

УДК 541.64: 547.39`05:544.015

## Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе

### Amphiphilic properties of alkoxyoligoethyleneglycol methacrylates and copolymers based on them

Д.В. ОРЕХОВ<sup>1</sup>, К.В. ШИРШИН<sup>1,2</sup>, М.В. САВИНОВА<sup>1</sup>,  
О.А. КАЗАНЦЕВ<sup>1</sup>, Д.М. КАМОРИН<sup>1,3</sup>, В.И. ЛОГУТОВ<sup>3</sup>  
D.V. OREKHOV<sup>1</sup>, K.V. SHIRSHIN<sup>1,2</sup>, M.V. SAVINOVA<sup>1</sup>,  
O.A. KAZANTSEV<sup>1</sup>, D.M. KAMORIN<sup>1,3</sup>, V.I. LOGUTOV<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

<sup>2</sup> АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

<sup>3</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, г. Нижний Новгород

<sup>1</sup> R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

<sup>2</sup> JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

<sup>3</sup> N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Russia, Nizhny Novgorod  
shirshin@nicp.ru

На основе данных по распределению алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов в системе вода-гексан определены значения ГЛБ макромономеров. Показана хорошая корреляция между температурами фазовых переходов сополимеров алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов в водных растворах и расчетными значениями ГЛБ исходных макромономеров.

**Ключевые слова:** алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, амфифильные свойства, ГЛБ, радикальная сополимеризация, сополимеры, водные растворы, низшая критическая температура растворения, корреляция

Based on the data on the distribution of alkoxyoligo(ethyleneglycol) methacrylates in the water-hexane system, the HLB values of the macromonomers are determined. A good correlation between the temperatures of phase transitions of copolymers of alkoxyoligo(ethyleneglycol) methacrylates in aqueous solutions and calculated HLB values of the original macromonomers was shown.

**Keywords:** alkoxyoligo(ethyleneglycol) methacrylates, amphiphilic properties, HLB, radical copolymerization, copolymers, aqueous solutions, lower critical solution temperature, correlation

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-38-41

#### Введение

Олиго(этиленгликоль)метакрилаты являются перспективными неионогенными макромономерами, водорастворимые полимеры на основе которых уже нашли широкое применение, особенно в качестве водорастворимых пластифицирующих добавок в бетоны [1, 2]. На основе различных гомо- и сополимеров метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (МОЭГМ) или высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ), содержащих концевые алкильные группы C8–C18, разработаны также не растворимые в воде материалы с нестандартными свойствами – например, теплосберегающие материалы с изменяющимся фазовым состоянием [3, 4]. На рис. 1 представлена структурная формула алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, которые имеют амфифильный характер благодаря наличию гидрофильной олигоэтиленгликолевой цепочки, достаточно гидрофобного метакрилоильного фрагмента и (в случае высших АОЭГМ) сильно гидрофобного алкильного радикала на другом конце молекулы. Показано [5–8], что такой тип мономеров хорошо ассоциируется в водных растворах, проявляет в воде и водных системах поверхностную или межфазную активность и другие специфические физические и химические свойства. Например, даже при отсутствии больших алкильных групп, амфифильность МОЭГМ является достаточной для его применения в качестве макромономерного эмульгатора при проведении эмульсионной полимеризации [9, 10].

Как и исходные макромономеры, гомо- и сополимеры низших или высших АОЭГМ, в зависимости от числа оксиэтильных звеньев  $n$  и алкильного радикала R, могут быть растворимы или не

растворимы в воде, а также проявлять термочувствительные свойства (осуществлять обратимые фазовые переходы при определенных температурах), что открывает перспективы для создания новых носителей лекарственных веществ [11, 12]. В связи с этим, важным вопросом является предсказание температуры фазовых переходов полимеров АОЭГМ. Очевидно, что одними из ключевых факторов, влияющих на этот показатель, должны быть гидрофильно-гидрофобные свойства мономерных звеньев [13], которые связаны с аналогичными свойствами исходных макромономеров. Поэтому характер амфифильных свойств ОЭГМ различного строения во многом определяет термочувствительные свойства полимеров на их основе. Однако ранее не исследовались корреляции между этими параметрами.

