

STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN CATIONIC SURFACTANTS AND POLYMERS♦

ETUDE DE L'INTERACTION PARMIL LES SURFACTANTS CATIONIQUES ET LES POLYMERES

Elena Irina Moater*, Cristiana Radulescu, Ionica Ionita

*Université "Valahia" Târgoviște, Faculté des Sciences et Arts,
Département de Chimie, Rue Unirii 18-24, Târgoviște, Roumanie*

*Corresponding author: irinamoater@gmail.com

Received: 09/05/2008

Accepted after revision: 30/06/2008

Abstract: The aggregation of surfactants in aqueous solution is governed by equilibrium of hydrophilic, hydrophobic or ionic interactions but similarly the solubility of some polymer in water is realized by equilibrium between their hydrophilic and hydrophobic parts. The studies showed the fact that the aqueous solutions with contain as surfactant as polymers present the complex models of interaction and their interaction diversities equalize apparent itself number of systems. The surfactant-polymer systems have a special importance, with a variety of applications with include: pharmaceutical preparations, foods, and cosmetics, fluids for the extraction of oil, detergents, and the interest concerning the research of these systems continuously increases. Also, the understanding of these systems is very important for many biological processes and systems with included bio-membranes, vesicles and also, in the binding of small molecules into bio-polymers.

♦ Paper presented at the fifth edition of: "Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008", 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

The interaction between polymers and cationic surfactants in aqueous solutions was studied using different techniques as: superficial tension, electric conductivity, viscosity, the precipitation and solubility, adsorption, calorimetry, electroscopy, fluorescence, magnetic resonance, circular dichroism, etc. Goddard has centralized many results obtained by these techniques.

The studies shown the fact that the interactions between ionic surfactants and poly-ions with contrary signs are strong, but the interactions between ionic surfactants and neutral polymers are relatively weak. Non-ionic surfactants don't react strong with non-ionic polymers witch are soluble in water or with poly-electrolytes, but they can play an important role in the phenomena of binding in systems which contain mixtures of polymers and surfactants.

Keywords: *surfactant, interaction surfactant-polymer, aggregates, thermodynamic treatment, polymer-surfactant complexes.*

INTRODUCTION

Généralement, les interactions parmi les surfactants ioniques et poly-ions de signe oppose sont très forte, pendant que les interactions parmi les surfactants ioniques et polymères neutres sont relativement faibles. Les surfactants non ioniques n'interactionent pas très forte avec les polymères non ioniques qui sont solubles dans l'eau ou avec les poly-électrolytes, mais ils pourraient avoir un rôle important dans les phénomènes de liaison dans les systèmes qui contiennent des polymères et surfactants [1-10]. Une problème très intéressante est la suivante: pourquoi l'interaction parmi les polymères neutres et les surfactants ioniques est plus forte que l'interaction avec les surfactants cationiques?

Le modèle de liaison utilisée fréquente pour les polymères neutres et surfactants ioniques est l'un dans lequel le polymère entoure une micelle de surfactant qui reste dans le domaine polymérique. Ces différences parmi les modèles de liaison des surfactants anioniques et cationiques avec les polymères neutres pourraient être expliqués par la base des différentes structures superficielles des micelles [11, 12] et la liaison de polymère pourrait apporter certaines plus informations sur ces différences structurales.

L'accent, dans cette étude, aurait mis sur l'interaction des surfactants cationiques avec les poly-électrolytes anioniques. Dans le processus de liaison, le contre-ion de poly-électrolyte est remplacé par l'ion de surfactant, mais la liaison anionique ensemble avec le surfactant cationique forme un couple ionique neutre. L'attraction électrostatique forte, dans ce processus d'association, favorise beaucoup la liaison qui est dépendante par la densité de charge ionique de polymère. La liaison dans ces systèmes intervient à une concentration très diminuée de surfactant libéré, souvent à trois ordres de grandeur sous la concentration critique micellaire de surfactant.

