

УДК 66.082.2

## ОБРАЗОВАНИЕ ПЛЕНКИ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДА–ВОЗДУХ И ЕЕ УПРУГОСТЬ

© 2019 г. А. А. Маклакова<sup>1, \*</sup>, В. Г. Куличихин<sup>1</sup>, А. Я. Малкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: maklakova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 03.06.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 14.06.2019 г.

Исследована кинетика растекания водных растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) различной концентрации по поверхности воды и реологические свойства пленки, сформированной на межфазной поверхности вода–воздух. Особенностью эксперимента является то, что растворитель полимера идентичен жидкой субфазе, а водные растворы ГПЦ, начиная с определенной концентрации, способны образовывать жидкокристаллическую фазу. Выбранные концентрации исходного раствора полимера соответствовали разным участкам фазовой диаграммы системы ГПЦ–вода. В результате контакта капли раствора с водой на поверхности образуется стабильное во времени пятно, которое представляет собой слой раствора ГПЦ. Несмотря на то, что некоторые значения исходной концентрации раствора соответствовали области существования лиотропной жидкокристаллической фазы, на поверхности воды, независимо от концентрации и фазового состояния раствора в капле, формируется изотропный слой. Дилатационный динамический модуль упругости такого межфазного слоя при частоте 0.03 Гц, равен  $43 \pm 2$  мН/м, т.е. практически совпадает с поверхностным натяжением образующегося межфазного слоя.

DOI: 10.1134/S0023291219060107

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из интересных и по-прежнему актуальных задач физики поверхности является изучение свойств тонких пленок на границе фаз. Традиционным объектом исследований остаются пленки, образованные ПАВ [1].

Растекание растворов полимеров в большинстве работ изучают при использовании твердой подложки [2, 3], причем поверхность такой подложки часто модифицируют для проявления тех или иных эффектов. Поведение полимеров на твердых поверхностях зависит в основном от специфических взаимодействий между сегментами макромолекул и подложкой, в частности, от соотношения полярностей полимера и подложки, т.е., в общем случае, – от степени гидрофильности/гидрофобности подложки [4].

Изучению растекания растворов и образования молекулярных пленок на поверхности воды посвящено огромное количество работ, начиная с конца 19 века [5–7]. В частности, подробно исследовано образование межфазных слоев белков [8], включая образование кристаллов белка (лизоцима) на водной поверхности [9]. Интерес к этой тематике сохраняется и в настоящее время в

связи с теоретическим и прикладным значением задачи создания стабильных межфазных слоев полимеров [10].

В объеме разбавленных растворов полимеров макромолекулы обычно существуют в виде изолированных трехмерных клубков, размеры которых составляют несколько десятков или сотен ангстрем. Предполагается, что в монослоях на границе фаз макромолекулы растягиваются (разворачиваются). Это подтверждается сравнением площади пленки и слоя растекшегося раствора полимера с известными размерами мономерных сегментов [11]. Однако оценки, сделанные в работе [12], показывают, что межфазный слой на жидкой поверхности может быть образован и макромолекулами, находящимися в свернутых конформациях.

подавляющее большинство работ, посвященных поведению растворов полимеров на жидких подложках, были выполнены для систем, в которых растворитель полимера и жидкая подложка взаимно не растворимы. Между тем, весьма интересный случай представляет образование межфазного слоя при растекании полимерного раствора, в котором растворитель идентичен по природе жидкости, на которой образуется межфазный слой. Такие исследования были опубликованы для ряда раство-

ров полимеров и растворителей, включая как воду, так и органические жидкости [12]. При этом было обнаружено, что образующаяся полимерная пленка долго сохраняется на жидкой поверхности, не совмещаясь с растворителем, в отличие от ее быстрой растворимости в объеме субфазы [12]. Полученный результат относился как к поверхностно-активным, так и инактивным полимерам. Этот эффект указывает на различие в растворимости одного и того же полимера в трехмерных и двумерных условиях, что, очевидно, связано с различной термодинамикой взаимодействия капли раствора с поверхностью и объемом растворителя.

Данная работа продолжает это направление исследований, причем в качестве объекта был использован полимер, способный образовывать в растворе мезофазную структуру. В этом отношении показательным примером может быть растекание и формирование пленки на поверхности воды капли водного раствора гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ), которая, как ожидалось, в зависимости от концентрации исходного раствора, может по-разному вести себя на межфазной границе вода–воздух.