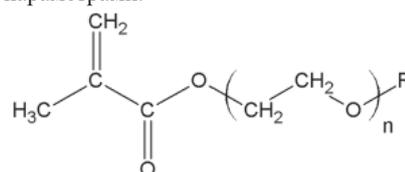


Рис. 1. Структурная формула алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов.

Целью данной работы было попытаться установить количественные соотношения между строением и амфифильными свойствами полиоксиэтилированных макромономеров (МОЭГМ и высших АОЭГМ) и их сополимеров. В качестве макромономеров были использованы АОЭГМ, содержащие 7–12 оксиэтильных звеньев в эфирном заместителе и концевые алкильные группы C1–C18.

В табл. 1 представлены условные обозначения макрономеров, их средняя степень окисэтилирования  $n$  и строение концевой алкильной заместителя R.

#### Экспериментальная часть

Для экспериментов применялись МОЭГМ марок Bisomer MPEG350MA, Bisomer MPEG550MA и Bisomer S10W фирмы Cognis (Германия). АОЭГМ были синтезированы из промышленных окисэтилированных спиртов марок АЛМ-3, АЛМ-7, АЛМ-10 и АЦСЭ-12 (производство ООО «Завод синтанолов», Россия) методом этерификации метакриловой кислоты. Этерификацию проводили при температуре 120–125°C при 3–6 кратном мольном избытке метакриловой кислоты по отношению к окисэтилированным спиртам в присутствии 30% мас. толуола (в качестве растворителя и азеотропообразующего агента), 2% мас. п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора, 0,3% мас. гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации. Полученную реакционную массу разбавляли хлороформом, нейтрализовывали остатки кислот щелочью, промывали раствором NaCl, после чего отгоняли растворители в вакууме.

Амфифильные свойства макрономеров оценивали по коэффициенту их распределения в системе вода-гексан (1:1 об.) при температуре 25°C (после достижения постоянных концентраций мономеров в фазах). Концентрация мономеров определялась с помощью ВЭЖХ с использованием хроматографической системы Shimadzu Prominence, оснащенной рефрактометрическим и матричным детекторами, термостатом, колонкой Kromasil 100-5-C18 4,6×250 мм. В качестве элюента использовался ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин, температура колонки 55°C. Коэффициент распределения макрономеров  $P$  между фазами вычисляли как отношение равновесных концентраций мономера в воде ( $C_B$ ) и гексане ( $C_T$ ):

$$P = \frac{C_B}{C_T} \quad (1)$$

Для очистки от ингибитора полимеризации макромономеры предварительно пропускали через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия второй степени активности. Инициатор полимеризации азобисизобутиронитрил предварительно дважды перекристаллизовывали из этанола. Полимеризацию АОЭГМ проводили в толуольных растворах при температуре 80°C, суммарной концентрации макрономеров 40% мас. и концентрации инициатора 1% мол. от суммы мономеров. Растворы продували азотом 30 мин до введения инициатора и в течение всего процесса. Полученные полимеры выделяли многократным высаживанием гексаном из толуольных растворов, с последующей сушкой под вакуумом. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись гель-проникающей хроматографией с использованием прибора Хромос ЖК-301 с изократическим насосом Alpha-10, рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя эксклюзивными колонками Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы Phenomenex (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от  $5 \cdot 10^3$  до  $10^6$ ), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применялась калибровка по полистиролу.

Для определения температуры фазового перехода полимеров ( $T_{ФП}$ ), т.е. их нижней критической температуры растворения (НКТР), использовались полимерные водные растворы с концентрацией 1% масс., нагреваемые со скоростью 0,3°C/мин. Значение температуры фазового перехода ( $T_{ФП}$ ) определялось по положению максимума первой производной S-образной зависимости оптического пропускания растворов полимеров от температуры [12].

Таблица 1. Условные обозначения макрономеров, их строение, расчетные значения ГЛБ и экспериментальные коэффициенты распределения.

