

LE COMPORTEMENT DU CARBOPOL 980 DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DES SURFACTIFS NON-IONIQUES. I. L'ÉTUDE DE LA TENSION SUPERFICIELLE, DE LA VISCOSITÉ ET DU pH

THE BEHAVIOR OF CARBOPOL 980 IN AQUEOUS SOLUTION OF THE NONIONIC SURFACTANTS. I. THE STUDY OF THE SURFACE TENSION, VISCOSITY AND pH

Cornelia ILIE, Marieta BALCAN, Adriana BĂRAN, Alina IOVESCU, Gabriela STÎNGĂ, et Dan Fl. ANGHEL*

Laboratoire des Coloïdes, Institut de Chimie-Physique "Ilie Murgulescu", Spl. Independentei 202, 060021 Bucarest, Roumanie

Reçu le 25 mars, 2009

L'association de l'acide polyacrylique réticulé (Carbopol 980) et les surfactifs non-ioniques nonylphénole polydispersés éthoxylés (NPEO₁₀) et le copolymère tribloc oxyde d'éthylène-oxyde de propylène-oxyde d'éthylène (Pluronic F68) a été étudiée par la tension superficielle, la viscosité et le pH. La concentration du polymère a été constante, tandis que celle du surfactif a varié. Pour mettre en évidence l'interaction entre le surfactif et le polymère, on a comparé les données obtenues sur des surfactifs à celles des systèmes contenant le Carbopol. La concentration critique micellaire (ccm) obtenue pour le Pluronic F68 a été plus grande que celle du NPEO₁₀, ce qui s'explique par l'hydrophobicité plus grande de ce dernier. Dans les systèmes surfactif-polymère, une série de discontinuités dans les propriétés a été observée par l'augmentation de la concentration du surfactif. A cet égard, le début de l'agrégation micellaire sur le polymère (à savoir la concentration critique d'agrégation – cca ou T₁) a été plus faible que la ccm. L'apparition des molécules du surfactif (T₂') et des micelles libres (T₂) dans la solution a été aussi mise en évidence. On a expliqué ces phénomènes par le fait que l'interaction est initiée par les liaisons d'hydrogène et elle est fortement et coopérativement renforcée par les interactions hydrophobes.

The association of crosslinked polyacrylic acid (Carbopol 980) with the polydisperse ethoxylated nonylphenol (NPEO₁₀) and the triblock copolymer ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide (Pluronic F68) nonionic surfactants has been investigated by surface tension, viscosity and pH measurements at constant Carbopol concentration. The interaction was observed by comparing the results obtained on the polymer-surfactant systems with those on surfactants alone. The critical micelle concentration (cmc) was lower for NPEO₁₀ than for Pluronic F68 and was assigned to the higher hydrophobicity of the former. In the polymer-surfactant systems, several break-points appear during the surfactant titration. In this respect, the beginning of surfactant aggregation onto the polymer (*i.e.*, the critical aggregation concentration – cac or T₁) was lower than cmc. The points of appearance into solution of free surfactant molecules (T₂') and of free micelles (T₂) were also determined. The results were explained by assuming that the interaction is initiated by hydrogen bondings, and is strongly reinforced by cooperative hydrophobic forces.

INTRODUCTION

La dénomination commerciale du Carbopol appartient à une classe d'homopolymères de l'acide acrylique réticulé avec des éthers allyliques du pentaérythritol, du sucrose ou du propène.¹ Ces polymères sont physiologiquement inertes, non-irritants et ils ont une excellente stabilité thermique. En médecine, les Carbopols sont utilisés dans la préparation des médicaments

administrés d'une manière topique, orale, vaginale ou rectale, permettant leur délivrance contrôlée et améliorant leur biodisponibilité.² D'autre part, une meilleure délivrance contrôlée des médicaments a été obtenue par le mélange du Carbopol avec des surfactifs, processus durant lequel se forment les complexes de polymère-surfactif (PS).³⁻⁵ Par exemple, le complexe Carbopol 934P-Pluronic F127 contenant du sumatripan est supérieur dans le traitement des migraines par rapport aux préparations contenant

*Correspondence: adan@icf.ro ou coloizi@gmail.com

seulement les composants individuels,⁶ et l'encapsulation des liposomes avec de l'acyclovir dans le Carbopol 974P NF a considérablement augmenté la durée d'action et la biodisponibilité du médicament dans le traitement du herpès vaginal.⁷