При выполнении настоящего исследования ставили следующие задачи:

- оценить толщину слоя раствора полимера на твердой стеклянной подложке, необходимую для образования жидкокристаллической (ЖК) фазы,
- рассмотреть кинетику растекания растворов ГПЦ различной концентрации, наносимых в виде капли на водную поверхность,
- определить толщину пленки ГПЦ, формирующейся на водной поверхности,
- измерить двумерные реологические свойства пленок ГПЦ при варьировании исходной концентрации растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПЦ представляет собой полисахарид с жесткими макромолекулами, в которых имеются асимметричные атомы углерода. Это приводит к способности ГПЦ образовывать как термотропную, так и лиотропную холестерическую ЖК фазы [13, 14].

ГПЦ обладает поверхностно-активными свойствами. Так, поверхностное натяжение воды при введении ГПЦ различной молекулярной массы (ММ) снижается до  $42 \pm 1$  мН/м при увеличении концентрации раствора  $C$  до 32 мас. %, причем изотерма поверхностного натяжения подчиняется экспоненциальному закону [15]. Фазовая диаграмма системы ГПЦ–вода для полимера с ММ = 80 кДа была получена в [16]. Согласно данной работе [16], для этой пары полимер–растворитель наблюдается суперпозиция двух видов фазового равновесия – аморфного с нижней критической температурой смешения, равной примерно 40°C,

и ЖК-фазы, которая появляется при  $C \approx 40\%$  и становится единственной при  $C = 55\%$ . ЖК-фаза существует до  $C \approx 82\%$ , а при дальнейшем увеличении концентрации образуется кристаллосольват.

В представленной работе использован аналогичный образец ГПЦ “Klucel EF” (Hercules, USA) с той же ММ. Концентрация исходных растворов соответствовала различным областям фазовой диаграммы системы ГПЦ–вода. Были приготовлены водные растворы ГПЦ с концентрацией  $C$ , равной 0.5, 15, 17, 26, 45, 55 и 60 мас. %.

Для определения возможности образования ЖК-структуры на твердой подложке растворы полимера с разной концентрацией помещали между предметным и покровным стеклами, фиксируя расстояние между ними прокладками известной толщины – 0.0045–0.18 мм. Для наблюдения за образующейся структурой раствора использовали метод поляризационной микроскопии со скрещенными поляроидами с помощью микроскопа Биомед (Россия) с программным обеспечением ImageView.

Для визуализации и видеофиксации процесса растекания растворов ГПЦ по жидкой субфазе была использована установка, подробно описанная в статье [12]. Массу образцов контролировали с помощью аналитических весов OHAUS.

Эксперимент выполнили по следующему протоколу. Растекание капли происходило при ее соприкосновении с поверхностью воды. Дистиллированную воду наливали в чашку Петри диаметром 7 или 9 см. На поверхность воды для осуществления видеосъемки наносили распылением светлота отражающие трейсеры – частицы алюминиевой пудры. И использованные частицы пудры содержат не более 2% жира, дополнительные стабилизаторы отсутствуют. При этом, как было показано в работе [12], присутствие на поверхности воды небольших количеств частиц алюминиевой пудры не влияет на растекание растворов полимеров.

За кинетикой растекания капли после ее соприкосновения с поверхностью воды следили по изображениям, полученным с помощью камеры Nikon при скорости съемки 60 кадр/с. Сформировавшийся на поверхности воды слой раствора анализировали в поляризационном микроскопе со скрещенными поляроидами с целью определения двойного лучепреломления, характерного для ЖК-фазы.

Для измерения толщины пленок использовали автоматический эллипсометр OPTREL (Германия). Метод эллипсометрии основан на измерении поляризации светового пучка, отраженного исследуемой поверхностью. Плоскополяризованный монохроматический свет приобретает при отражении и преломлении эллиптическую поляризацию вследствие наличия тонкого переходного слоя на границе сред. Наибольшая точность измерений обеспечивается при угле паде-

ния, близком к углу Брюстера [16]. Прилагаемое к прибору программное обеспечение “Ellipsometry” позволяет рассчитать толщину пленки, образовавшейся на жидкой субфазе. Для использования этой программы были предварительно определены значения показателя преломления  $n$  растворов на рефрактометре ИРФ-454Б при температуре 16, 22 и 25°C. Результаты измерений представлены на рис. 1, который показывает, что в указанном температурном диапазоне изменениями  $n$  можно пренебречь.