Мономер	Обозначение	$n$	R	ГЛБр	P
Bisomer MPEG350MA	C <sub>1</sub> E <sub>7</sub> MA	7	CH <sub>3</sub>	9,81	65,03
Bisomer MPEG550MA	C <sub>1</sub> E <sub>12</sub> MA	12	CH <sub>3</sub>	11,46	105,16
Bisomer S10W	C <sub>1</sub> E <sub>22</sub> MA	22	CH <sub>3</sub>	14,76	125,48
Метакрилат АЛМ-3	C <sub>12-14</sub> E <sub>3</sub> MA	3	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	2,59	0,063
Метакрилат АЛМ-7	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> MA	7	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	4,11	0,109
Метакрилат АЛМ-10	C <sub>12-14</sub> E <sub>10</sub> MA	10	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	5,10	0,135
Метакрилат АЦСЭ-12	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> MA	12	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	3,86	0,103

Оптическое светопропускание измеряли с использованием колориметра КФК-2МП при длине волны 540 нм.

#### Обсуждение результатов

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) является числовой мерой того, в какой степени вещество является гидрофильным либо липофильным. Параметр ГЛБ широко применяется для характеристики поверхностно-активных веществ (ПАВ) и позволяет, например, оценить степень его сродства к дисперсной фазе и дисперсионной среде в эмульсиях. ГЛБ органических веществ можно определять с помощью измерений многих физических свойств их водных растворов – теплоты гидратации, критической концентрации мицеллообразования, точки помутнения и др. [14]. Одним из часто применяемых вариантов является определение ГЛБ с помощью измерения коэффициента распределения вещества в смесях неполярного растворителя (обычно – углеводорода) и воды – например, используются системы октанол-вода, гептан-вода, гексан-вода и др. [5]. Мы выбрали для АОЭГМ именно такой вариант определения ГЛБ, как наиболее приближенный к характеристикам растворимости в воде полимеров на основе этих макрономеров.

Для вычисления экспериментальных значений ГЛБ был использован метод Дэвиса, который успешно применяется для ПАВ типа окисэтилированных высших жирных спиртов (ВЖС) [15]. ПАВ этого типа, по сравнению с другими типами неионогенных или ионогенных ПАВ, являются наиболее близкими аналогами к исследуемым мономерам, поскольку они тоже содержат гидрофобный линейный фрагмент и гидрофильную полиоксисетильную цепочку. Согласно методу Дэвиса, число ГЛБ связано с распределением вещества между водной и углеводородной фазами следующим соотношением [15]:

$$\text{ГЛБэ} - 7 = 0.36 \ln \frac{C_B}{C_T} \quad (2)$$

где  $C_B$  и  $C_T$  – концентрация вещества в воде и углеводороде соответственно.

Зависимость Дэвиса можно представить также в преобразованном виде:

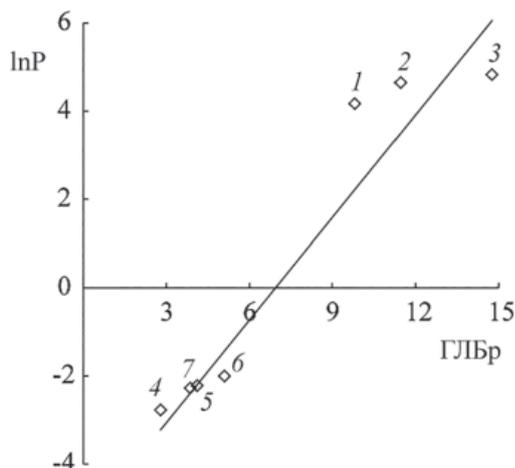
$$\text{ГЛБэ} = 0,36 \ln P + 7 \quad (3)$$

Если ПАВ преимущественно растворим в воде, то его ГЛБ превышает 7, и наоборот – если ПАВ преимущественно растворим в углеводороде (или другой неполярной среде), то его значение ГЛБ меньше 7. На основе многочисленных экспериментальных данных Дэвисом был разработан также метод расчета ГЛБ веществ по их строению [16]. Он основан на теории групповых чисел и учитывает вклад различных групп в общий гидрофильно-липофильный баланс молекулы.