Bien que les propriétés physico-chimiques des systèmes surfactifs non-ioniques–Carbopol fussent peu étudiées, l'existence des complexes PS a été révélée par des déterminations DSC, FTIR, viscosimétriques, rhéométriques, de tension superficielle, de conductométrie, de fluorescence statique et de solubilisation des colorants.^{4,8,9}

Les études antérieurement effectuées dans notre laboratoire ont été axées sur les systèmes des surfactifs non-ioniques et de l'acide polyacrylique (PAA) non-réticulé.¹⁰⁻¹⁸ Elles ont démontré que les surfactifs non-ioniques interagissent avec le PAA à partir d'une certaine valeur de la concentration dénommée "concentration critique d'agrégation" (cca ou T_1), qui est plus faible que la concentration critique micellaire (ccm) du surfactif. De cette façon, on a établi que dans une série homologue de surfactifs non-ioniques polyéthoxylés (PEO), le point T_1 dépend de la partie hydrophobe et il est indépendant de la longueur de la chaîne du PEO et de la température. On a mis aussi en relief d'autres points critiques d'interaction comme la réapparition des molécules libres du surfactif dans la solution (T_2) et la saturation du polymère et l'apparition des micelles libres dans la solution (T_2).

Prenant en considération ce qu'on a mentionné ci-dessus, on a examiné dans ce travail le comportement des systèmes aqueux contenant le Carbopol 980 et les surfactifs non-ioniques appartenant à deux classes différentes, à savoir: le nonylphénol polydispers éthoxylé avec 10 moles d'éthylène oxyde (NPEO₁₀) et le copolymère tribloc polyéthylène oxyde-polypropylène oxyde-polyéthylène oxyde (PEO-PPO-PEO) (Pluronic F68). Les méthodes utilisées ont été la tension superficielle, la viscosité et la pH-métrie. Le but de cette étude a été de mettre en évidence les complexes PS, de déterminer les points critiques d'interaction des deux classes et d'interpréter les résultats obtenus en tenant compte des forces contribuant à la formation des complexes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Matériaux

Le Carbopol 980, produit par Noveon Inc., Clevelet, Ohio, U.S.A., a été obtenu comme échantillon sans valeur du distributeur des produits Noveon en Roumanie, S & D

Chemicals Ltd., Bucarest. Le surfactif non-ionique NPEO₁₀ (Lutensol AP 10) avec $M \sim 634$ et $HLB \sim 13,5$ a été obtenu de BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Allemagne. Le copolymère tribloc PEO-PPP-PEO (Pluronic F68) avec $M \sim 8400$ et $HLB > 29$ a été acquis de ICI Surfactants, C&P Chemicals et Polymer Group, Wilton, Middlesbrough, Clevelet, Grande-Bretagne. Conformément aux données du producteur, le Pluronic F68 contient un bloc central formé de 30 unités de propène-oxyde et de deux blocs latéraux contenant, chacun, 76 unités d'éthylène-oxyde. Le polymère et les surfactifs ont été utilisés comme tels. L'eau pour la préparation des solutions a eu une résistivité de 18,2 M Ω cm, étant obtenue avec un appareil Simplicity UV, Millipore, Molsheim, France.

2. Préparation des systèmes surfactif-polimère

On a exprimé la concentration des systèmes étudiés dans des pourcentages gravimétriques grâce à la grande différence entre la masse moléculaire du NPEO₁₀ et celle du Pluronic F68. Avant de préparer les systèmes PS, on a préparé séparément des solutions-stock concentrées de polymère et de surfactif. Dans les systèmes finals de PS, la concentration du Carbopol a été maintenue constante (0,1 %), et la concentration du surfactif a été variée dans le domaine 10⁻⁵ - 20 %. Avant de faire les déterminations, on a laissé les échantillons s'équilibrer à la température ambiante durant 48 heures. Toutes les déterminations ont été effectuées à 25°C dans le système thermostaté.

3. Appareils et méthodes

Les déterminations de la tension superficielle ont été réalisées par la méthode de l'anneau en utilisant un appareil EasyDyne, Krüss GmbH, Hamburg, Allemagne. L'erreur de la détermination a été de $\pm 0,08$ %.

