

* $V_m = M_m/\rho$, где M_m — молярная масса мономерного звена; ρ — плотность полимера.

** 1 Баррер = 10^{-10} см³ (н.у.)·см/см²·с·см рт. ст.

Величиной, весьма чувствительной к плотности упаковки макромолекул а, следовательно, полимерных цепей в поверхностном слое, является дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии полимера γ_{SV}^d . Так, в работе [15] при изучении кинетики конформационных перестроек в поверхностных слоях стеклообразных полимеров при десорбции остаточного растворителя было отмечено увеличение γ_{SV}^d при увеличении плотности упаковки макромолекул в поверхностных слоях полимера. Для МПНБ наблюдается обратный эффект: при введении Me₃Si-групп в мономерное звено γ_{SV} уменьшается в ряду *n*-МПНБ—(Me₃Si)—МПНБ—(Me₃Si)₂—МПНБ за счет снижения γ_{SV}^d (табл. 2), что может свидетельствовать об уменьшении плотности упаковки макромолекул в поверхностном слое. В этом же ряду МПНБ закономерно увеличиваются молярный объем полимеров и газопроницаемость полимерных пленок (см. табл. 2).

Рост газопроницаемости в рядах родственных полимеров с закономерно изменяющейся структурой определяется увеличением свободного объема, т.е. разрыхлением упаковки полимерных цепей в объеме полимера.

Сопоставление поверхностных ($\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^d$) и объемных (V_m , Q) свойств полимеров показывает, что введение Me₃Si-групп в мономерное звено МПНБ приводит к разрыхлению упаковки полимерных цепей в ряду *n*-МПНБ—(Me₃Si)—МПНБ—(Me₃Si)₂—МПНБ как в объеме, так и на поверхности пленок. Полученные данные позволяют полагать, что γ_{SV}^d может служить индикатором изменения свободного объема в ряду полимеров с закономерно изменяющейся химической структурой мономерного звена. Развитие исследований в этом направлении чрезвычайно важно при оптимизации выбора полимеров для газоразделительных мембран.

Чувствительность θ к изменению химической структуры поверхности демонстрируют данные табл. 3, полученные при исследовании методами смачивания и высокотемпературной ИК—Фурье спектроскопии* зависимости степени конверсии эпоксидных групп ЭНФБ (χ) от содержания модификатора ПАК (ω) при соотверждении композиции ЭНФБ/ПАК. В интервалах $\omega \in (0;1)$ и $\omega \in (7;10)$ $\theta_a(w)$ оказались более чувствительны к изменению химического состава поверхности, чем ИК спектры отражения.

Т а б л и ц а 3

Зависимость краевых углов капель воды $\theta_a(w)$ и степени конверсии эпоксидных групп ЭНФБ χ от состава отвержденной композиции ЭНФБ/ПАК

	0	0,5	1	2	3	5	7	10
ω , масс.%	75	73	71	66	64	68	73	74
$\theta_a(w)$								
χ , %		7		46	60	45		7

растанию $\theta(w)$ и увеличению гистерезиса краевых углов, что связано с возникновением многомодальной шероховатости поверхности ППМ и переходом к гетерогенному режиму смачивания (когда жидкость не проникает во впадины на поверхности) [3]. Полученный результат указывает на принципиальную возможность получения супергидрофобной поверхности ППМ путем модифицирования ее наночастицами Pd [14].

* Благодарим сотрудников ИНХС РАН д.х.н., проф. Г.Н. Бондаренко и с.н.с., к.х.н. Ю.В. Костину за помощь и консультации при проведении исследований и анализе результатов.

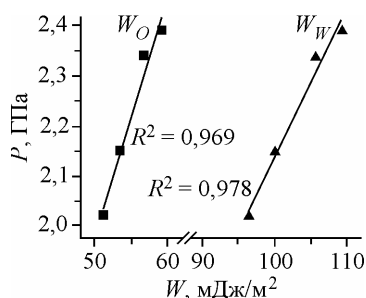


Рис. 4. Корреляционные зависимости работы адгезии ЭНФБ/ПАК к стекловолокну (W) и прочности микропластиков (P) на разрыв

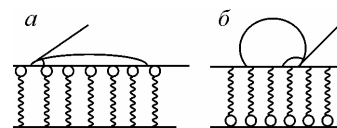


Рис. 5. Краевые углы воды при гидрофилизации (а) и гидрофобизации (б) поверхности

Определение γ_{SL} позволяет рассчитать работу адгезии отвержденной композиции ЭНФБ/ПАК к полярной (вода) и неполярной (октан) модельным жидкостям W_W и W_O . Общий вид уравнений для расчета: $W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ [7]. Увеличению χ соответствует увеличение W_W и W_O , которое в области $\omega \in (0;3)$ хорошо коррелирует с прочностью на разрыв нитевидных микропластиков на основе стекловолокна ЕС 722×2210030А* и связующего ЭНФБ/ПАК (рис. 4). Хорошие корреляции работы адгезии полимеров к модельным жидкостям различной полярности с прочностью на разрыв были получены для ПОК и однослойных стеклопластиков, в которых при совмещении стекловолокна с полярной и неполярной полимерными матрицами ПОК были использованы в качестве аппрета [7]. Таким образом, метод смачивания весьма информативен при исследовании закономерностей изменения адгезионных свойств полимерных связующих при их модифицировании, а также при оптимизации выбора связующего или состава связующего для обеспечения максимальной прочности полимерных композитов, армированных однонаправленными волокнами.