В табл. 1 представлены вычисленные по методу Дэвиса расчетные значения ГЛБ (ГЛБр) для исследуемых ОЭГМ, а также экспериментальные значения коэффициента распределения мономеров в системе вода-гексан  $P$ . Как видно из представленных экспериментальных данных, алкильный заместитель на конце окисэтилированной цепочки оказывает ключевое влияние на предпочтительное нахождение ОЭГМ в двухфазной водно-органической системе. Метоксильные производные (МОЭГМ) преимущественно находятся в водной фазе, причем коэффициент  $P$  закономерно возрастает по мере увеличения длины окисэтильной цепочки. Высшие АОЭГМ, содержащие алкоксигруппы C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, в основном располагаются в органической фазе. Данные рис. 2 показывают, что наблюдается близкая к линейной корреляция между значениями  $\ln P$  и рассчитанными по методу Дэвиса значениями ГЛБр макромоно-

меров. Усредненная прямая с коэффициентом корреляции 0,955 описывается следующим уравнением:

$$\text{ГЛБ}\varepsilon = 1,18\ln P + 6,95 \quad (4)$$

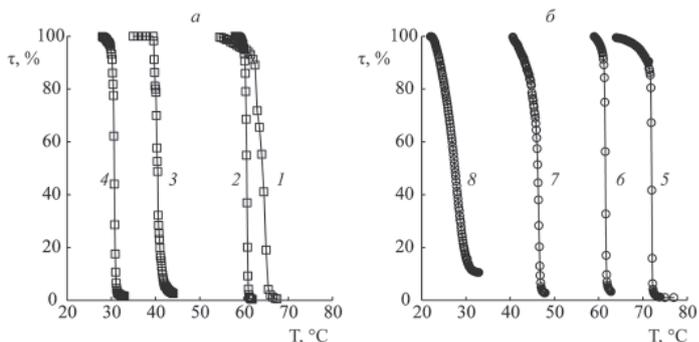


**Рис. 2.** Зависимость коэффициента распределения макрономеров от расчетных значений их ГЛБ: 1 – C<sub>1</sub>E<sub>7</sub>MA, 2 – C<sub>1</sub>E<sub>12</sub>MA, 3 – C<sub>1</sub>E<sub>22</sub>MA, 4 – C<sub>12-14</sub>E<sub>3</sub>MA, 5 – C<sub>12-14</sub>E<sub>7</sub>MA, 6 – C<sub>12-14</sub>E<sub>10</sub>MA, 7 – C<sub>16-18</sub>E<sub>12</sub>MA.

Полученная зависимость (4) имеет заметно отличающийся от уравнения (3) коэффициент перед логарифмом (т.е. угол наклона прямолинейной зависимости) при очень близком значении свободного члена. Это различие может быть связано с разницей в структуре между АОЭГМ и оксиэтилированными ВЖС. В макрономере гидрофильная полиоксиэтильная цепочка с одной стороны связана с гидрофобной алкильной группой, а с другой – с достаточно гидрофобным метакрилоильным фрагментом (по сравнению с концевой гидроксильной группой в оксиэтилированных ВЖС). Такая структура АОЭГМ (сильный гидрофоб – гидрофил – слабый гидрофоб) не учитывается формулой для определения расчетного ГЛБ оксиэтилированных неионных ПАВ. Но она вносит изменения в амфифильные свойства АОЭГМ, в частности, в характер распределения макромономера между водной и углеводородной фазами.

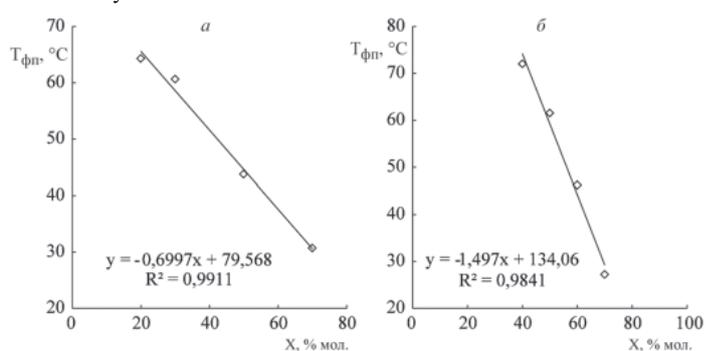
Для оценки амфифильных свойств сополимеров низших и высших АОЭГМ были использованы значения НКТР их водных растворов. Были синтезированы два вида водорастворимых сополимеров МОЭГМ и АОЭГМ, для каждого вида получены образцы полимеров, содержащие разные соотношения указанных сомономеров. Первым видом стали сополимеры на основе макрономеров, содержащих по 7 оксиэтильных звеньев, а гидрофобный радикал высшего АОЭГМА содержал 12–14 атомов углерода. Вторым видом были сополимеры на основе макрономеров, содержащих более длинные гидрофильные цепочки (по 12 оксиэтильных звеньев), что позволило увеличить гидрофобный радикал высшего АОЭГМА до 16–18 атомов углерода при сохранении водорастворимости полимеров. Такие различия между двумя видами полимеров были использованы, чтобы увеличить различия в их амфифильных свойствах (очевидно, что звенья макромономера C<sub>16-18</sub>E<sub>12</sub>MA должны проявлять гораздо более ярко выраженные амфифильные свойства по сравнению с C<sub>12-14</sub>E<sub>7</sub>MA). Данные по составу и молекулярно-массовым характеристикам синтезированных сополимеров приведены в таблице 2. Для всех полимеров были получены