Les déterminations viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre Ostwald (ayant le temps d'écoulement pour l'eau > 100 s). L'erreur de la détermination du temps d'écoulement a été de $\pm 0,1$ s. Les valeurs de la viscosité relative (η_{rel}) ont été déterminées par le rapport entre le temps d'écoulement du système PS et celui de la solution du surfactif.

Les déterminations du pH ont été réalisées avec un pH-mètre digital Orion modèle 420 ATI ayant une précision de $\pm 0,005$ unités de pH.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Tension superficielle

Dans la Figure 1 on présente la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du surfactif pour le NPEO₁₀ (A) et pour le Pluronic F68 (B) en absence et en présence du Carbopol. Pour le NPEO₁₀ l'isotherme de la tension superficielle est typique pour les surfactifs, étant caractérisée par une partie descendante suivie d'une autre où la tension superficielle reste constante. Le point de discontinuité indique le début de la micellisation et la concentration critique micellaire ainsi obtenue est égale à 6×10^{-3} %, étant très proche de la valeur antérieurement déterminée.¹⁵ On a interprété ces données en tenant compte que la tension superficielle est une propriété directement liée à

l'activité des monomères du surfactif dans le système. A mesure que la quantité du surfactif augmente, la tension superficielle baisse parce que les molécules du surfactif se concentrent à l'interface air/eau. Quand cette interface est saturée, la tendance des parties hydrophobes de réduire le contact avec l'eau mène à l'auto-agrégation des molécules du surfactif sous la forme des micelles et la tension superficielle reste pratiquement constante. Autrement dit, la micellisation est gouvernée par la compétition entre les interactions hydrophobes et les forces de nature polaire qui hydratent la chaîne du PEO du surfactif. L'addition du polymère dans le système modifie l'isotherme de la tension superficielle du surfactif (Fig. 1A). A la différence du surfactif qui n'a que des régions pré-micellaires et micellaires, le système surfactif-polymère présente plusieurs régions distinctes. De cette façon, dans la région des solutions diluées du surfactif, les données obtenues se superposent pratiquement sur celles du surfactif. Cette tendance se maintient jusqu'à la concentration du NPEO₁₀ de 4×10^{-3} %, valeur à laquelle apparaît un palier de tension superficielle. Cette concentration correspond au début de l'interaction du surfactif avec le Carbopol, quand sur le polymère se forment des agrégats similaires aux micelles. Ce premier palier de la tension superficielle du système PS prend fin à une concentration du surfactif égale à 8×10^{-2} %, quand la tension superficielle commence à baisser de nouveau pour atteindre à 5×10^{-1} % la valeur correspondante au surfactif. Les deux concentrations du NPEO₁₀ mentionnées ci-dessus correspondent à la réapparition des molécules libres du surfactif dans la solution (T_2'), ainsi qu'à la saturation du polymère et à l'apparition des micelles libres dans le système (T_2). Ce comportement a été mis en évidence pour la première fois pour le système polyéthylène oxyde-dodécyle sulphate de sodium¹⁹ et les études ultérieures ont démontré qu'il est caractéristique pour tous les systèmes PS.^{13,17,20} Au-delà de T_2 , les complexes PS, les micelles libres et les monomères du surfactif coexistent dans le système. Il faut y remarquer le comportement du système NPEO₁₀/Carbopol qui est similaire à celui antérieurement étudié avec le même surfactif, mais le PAA ayant été de structure linéaire.¹⁵

Les résultats concernant la tension superficielle de la solution du Pluronic F68 en absence et en présence du Carbopol sont présentés dans la Figure 1B. Initialement, l'isotherme de la tension superficielle du surfactif baisse presque linéairement avec l'augmentation de la concentration. L'isotherme comporte deux points d'inflexion. Le premier est situé à une concentration du surfactif égale à 1×10^{-2} % et le deuxième à 6×10^{-1} %. Le caractère amphiphile des molécules du Pluronic est dû à la présence des blocs antagonistes (PEO et PPO) dans la même molécule. Au degré de polymérisation 30, le bloc PPO n'est plus soluble dans l'eau et forme le noyau des micelles. Les études antérieures ont démontré que les micelles de ce surfactif sont sphériques, avec le noyau formé du bloc PPO entouré par les chaînes du PEO hydratées.²¹ Les données de la tension superficielle et de la solubilisation ont mis en évidence deux valeurs de la ccm pour les Pluronic.^{22,23} La première ccm est située aux valeurs très faibles de la concentration du surfactif et a été attribuée à la formation des micelles monomoléculaires. La deuxième se trouve aux grandes concentrations du surfactif et elle a été mise sur le compte de la formation des agrégats polymoléculaires. Ni les études ultérieures de diffusion de la lumière et de fluorescence n'ont clarifié le mode d'agrégation des Pluronic,²⁴ mais elles ont confirmé que les Pluronic ont deux valeurs de la ccm.