Морфологию пленок, полученных на поверхности воды при растекании капель растворов ГПЦ различной концентрации, изучали с помощью микроскопа Брюстера (NF, Германия) при угле 53°.

С помощью комбинированной системы мало- и широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения Несус S3-Micro определили углы, при которых в объемной фазе полимера заметна холестерическая структура. На основе данной информации выбирали детектор для рентгеноструктурного анализа раствора полимера, нанесенного на поверхность воды. Для этих целей использовали рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover.

Динамическую поверхностную упругость измеряли методом осциллирующего барьера [15, 18, 19]. Измерительная ячейка представляла собой ванну Ленгмюра с двумя барьерами — неподвижным и перемещаемым по поверхности субфазы, который сжимает–растягивает слой раствора ГПЦ с частотой  $\omega = 0.03$  Гц при амплитуде деформаций 10%. Осцилляции барьера приводят к изменению площади поверхности ( $S$ ) между барьерами, что позволяет измерять упругость нанесенного на субфазу слоя. Таким способом была измерена динамическая дилатационная упругость слоя, образовавшегося на поверхности воды при растекании капли раствора ГПЦ.

Комплексный динамический модуль поверхностной упругости  $E$  выражается как [18, 19]

$$E(\omega) = E' + iE'' = \frac{d\sigma}{d \ln S},$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение, мН/м. Значения компонент модуля поверхностной упругости и, прежде всего, его действительной части  $E'$  рассчитывали с помощью программного обеспечения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Образование ЖК-структуры на твердой подложке

Для исследования возможности образования оптически обнаруживаемой ЖК-фазы в зависимости от толщины слоя раствора ГПЦ был использован раствор с концентрацией, лежащей в указанном выше диапазоне существования ЖК-

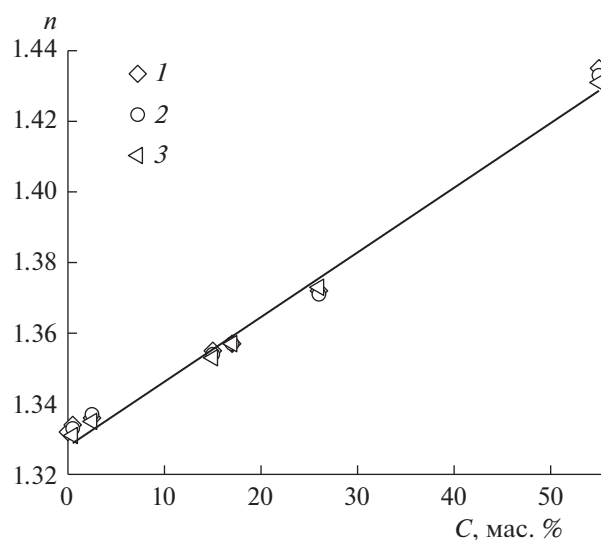


Рис. 1. Зависимость показателя преломления растворов ГПЦ от их концентрации при температуре 16 (1), 22 (2) и 25°C (3).

фазы, а именно 60%-ный раствор. На рис. 2 представлены микрофотографии, полученные в поляризационном свете, слоев раствора разной толщины на стеклянной подложке. Как оказалось, гомеотропную текстуру холестерической фазы с характерной спиральной упаковкой удастся обнаружить при толщине водного раствора ГПЦ не менее 160 мкм. При меньших толщинах реализуется планарная текстура.

### Растекание раствора ГПЦ по поверхности воды

Для всех исследуемых концентраций растворов ГПЦ получены кинетические кривые растекания их капель по поверхности воды (рис. 3).

Как видно, в случае малых концентраций (<25%) скорость растекания высока и растекание ограничено лишь размерами/стенками чашки Петри. В начальный момент времени скорость растекания составляет примерно 2 см/с, и время растекания не превышает 2 с. Для капель растворов с высокой концентрацией полимера (>25%) начальная скорость растекания снижается до примерно 0.3 см/с. На заключительных стадиях процесса для растворов относительно высоких концентраций скорость растекания также одного порядка, и разброс кривых на рис. 3 связан, возможно, с некоторым различием в начальном размере (массе) капель. По мере распространения раствора по поверхности скорость растекания резко замедляется, и в итоге процесс останавливается, так что размер пятна оказывается меньше размера чашки Петри.

Характерный пример пятна, образующегося из капли 35%-ного раствора ГПЦ показан на рис. 4.