Метод смачивания позволяет получить информацию о строении адсорбционных слоев ПАВ, сформированных на поверхности полимеров. Измерение краевых углов капель воды на модифицированных поверхностях и сопоставление их с $\theta_a(w)$ на исходной поверхности позволяет определить преимущественную ориентацию молекул ПАВ в адсорбционном слое (рис. 5) и рассчитать степень заполнения поверхности адсорбционным слоем (ур. 2). Информацию о распределении вещества в слое несут гистограммы распределения значений $\theta_a(w)$. На рис. 6—8 представлены результаты исследования структуры адсорбционных слоев неионогенного ПАВ Тритон Х-100**, сформированных из водных растворов на поверхностях ПЭ и ПС [10].

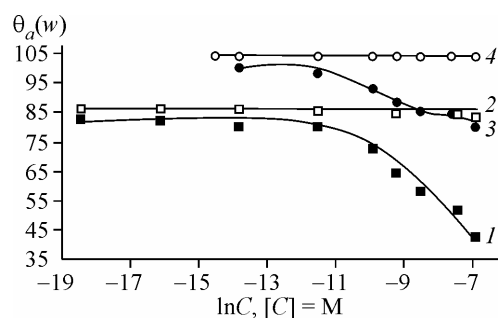


Рис. 6. Зависимость средних значений $\theta_a(w)$ на поверхностях ПС (1, 2) и ПЭ (3, 4), модифицированных ТХ-100, от концентрации ПАВ; 2 и 4 — после промывания образцов в воде

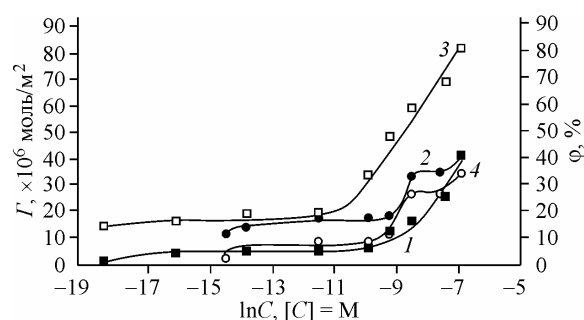


Рис. 7. Зависимость адсорбции (Γ) ТХ-100 на ПС (1), ПЭ (2) и степени заполнения поверхности ПС (3) и ПЭ (4) адсорбционным слоем (ϕ) от концентрации ПАВ

* Микропластики готовили и испытывали по стандартной методике [19].

** *n*-трет-Октилфениловый эфир декаэтиленгликоля.

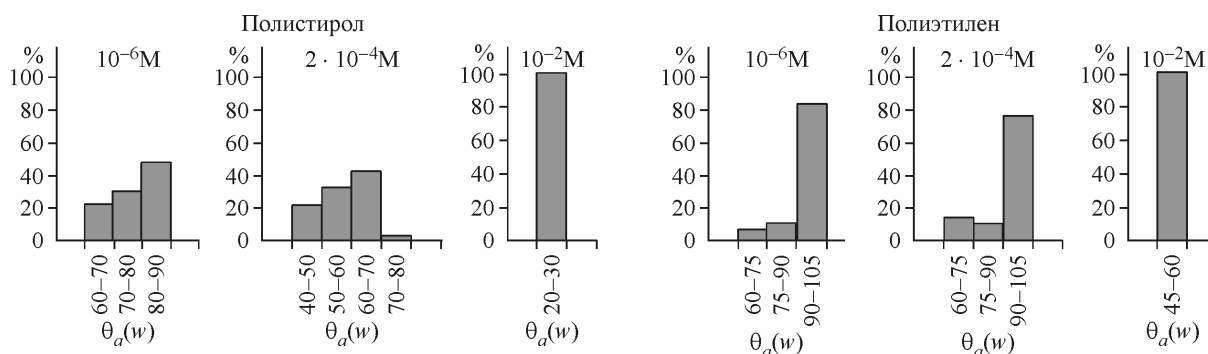


Рис. 8. Гистограммы распределения значений $\theta_a(w)$ на поверхностях полимеров, модифицированных растворами TX-100 различных концентраций

Средние значения $\theta_a(w)$ на модифицированных поверхностях полимеров уменьшаются с ростом концентрации модифицирующего раствора, что указывает на экранирование поверхностей ПЭ и ПС полиоксипропиленовыми фрагментами молекул адсорбированного TX-100 (см. рис. 6). Зависимости степени гидрофиллизации поверхностей от логарифма молярной концентрации ПАВ $\phi = f(\ln C)$ симбатны изотермам адсорбции TX-100 из водных растворов на ПС и ПЭ, полученных методом пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) (см. рис. 7).