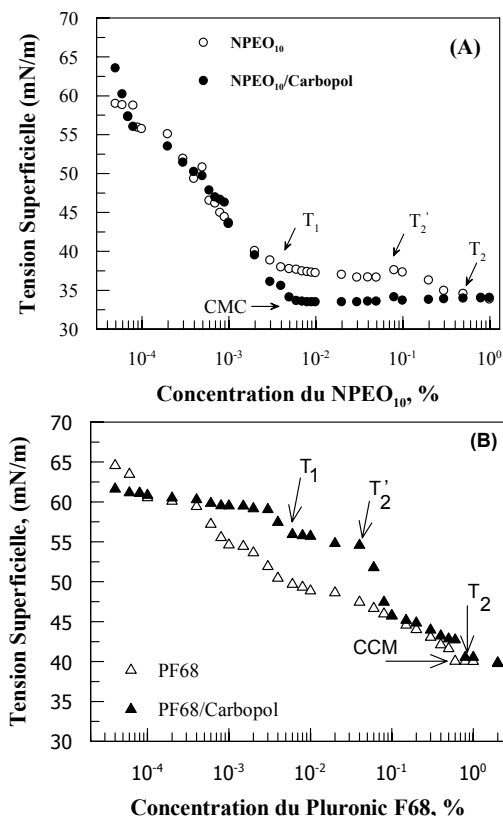


Fig. 1 – La variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du surfactif en absence et en présence du polymère, à 25 °C.

D'autre part, pour le Pluronic F68 la valeur de la ccm obtenue dans notre étude (6×10^{-1} %) est beaucoup plus grande que celle du NPEO₁₀ (6×10^{-3} %). On peut expliquer ce fait par la structure différente des deux surfactifs, plus exactement par l'hydrophobie plus faible du bloc PPO du Pluronic par rapport à celle du nonylphénol. L'activité superficielle moindre du Pluronic par rapport au NPEO₁₀ est aussi mise en évidence par la valeur de la tension superficielle correspondante à la ccm qui est de 40 mN/m pour le premier surfactif et de 33,5 mN/m pour le deuxième. Les deux discontinuités apparaissant dans la courbe de variation de la tension superficielle du Pluronic peuvent être attribuées à la formation des agrégats monomoléculaires dans la zone des solutions diluées et aux agrégats multimoléculaires dans la zone des solutions concentrées du surfactif, ainsi qu'à la distribution de la masse moléculaire du copolymère.

Dans le système Pluronic-Carbopol, on a observé certaines différences dans le comportement de la tension superficielle par rapport aux solutions du Pluronic. Dans la région des faibles concentrations du surfactif, la présence du polymère réduit la tension superficielle par rapport à celle correspondant au surfactif. A mesure que la concentration du surfactif augmente, la tension superficielle baisse d'une manière monotone. Cette tendance disparaît à 6×10^{-3} % (T_1), quand la tension superficielle forme un palier. Le palier s'étend entre 6×10^{-3} et 5×10^{-2} % (T_2') quand apparaît une nouvelle baisse de la tension superficielle qui s'étend jusqu'à 8×10^{-2} %. En continuation, les tensions superficielles du système PS se superposent sur celles du surfactif. La concentration du surfactif 8×10^{-2} % ne correspond pas au point T_2 auquel nous avons attribué la valeur de 8×10^{-1} % parce que cette valeur se trouve dans le domaine où le surfactif forme des micelles polymoléculaires.

Tableau 1

La ccm et les points critiques du NPEO₁₀ et du Pluronic F68 en interaction avec le Carbopol 980, à 25 °C.