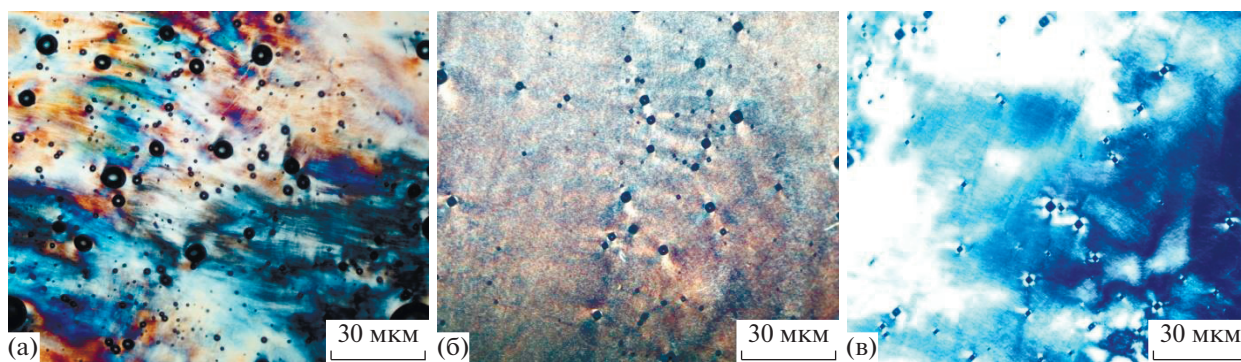


Рис. 2. Водный раствор ГПЦ (60 мас. %) на стеклянной подложке. Толщина слоя 180 (а), 160 (б), и 45 мкм (в).

Растворы ГПЦ различной концентрации (15, 17, 55, 60 мас. %) наносили на поверхность воды и оценивали толщину слоя раствора на поверхности по известной массе раствора и диаметру пятна. Для всех исследованных систем межфазный слой не дает в поляризованном свете картины, характерной для ЖК-структуры. Если предположить, что весь нанесенный раствор остается на поверхности, то толщина слоя раствора полимера должна была бы составлять от 0.04 до 0.1 мкм. Таким образом, следует полагать, что поверхностный слой образован раствором ГПЦ определенной концентрации.

*Измерение толщины пленок методом эллисометрии*

Измерение характерных оптических параметров, используемых для расчета толщины поверхностного слоя, показали, что они для всех исследуемых систем не изменялись в течение более 5 ч. Это говорит о том, что слой раствора ГПЦ на поверхности воды остается стабильным во времени.

Точные значения концентрации полимера в растворе на поверхности воды заранее не известны. Поэтому при расчетах варьировали диапазон вероятного изменения показателя преломления раствора, соответствующего разным концентрациям ГПЦ. Для того, чтобы компенсировать эффект изменения концентрации, проводили эксперименты с изменением угла падения луча от 48° до 52°. Как оказалось, результаты измерения толщины пленки дали практически одинаковые результаты. Таким образом, можно полагать, что на поверхности формируются пленки растворов полимера практически одинаковой концентрации, поскольку часть макромолекул ГПЦ “уходит” в объем субфазы. Измерения толщины слоя  $\delta$ , нанесенного на воду, показали, что вне зависимости от исходной концентрации раствора ГПЦ толщина слоя раствора остается постоянной и составляет  $10.5 \pm 1.0$  нм. Таким образом, на границе жидкость–воздух формируется квазиравновесный слой раствора, концентрация полимера в котором не зависит от исходной (в капле раствора ГПЦ до растекания).

На рис. 5 сопоставлены значения толщины слоя на поверхности жидкость–воздух, какими они должны были бы быть в предположении, что слой образуется всем нанесенным на поверхность раствором (т.е. полимер не переносится вглубь объема жидкости), с результатами прямых измерений.

Видно, что экспериментальные значения толщины пленки ГПЦ оказываются гораздо меньше