зависимости светопропускания растворов от температуры (рис.3), на основе чего определены значения T<sub>ФП</sub> (НКТР), представленные в табл. 2.

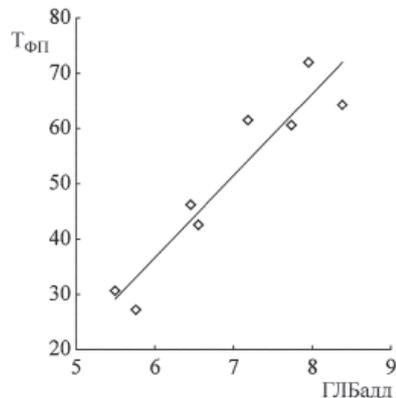


**Рис. 3.** Зависимости светопропускания водных растворов сополимеров от температуры (нумерация образцов соответствует таблице 2).

Как видно из полученных данных, сополимеры первого вида, содержащие 30–80% мол. звеньев МОЭГМ, и полимеры второго вида, содержащие 30–60% мол. звеньев МОЭГМ, проявляют термочувствительные свойства. При этом зависимость температур фазовых переходов от мольной доли звеньев высшего АОЭГМ в обоих случаях является линейной.



**Рис. 4.** Зависимость температуры фазового перехода сополимеров C<sub>1</sub>E<sub>7</sub>MA/C<sub>12-14</sub>E<sub>7</sub>MA (а) и C<sub>1</sub>E<sub>12</sub>MA/C<sub>16-18</sub>E<sub>12</sub>MA (б) от мольной доли АОЭГМА (X, % мол.).



**Рис. 5.** Зависимость температур фазового перехода сополимеров от расчетных значений ГЛБ<sub>адд</sub>.

Для определения общей зависимости температур фазовых переходов полимеров обоих видов от значений ГЛБ соответствующих

**Таблица 2.** Характеристики синтезированных сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ.

№	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Мольное соотношение M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	P	T <sub>ФП</sub> , °C
1	C <sub>1</sub> E <sub>7</sub> MA	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> MA	8/2	15700	10000	1,57	64,3
2	C <sub>1</sub> E <sub>7</sub> MA	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> MA	7/3	23200	13500	1,72	60,6
3	C <sub>1</sub> E <sub>7</sub> MA	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> MA	5/5	22700	17900	1,26	42,6
4	C <sub>1</sub> E <sub>7</sub> MA	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> MA	3/7	29300	19600	1,49	30,7
5	C <sub>1</sub> E <sub>12</sub> MA	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> MA	6/4	6500	5300	1,22	72,0
6	C <sub>1</sub> E <sub>12</sub> MA	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> MA	5/5	7500	6300	1,19	61,5
7	C <sub>1</sub> E <sub>12</sub> MA	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> MA	4/6	9600	8100	1,19	46,2
8	C <sub>1</sub> E <sub>12</sub> MA	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> MA	3/7	10600	8300	1,28	27,2

исходных макромономеров по уравнению (5) были определены аддитивные значения ГЛБ<sub>адд</sub>, учитывающие содержания звеньев сомономеров.

$$\text{ГЛБ}_{\text{адд}} = w_1 \cdot \text{ГЛБ}_1 + w_2 \cdot \text{ГЛБ}_2, \quad (5)$$

где  $w_1$  и  $w_2$  – массовые доли звеньев соответствующих макромономеров в полимере; ГЛБ<sub>1</sub> и ГЛБ<sub>2</sub> – расчетные значения ГЛБ макромономеров.