Méthode	CCM, %		T ₁ , %		T ₂ ¹ , %		T ₂ , %		T _v , %	
	NPEO ₁₀	PF68	NPEO ₁₀	PF68	NPEO ₁₀	PF68	NPEO ₁₀	PF68	NPEO ₁₀	PF68
Tension superficielle	6 x 10 ⁻³	6 x 10 ⁻¹	4 x 10 ⁻³	6 x 10 ⁻³	8 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻¹	8 x 10 ⁻¹		
Viscosité			4 x 10 ⁻³	4 x 10 ⁻³					3 x 10 ⁻¹	2 x 10 ⁻¹
pH			6 x 10 ⁻³	6 x 10 ⁻³			2 x 10 ⁻¹	2 x 10 ⁻¹		

Les valeurs de la ccm des surfactifs étudiés, ainsi que les points critiques des systèmes surfactif-Carbopol sont présentées dans le Tableau 1. Si l'on compare les points critiques expérimentalement obtenus pour les deux systèmes on peut apprécier que, dans les limites des erreurs expérimentales, ils sont proches comme valeur. Cela démontre que l'agrégation du surfactif sur le polymère a lieu à une concentration T₁ égale à 4 x 10⁻³ % pour le NPEO₁₀ et à 6 x 10⁻³ % dans le cas du Pluronic, valeurs qui sont plus faibles que la ccm des surfactifs respectifs. Le tableau montre aussi que seulement la tension superficielle met en évidence tous les points critiques de l'interaction, tandis que par les autres méthodes on n'en détermine que quelques-uns (par la viscosité: T₁ et T_v qui se révèle très proche du T₂ et par le pH: T₁ et T₂ - voir les chapitres 3.2. et 3.3.).

2. Viscosité

Dans la Figure 2 on présente la variation de la viscosité relative des systèmes PS en fonction de la concentration des surfactifs. La courbe pour le système avec le NPEO₁₀ est située au-dessous de celle pour le système avec le Pluronic, en concordance avec la masse moléculaire beaucoup plus faible du NPEO₁₀. Pour les deux systèmes on observe qu'aux petites concentrations, la viscosité de la solution du polymère n'est pas affectée par la présence du surfactif. Aux valeurs proches du T₁, obtenues par les déterminations de la tension superficielle, la viscosité baisse brusquement, atteignant un minimum noté par T_v et ensuite elle augmente. Pour les systèmes étudiés, le T_v correspond, dans les limites des erreurs expérimentales, à la valeur T₂ des déterminations de la tension superficielle. La variation de la viscosité relative dans les systèmes Carbopol-surfactif reflète la modification du volume hydrodynamique du polymère à mesure qu'on ajoute du surfactif. La baisse de la viscosité peut être attribuée à la contraction du polymère réticulé comme suite à la liaison au surfactif. Un comportement similaire a été observé sur des gels de Carbopol avec Tween 80 et Pluronic FI27 et a été attribué aux interactions intrapolymériques favorisées par la liaison du surfactif.⁹ La littérature indique aussi des systèmes avec des polymères carboxyliques linéaires qui, en interaction avec des surfactifs éthoxylés ou avec des polymères éthylénoxydiques, présentent un comportement viscosimétrique semblable qui est expliqué par la formation des liaisons d'hydrogène entre les espèces interactives.²⁵⁻²⁷ Au-dessus du T_v, la viscosité augmente légèrement, phénomène possible grâce à l'augmentation du volume hydrodynamique du complexe PS. Tout comme on verra dans le chapitre suivant, les données viscosimétriques se trouvent en bonne corrélation avec les déterminations du pH.

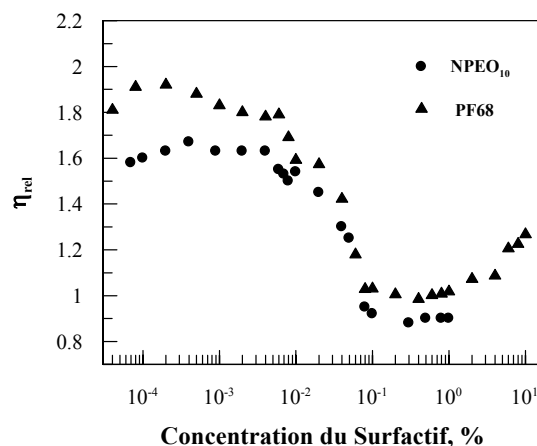


Fig. 2 – L'effet des surfactifs sur la viscosité relative des solutions de Carbopol, à 25 °C.