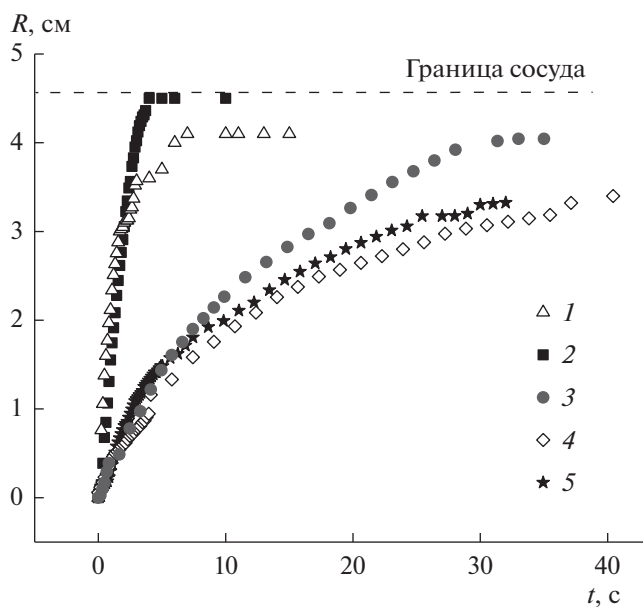
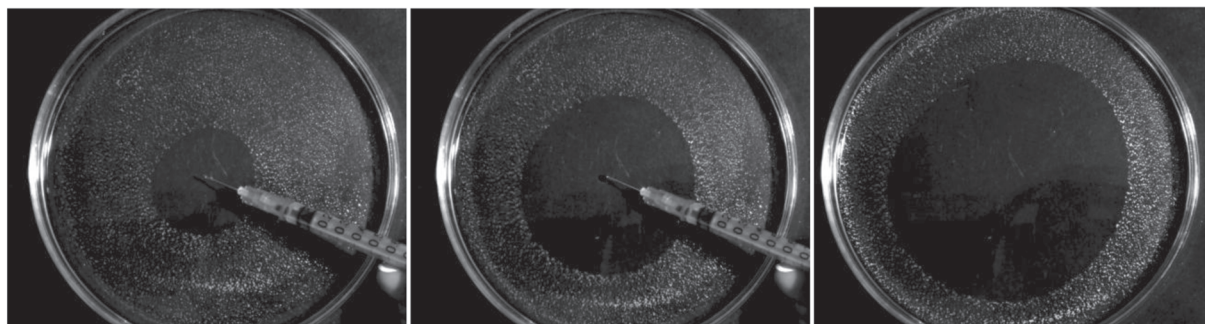


Рис. 3. Кинетические кривые растекания капли раствора ГПЦ концентрации 0.5 (1), 25 (2), 45 (3), 50 (4) и 60 мас. % (5).



**Рис. 4.** Растекание водного раствора ГПЦ ( $C = 35$  мас. %) по поверхности растворителя (воды). Время между стадиями 2.5 с.

расчетных, т.е. следует принять, что часть полимера действительно растворяется в объеме водной субфазы.

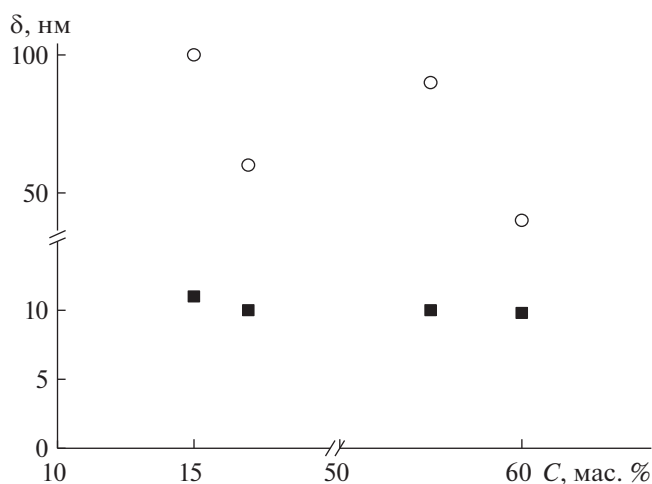
Характерное изображение слоя раствора полимера, сформировавшегося на поверхности воды при растекании капли раствора ГПЦ, полученное методом микроскопии под углом Брюстера, представлено на рис. 6. Наблюдаемые кольцевые структуры обусловлены использованной методикой оптических наблюдений, т.е. не связаны со структурой межфазного слоя.