На поверхностях, модифицированных растворами TX-100 малых концентраций, наблюдается значительный разброс $\theta_a(w)$, который превосходит ошибку измерения краевых углов, и асимметрия капель воды (см. рис. 8). При этом значительная доля углов соответствует $\theta_a(w)$ на исходных поверхностях ПЭ и ПС. При измерении адсорбции TX-100 из водных растворов малых концентраций на поверхности полимеров методом ПМ также наблюдается наибольший разброс значений Γ , наиболее вероятной причиной которого является неравномерное распределение вещества в адсорбционном слое [20]. Полученные данные позволяют сделать вывод об "островковой" структуре адсорбционных слоев ПАВ, сформированных из растворов малых концентраций на поверхности ПС и ПЭ. Этот вывод был подтвержден при визуализации адсорбционного слоя меченного тритием TX-100 (^3H -TX-100) на поверхности ПС методом автоラジオграфии* [21]. Такая структура слоев имеет общий характер, что показано методом смачивания и подтверждено другими физико-химическими методами не только для систем ПС/TX-100 и ПЭ/TX-100, но и при модифицировании поверхностей других твердых тел адсорбционными слоями ПАВ, сформированных из растворов малых концентраций [11, 22].

С увеличением концентрации ПАВ на поверхности полимеров формируются адсорбционные слои однородной структуры, полностью экранирующие твердую поверхность. На это указывает сужение распределения значений $\theta_a(w)$ и уменьшение их средних значений.

ВЫВОДЫ

Показаны возможности метода смачивания при исследовании структуры и определении энергетических характеристик поверхностей полимеров. Сочетание метода смачивания с другими методами исследования дает возможность получить полную информацию о состоянии твердой поверхности и выбирать пути модифицирования, обеспечивающие оптимальные условия получения полимерных поверхностей с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-03-00222а, № 10-08-01303а).

* Метод, основанный на фотографической регистрации ионизирующего излучения радионуклида, предварительно введенного в исследуемое вещество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vojtechovska J., Kvitek L.* // Acta Univ. Palacki. Olomuc. – 2005. – Chemica **44**. – P. 25.
2. *Де Жен П.Ж.* // Усп. физ. наук. – 1987. – **151**, № 4. – С. 619 – 681.
3. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. – 2008. – **77**, № 7. – С. 619 – 638.
4. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976.
5. *Carre A.* // J. Adhesion Sci. Technol. – 2007. – **21**, N 10. – P. 961 – 981.
6. *Ruckenstein E., Lee S.H.* // J. Colloid Interface Sci. – 1987. – **120**. – P. 153 – 161.
7. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Мажуга А.Г. и др.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2010. – № 7. – С. 1313 – 1318.
8. *Должикова В.Д., Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д.* // Коллоид. журн. – 1982. – **44**, № 3. – С. 560 – 563.
9. *Rosen M.J., Gu B.* // Colloids and Surfaces. – 1987. – **23**, Ch. 6. – P. 119 – 135.
10. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д.* // Коллоид. журн. – 1994. – **56**, № 5. – С. 619 – 623.
11. *Крехова М.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д., Богданова Ю.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 1995. – **36**, № 6. – С. 578 – 582.
12. *Яблокова М.Ю., Карзов И.М., Шапагин А.В., Алентьев А.Ю.* / в сб. статей XV Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". – 2008. – Ч. 1. – С. 203 – 206.
13. *Volkov V.V. et al.* // in Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects / Ed. Starov V.M. CRC Press, Leicestershire, UK. – 2009. – **40**. – P. 1 – 16.
14. *Genzer J., Efimenko K.* // Biofouling. – 2006. – **22**, N 5. – P. 339 – 360.
15. *Степаненко В.Ю., Балашова Е.В., Чалых А.Е. и др.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2001. – **1**, № 4. Оsdms 21.
16. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P. et al.* // Makromol. Chem. – 1991. – **192**, N 1. – P. 1 – 9.
17. *Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh., Makovetski K.L. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – **62**. – P. 349 – 356.
18. *Yampolskii Yu.P., Soloviev S.A., Gringolts M.L.* // Polymer. – 2004. – **45**. – P. 6945 – 6952.
19. ISO 10618: 2004(E) Carbon fibre – Determination properties of resin-impregnated yarn.
20. *Малиновская Л.М.* Закономерности модифицирования поверхности твердых тел белками. Дис. ... канд. хим. наук. – М., 1984.
21. *Должикова В.Д., Богданова Ю.Г., Сумм Б.Д., Коробков В.И.* // Коллоид. журн. – 2005. – **67**, № 1. – С. 26 – 31.
22. *Bisio P.D., Cartledge J.G., Keesom W.H., Radker G.J.* // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – **78**, N 1. – P. 225 – 230.