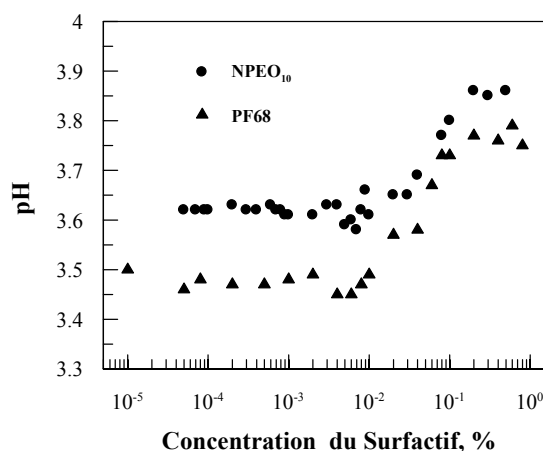


Fig. 3 – La variation du pH des solutions de Carbopol en présence des surfactifs, à 25 °C.

3. pH

Dans la Figure 3 on présente les variations du pH des solutions de Carbopol quand on ajoute du NPEO₁₀ et, respectivement, du Pluronic. La valeur initiale du pH de la solution de Carbopol 0,1 % a été de 3,4. La courbe du pH pour le système Carbopol/NPEO₁₀ est située au-dessus de celle pour le Carbopol/Pluronic, en concordance avec les valeurs plus grandes du pH du Lutensol par rapport à celles du Pluronic.

On observe que les deux systèmes ont un comportement semblable. Dans le domaine des petites concentrations du surfactif, le pH reste pratiquement constant, étant suivi d'une

partie ascendente et ensuite d'un nouveau palier aux valeurs plus grandes de la concentration du surfactif. Pour les systèmes étudiés, le pH commence à augmenter à partir des mêmes concentrations du surfactif de 6×10^{-3} %. Cela correspond à la valeur T_1 des isothermes de la tension superficielle pour les systèmes Carbopol avec Lutensol (Figure 1A), respectivement Pluronic (Figure 1B). L'augmentation du pH peut être expliquée par l'attraction des protons libres du Carbopol dans la formation des liaisons d'hydrogène avec les chaînes éthylèneoxydiques des deux surfactifs. Les courbes du pH présentées dans la Figure 3 indiquent aussi une saturation des liaisons d'hydrogène entre le polymère et les surfactifs respectifs car, après la partie ascendente, le pH reste presque constant. Les concentrations du surfactif à partir desquelles est enregistré ce palier sont environ de 2×10^{-1} % (T_2). Jusqu'à la concentration correspondant au point T_2 , la liaison des surfactifs sur le Carbopol a lieu seulement par l'attraction hydrophobe. D'autre part, les courbes de la Figure 3 sont similaires à celles antérieurement obtenues sur les systèmes de surfactifs éthoxylés et l'acide polyacrylique linéaire^{10,14,15,18} ou réticulé.⁹ Elles montrent que l'interaction entre les surfactifs non-ioniques et les acides polymériques est un phénomène général qui prouve le rôle dominant joué par le donneur des protons dans la formation des complexes PS.

CONCLUSIONS

Les déterminations de la tension superficielle, de la viscosité réduite et du pH effectuées sur les systèmes aqueux des surfactifs non-ioniques NPEO₁₀ ou Pluronic F68 et du Carbopol ont mis en évidence l'existence des discontinuités des propriétés. La première discontinuité ou point critique d'interaction (T_1) apparaît aux concentrations plus faibles que la ccm du surfactif. Le T_1 a été mis en évidence, dans la limite des erreurs expérimentales, par toutes les méthodes utilisées dans cette étude. Il a été attribué au début de l'agrégation du surfactif sur le polymère, processus initié par des liaisons d'hydrogène et renforcé par les interactions hydrophobes. Les autres points critiques apparaissant dans le système ont été attribués à la réapparition des molécules du surfactif libre (T_2') et des micelles libres (T_2) dans le système. Au point T_2 , il y a un équilibre dans le système entre le complexe PS, les micelles et les monomères du surfactif libre. Bien que les valeurs obtenues pour les concentrations critiques micellaires des deux surfactifs diffèrent en grande mesure, les points critiques d'interaction sont beaucoup moins influencés par la nature du surfactif.