Визуальные наблюдения позволяют увидеть, что происходит непрерывное перемещение тонкого слоя раствора ГПЦ по поверхности подложки, т.е. на границе фаз формируется подвижный слой раствора полимера. Перемещения слоя носят самопроизвольный характер и не вызваны движением окружающего воздуха, поскольку кювета с образцом была помещена в закрытый бокс. При этом сохраняется целостность слоя. Более

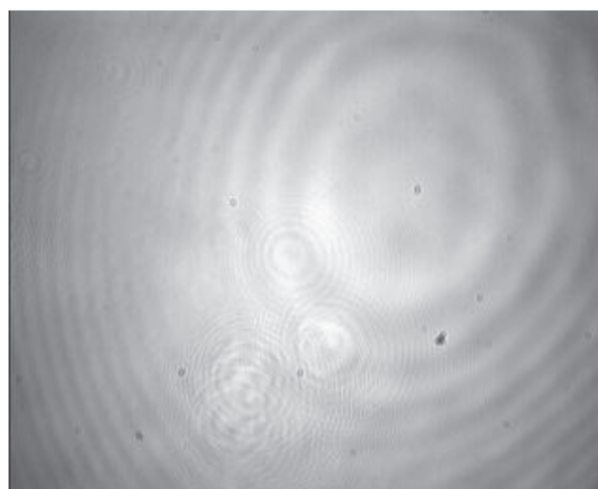
того, если искусственно создать разрыв на поверхности раствора ГПЦ, например, процарапыванием слоя тонкой проволокой, очень быстро происходит “заживление” и восстановление целостности поверхности. Можно предположить, что в зависимости от концентрации полимера в капле раствора при растекании ее на поверхности воды может происходить разбавление или концентрирование раствора до достижения определенной концентрации, не зависящей от содержания полимера в капле. Это косвенно подтверждает стабильность толщины слоя раствора ГПЦ на межфазной границе. Что касается структуры образующейся пленки, то нам представляется, что это — полислой из сложно упакованных молекул ГПЦ.

#### *Измерения вязкоупругих свойств межфазного слоя*

Предварительные измерения изотерм сжатия–растяжения поверхностных слоев в ванне



**Рис. 5.** Сопоставление расчетных значений толщины слоя в предположении, что весь раствор полимера остается на поверхности (пустые кружки), с экспериментальными данными (черные квадраты).



**Рис. 6.** Микрофотография слоя раствора ГПЦ на поверхности воды, полученная при угле Брюстера 53°. Исходная концентрация раствора 0.5 мас. %.

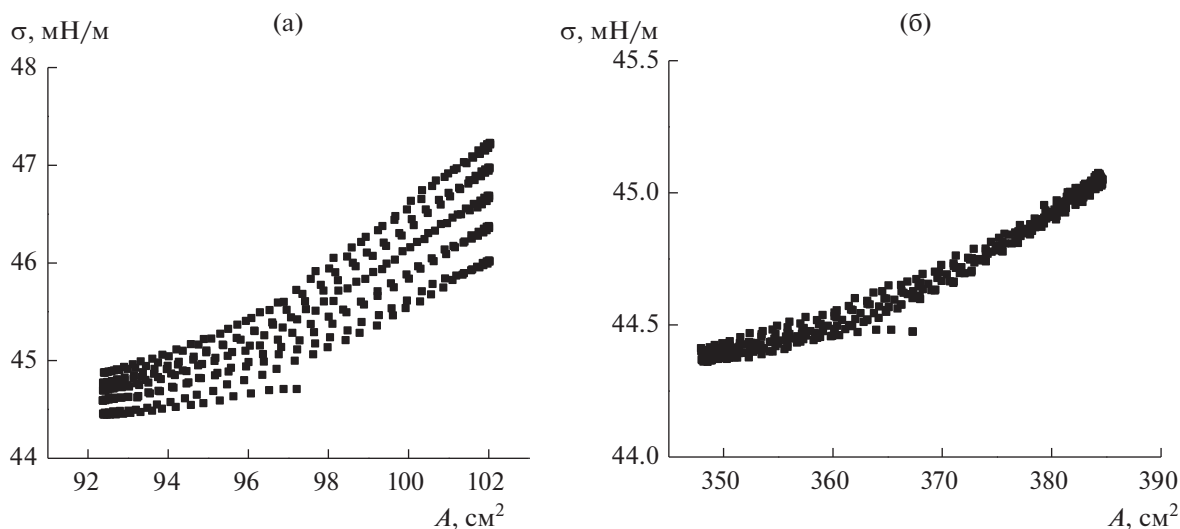


Рис. 7. Зависимость поверхностного натяжения пленки раствора ГПЦ (концентрация полимера в капле 0.5 (а) и 17 мас. % (б)) от ее площади в циклах растяжение–сжатие в условиях пятикратного повторения эксперимента (сверху вниз) с нулевым временем отдыха.