На рис. 5 представлена зависимость температур фазовых переходов всех синтезированных полимеров от аддитивных значений ГЛБ. В этом случае также получена линейная корреляция с удовлетворительным коэффициентом (0,944).

Таким образом, полученные результаты показали, что по амфифильным свойствам макромономеры АОЭГМ отличаются от оксиэтилированных ВЖС, что необходимо иметь в виду при применении известных методов Дэвиса по расчету ГЛБ или их экспериментальному определению на основе данных по распределению между водой и гексаном. Амфифильные свойства водорастворимых термочувствительных сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ, отраженные в значениях температур их фазовых переходов, коррелируют с расчетными значениями ГЛБ исходных сомономеров (с учетом состава сополимеров). Таким образом, амфифильные свойства указанных сополимеров могут быть на количественном уровне предсказаны на основе состава сополимеров и строения исходных макромономеров. Это дает возможность без проведения предварительных экспериментов получать сополимеры с заданными температурами фазовых переходов.

#### Благодарности

Работа по исследованию амфифильных свойств алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00989 мол\_а. Работа по синтезу и исследованию термочувствительных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 18-73-00297.

#### Литература

- Sakai E., Ishida A., Ohta A. New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan // J. Adv. Concr. Technol. – 2006. – V. 4, N 2. – P. 211–223.
- Papayianni I., Tsohos G., Oikonomou N., Mavria P. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures // Cement Concrete Comp. – 2005. – V. 27, N 2. – P. 217–222.
- Tang B., Yang Z., Zhang S. Poly(polyethylene glycol methyl ether methacrylate) as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 125, N 2. – P. 1377–1381.
- Meng J.-y., Tang X.-f., Zhang Z.-l., Zhang X.-x., Shi H.-f. Fabrication and properties of poly(polyethylene glycol octadecyl ether methacrylate) // Thermochimica Acta. – 2013. – V. 574. – P. 116–120.
- Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // Des. Monomers Polym. – 2015. – V. 18, N 4. – P. 378–384.
- Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures // Colloid Surface A. – 2015. – V. 481, N 0. – P. 20–30.
- Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Savinova M.V. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic monomers // Designed Monomers and Polymers. – 2017. – V. 20, N 1. – P. 136–143.
- Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V. Features of the acid-catalyzed hydrolysis of mono- and poly(ethylene glycol) methacrylates // European Polymer Journal. – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.010>.
- Güven G., Pişkin E. Optimization of monosize/cationic nanoparticle synthesis and their interaction with genomic DNA // Polymers for Advanced Technologies. – 2006. – V. 17, N 11–12. – P. 850–854.
- Güven G., Tuncel A., Pişkin E. Monosized cationic nanoparticles prepared by emulsifier-free emulsion polymerization // Colloid. Polym. Sci. – 2004. – V. 282, N 7. – P. 708–715.
- Lutz J.-F. Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform // Adv. Mater. – 2011. – V. 23, N 19. – P. 2237–2243.
- Kuckling D., Doering A., Krahl F., Arndt K. F. 8.15 - Stimuli-Responsive Polymer Systems A2 - Matyjaszewski, Krzysztof // Polymer Science: A Comprehensive Reference / Möller M. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – C. 377–413.
- Liu R., Fraylich M., Saunders B. R. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications // Colloid and Polymer Science. – 2009. – V. 287, N 6. – P. 627–643.
- Schott H. Hydrophilic—lipophilic balance and distribution coefficients of nonionic surfactants // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1971. – V. 60, N 4. – P. 648–649.
- Gritskova I.A., Panich R.M., Voyutskii S.S. The physicochemical properties of oxyethylated non-ionic surface-active substances // Russian Chemical Reviews. – 1965. – V. 34, N 11. – P. 867–882.
- Becher P. Hydrophile-Lipophile Balance: History and Recent Developments Langmuir Lecture – 1983 // J. Disper. Sci. Technol. – 1984. – V. 5, N 1. – P. 81–96.