Les résultats obtenus dans cette étude du système Carbopol-Pluronic, spécialement quant à

la tension superficielle, sont beaucoup plus compliqués que ceux sur le système Carbopol-NPEO₁₀. Ils seront complétés et approfondis par nos études de fluorescence, solubilisation des colorants et turbidité qui feront le sujet d'un autre travail.

Remerciements On a réalisé cette étude grâce aux moyens financiers obtenus par le grant CNCSIS No 727/2006-2008. Les auteurs remercient au distributeur des produits Noveon en Roumanie, S & D Chemicals Ltd., Bucarest, pour l'échantillon de Carbopol 980 mis à disposition pour cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Carbopol>.
2. M. Dittgen, M. Durrani et K. Lehmann, *S.T.P. Pharma Sci.*, **1997**, 7, 403–437.
3. M. Paulsson et K. Edsman, *J. Pharm. Sci.*, **2001**, 90, 1216–1225.
4. R. Barreiro-Iglesias, C. Alvarez Lorenzo et A. Concheiro, *J. Control Release*, **2001**, 77, 59–75.
5. C. Alvarez-Lorenzo et A. Concheiro, *Amer. J. Drug Delivery*, **2003**, 1, 77–101.
6. R. J. Majithiya, P. K. Ghosh, M. L. Umrethia et R.S.R. Murthy, *AASP PharmSciTech*, **2006**, 7, E67, 1–7.
7. Z. Pavelic, N. Skalko-Basnet, J. Filipovic-Grcic, A. Martinac et I. Jalsenjak, *J. Control Release*, **2005**, 106, 34–43.
8. R. Barreiro-Iglesias, C. Alvarez-Lorenzo et A. Concheiro, *J. Thermal Anal. Calorim.*, **2002**, 68, 479–488.
9. R. Barreiro-Iglesias, C. Alvarez-Lorenzo et A. Concheiro, *Int. J. Pharm.* **2003**, 258, 165–177.
10. D. F. Anghel, S. Saito, A. Iovescu et A. Băran, *Colloids Surfaces A*, **1994**, 90, 89–94.
11. M. Vasilescu, D. F. Anghel, M. Almgren, P. Hansson et S. Saito *Langmuir*, **1997**, 13, 6951–6955.
12. V. Raicu, A. Băran, D. F. Anghel, S. Saito, A. Iovescu et C. Rădoi, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1998**, 109, 136–141.
13. S. Saito et D. F. Anghel, dans "Polymer-Surfactant Interactions", J. C. T. Kwak (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1998, p. 357–408.
14. D. F. Anghel, S. Saito, A. Iovescu et A. Băran, *Langmuir*, **1988**, 14, 5342–5346.
15. D. F. Anghel, F. M. Winnik et A. N. Galatanu, *Colloids Surf A*, **1999**, 149, 339–345.
16. A. N. Galatanu, I. S. Chronakis, D. F. Anghel et A. Khan, *Langmuir*, **2000**, 16, 4922–4928.
17. D. F. Anghel et S. Saito, dans "Recent Research Development in Surface et Colloids", vol. 1, Research Signpost, Kerala, India, 2004, p. 301–322.
18. D. F. Anghel, S. Saito, A. Baran et A. Iovescu, *Rev. Roum. Chim.*, **2005**, 50, 571–578.
19. M. N. Jones, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, 23, 36–42.
20. E. D. Goddard et K. P. Ananthapadmanabhan, "Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins", CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.

21. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth et T. A. Hatton, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2414-2425.
22. K. Prasad, T. Luong, A. T. Florence, J. Paris, C. Vaution, M. Seiller et F. Puisieux, *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, *69*, 225-232.
23. G. Wanka, H. Hoffmann et W. Ulbricht, *Colloid Polym. Sci.*, **1990**, *268*, 101-117.
24. O. W. Brown, K. Schillen et S. Hvidt, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 6038-6044.
25. S. Saito et T. Taniguchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, *44*, 114-120.
26. V. Yu. Baranovski, S. Shenkov, I. Rashkov et G. Borisov, *Eur. Polym. J.*, **1991**, *27*, 643-647.
27. V. Yu. Baranovski, S. Shenkov et G. Borisov, *Eur. Polym. J.*, **1993**, *29*, 1137-1142.