Ленгюра (зависимости поверхностного натяжения от площади) показали, что для поверхности, образованной каплей раствора ГПЦ с концентрацией  $C = 0.5$  мас. % повторное сжатие приводит к снижению и постепенному приближению поверхностного натяжения к его минимальному равновесному значению, равному  $43 \pm 1$  мН/м (рис. 7). Эта величина вполне сопоставима с данными, приведенными в [17].

При нанесении на субфазу капли раствора с концентрацией ГПЦ 17 мас. % значение эффек-

тивного поверхностного натяжения остается практически одним и тем же при повторных измерениях, т.е. изотермы растяжения воспроизводят изотермы сжатия в пределах погрешности измерений. Для максимально сжатого состояния слоя эффективное поверхностное натяжение составляет  $44 \pm 1$  мН/м.

На рис. 8 показана кинетика изменения модуля упругости во времени. Характерно различие значений дилатационного модуля упругости для пленок, образованных каплями растворов с разной концентрацией полимера. Наибольшая разница наблюдается в течение получаса от начала эксперимента, что, вероятно, связано с процессами формирования устойчивой пленки ГПЦ на поверхности, когда вода из раствора полимера и, вероятно, часть макромолекул диффундируют в объем субфазы. Рост упругости подтверждает рост концентрации раствора полимера на поверхности воды.

На рис. 9 представлена концентрационная зависимость равновесного модуля поверхностной упругости для той области значений  $C$  растворов ГПЦ, в которой величины  $E'$  практически не изменяются во времени.

Эти значения практически постоянны и составляют  $43 \pm 2$  мН/м, что совпадает с величиной поверхностного натяжения растворов ГПЦ (несколько выше только значение для концентрации 0.5 мас. %, по-видимому, вследствие очень малого содержания полимера в слое).

Постоянство модуля упругости говорит о том, что вне зависимости от исходной концентрации раствора в капле на поверхности жидкости формируется пленка раствора ГПЦ с определенной

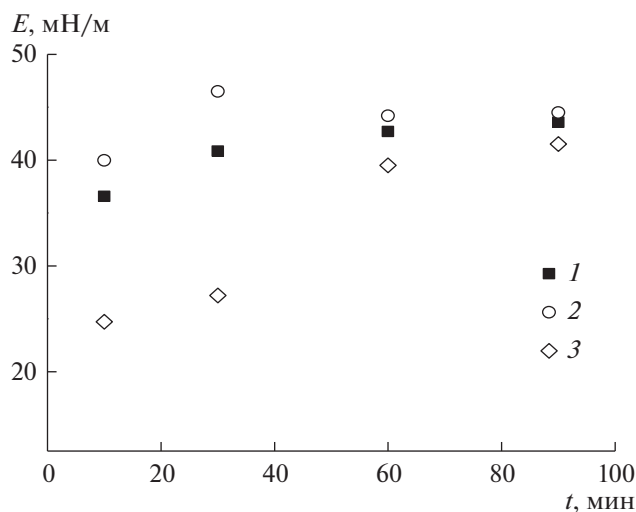
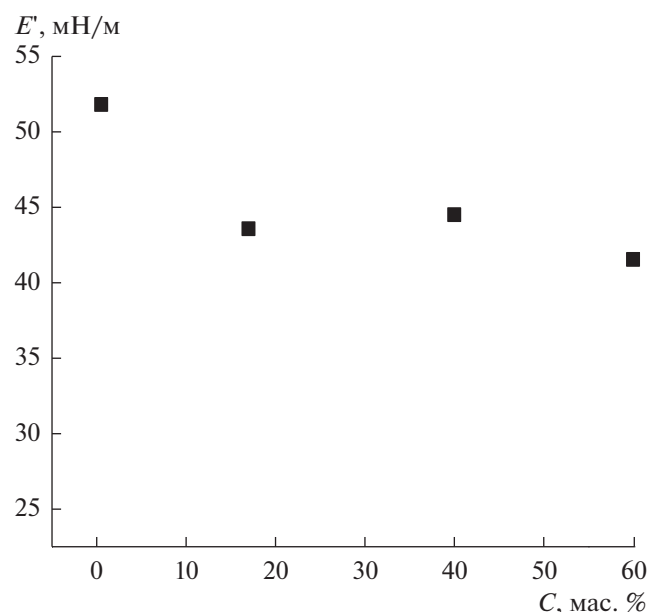


Рис. 8. Кинетика изменения модуля поверхностной упругости пленки, сформированной растекающейся каплей водного раствора ГПЦ, нанесенной на поверхность воды. Концентрация раствора ГПЦ в капле 17 (1), 40 (2) и 60 мас. % (3).



**Рис. 9.** Зависимость равновесного модуля упругости (модуль потерь пренебрежимо мал по сравнению с  $E'$ ) пленки ГПЦ от концентрации водного раствора этого полимера в капле, нанесенной на поверхность воды.

постоянной концентрацией, которой отвечает предельное значение поверхностного натяжения, полученное для 32%-го раствора в [15].

Выше было показано, что по данным поляризационной микроскопии ЖК-структура в тонких слоях ГПЦ на жидкой поверхности не возникает. Для подтверждения этого вывода были проведены структурные исследования с использованием комбинированной системы мало- и широкоуглового рассеяния рентгеновского излучения. В области малых углов был обнаружен пик, отвечающий расстоянию  $0.5 \text{ \AA}$ , что согласуется с данными малоуглового рассеяния рентгеновского излучения водными растворами ГПЦ [20]. Далее, с учетом полученной информации, провели исследования рентгеновской дифракции в широком диапазоне малых углов. При этом никаких результатов, которые бы свидетельствовали об образовании периодических структур, не обнаружили.

Таким образом, полученные экспериментальные данные о растекании по воде капли водного раствора ГПЦ с концентрацией, варьируемой в широком диапазоне, показали, что на поверхности жидкости образуется устойчивый во времени слой раствора ГПЦ, причем его толщина ( $\sim 10 \text{ нм}$ ) не зависит от концентрации исходного раствора. Структурные исследования свидетельствуют о том, что это — изотропная пленка, несмотря на то, что в определенной области концентраций ГПЦ формирует в объемном растворе лиотропную ЖК-структуру. Измерения реологических

свойств межфазного слоя, образованного ГПЦ, показали, что модуль упругости равновесного слоя при частоте  $0.03 \text{ Гц}$  равен  $43 \pm 1 \text{ мН/м}$  и сопоставим по величине с эффективным поверхностным натяжением раствора этого полимера, а модуль потерь пренебрежимо мал. Это означает, что квазиравновесная структура поверхности формируется достаточно быстро.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны проф. Б.А. Носкову и к.х.н. А.Г. Быкову (СПбГУ, Институт химии) за проведение динамических измерений межфазных слоев, а также проф. Чвалуну С.Н. и А.В. Бакирову (НИЦ “Курчатовский институт”) за помощь в выполнении рентгеноструктурных измерений.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Подготовку образцов и разработку экспериментальных методов исследования кинетики растекания растворов ГПЦ по жидкой поверхности проводили в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Измерения, обработку и обсуждение полученных экспериментальных данных выполняли в рамках гранта Российского Фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 18-29-17002.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Starov V.M., de Ryck A., Velarde M.G. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 190. P. 104.
2. Si Y., Yu C., Dong Z., Jiang L. // Curr. Opin. Colloid Interface. Sci. 2018. V. 36. P. 10.
3. Ahmed G., Arjmandi Tash O., Cook J., Trybala A., Starov V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 249. P.17.
4. Lee L.T., Mann E.K., Langevin D., Farnoux B. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 3076.
5. Harkins W.D., Carman E.F., Riee H.E. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 692.
6. Pockels A. // Nature 1892. V. 46. P. 418.
7. Katz J.R., Samwell P.J.P. // Naturwissenschaften. 1928. V. 16. P. 592.
8. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988.
9. Куличихин В.Г., Ямпольская Г.П. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. Т. 62. P. 338.
10. Derkach S.R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 222. P. 172.
11. Gaines G.L. // Langmuir 1991. V. 7. P. 834.
12. Семаков А.В., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 227.

13. *Werbosy R.S., Gray D.G.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. V. 34. P. 97.
14. *Marsano E., Bianchi E., Gagliardi S., Ghioni F.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 533.
15. *Chang S.A., Gray D.G.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1978. V. 67. P. 255.
16. *Толстых М.Ю.* Фазовые равновесия в растворах гидроксипропилцеллюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2011.
17. *Громов В.К.* Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.
18. *Латникова А.В., Lin S.-Y., Носков Б.А.* // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. С. 217.
19. *Деркач С.Р., Kragel J., Miller R.* // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. С. 5.
20. *Keates P., Mitchel G.R., PeuvreI-Disdier E., Navard P.* // *Polymer.* 1993. V. 34. P. 1316.