Aspects thermodynamiques des interactions surfactant – polymère

Poly-électrolytes

Les études ont montré que les surfactants cationiques présente des interactions avec les polymères neutres, solubles dans l'eau, mais dans cette part d'étude on présenta l'interaction avec les poly-électrolytes. Aussi, ont étudié l'interaction des surfactants avec les polymères synthétiques et polymères naturels. Les polymères synthétiques peut avoir groupes acides comme sont les sulfates, sulfonâtes, phosphates ou groupes faible acide, comme carboxylates. Les poly-électrolytes anioniques naturels font part par différents classes de substances: polysaccharides, polypeptides, protéines anioniques, ADN. La nature des interactions ioniques dans les solutions poly-électrolytiques représente un intéressant domaine de recherche partant de fait que la charge de poly-ion conduit à une liaison forte de contre ion [14 - 23].

Les solutions des poly-électrolytes linéaires (polymère linéaires avec un petit grade de ramification) se différent des solutions d'électrolyte communs par l'absence d'une limite de dilution infinie. Cet chose s'a remarqué par la comparaison d'une solution $10^{-3}M$ NaCl avec une solution $10^{-3}M$ Na-polyacrylate (NaPAA) avec une concentration équivalente des ions fixait. Dans une solution $10^{-3}M$ NaCl la distance moyenne parmi les anions et cations est d'approximative 10 nm. Pour l'anion polyacrylate même à cette concentration diminue les ions carboxylates sont à une distance équivalente avec deux liaisons carbone - carbone et cette distance ne se modifie pas par la dilution. Ainsi, les contre - ions Na^+ souffrent une forte attraction à cause de poly-anion et cette attraction est in grande mesure indépendante de concentration dans cette gamme des concentrations. Tant les dates théorique que ces expérimentales montrent que pour un poly-ion de type vinylique substitué un percent de 80% des contre - ions univalentes sont attachés de poly-ion [19, 21].

La nature d'interaction forte parmi poly-ion et contre - ion a constitué un subjectif de discussions intéressantes. La relative indépendance des paramètres, le coefficient d'activité contre - ionique ou le coefficient d'autodiffusion par la concentration de poly-électrolyte, paraît qu'il indique un modèle biphasique pour les contre - ions libres ou attachait et un modèle de location de liaison. Les études [14 - 16] anciennes qui sont basé par l'équation Poisson – Boltzmann, pour un modèle de cellule cylindrique de poly-électrolyte, ont montré l'importance de paramètre de densité de charge électrique:

$$\xi = e^2 / 4 \pi \epsilon b k T \quad (1)$$

où: e - le charge élémentaire,
 ϵ - la permittivité de solvant,
 k - constante de Boltzmann,
 T - température,
 b - la séparation moyenne de charge libre pour un poly-ion qui est supposé sur une forme type «collier de perles».

Pour un poly-ion vinylique 100%, b a la valeur 0,28 nm et $\xi = 2,8$. Pour un poly-ion faible, qui est partiale neutralise, comme PAA:

$$b = b_g / \alpha$$

$$g = \alpha \times \epsilon_g$$

où α est le degré de neutralisation

b_g et ε_g sont les valeurs pour b et ξ quand $\alpha = 1$.

Le terme «condensation cationique» a été introduit [17, 20, 26] pour a indiqué une état de liaison de contre - ion où une certain fraction de contre - ions ne peut pas échappe des potentiel fosse des tout autour de poly-ion, mais aussi n'est pas attaché d'un location fixe sur poly-ion. La condensation apparaît lorsque $\xi > \xi_{crit} = 1/z$, z étant égale avec le charge de contre - ion, pour les contre - ions univalentes $\xi_{crit} = 1$. Les études de mouvement brownien [27] ont remarqué la prise des contre - ions autour de poly-ion lorsque $\xi > \xi_{crit}$. Conforme les prédictions de condensation théorie [21, 23, 30], les contre - ions se condensera sur poly-ion, diminuant la densité de charge effective jusqu'à $\xi_{eff} = \xi_{crit}$ (1 pour $z_+ = 1$). La fraction des contre - ions attachés est égale avec $1 - 1/z_+ \xi$. Donc, les ions condensés pourraient qu'ils ne soient pas lié par une location, mais aussi temps autant la fraction des ions possibles liés par une location ne dépasse pas la valeur $1 - 1/z_+ \xi$, cette fraction reste la même pour tous poly-ions avec la même ξ . La condensation théorie a eu succès notamment dans la prédiction des activités contre - ioniques, co-ioniques et milieu ionique, des coefficients osmotiques, fractions de liaison et les implications des interactions ioniques concernant les transitions conformationelles de polymère [31, 33]. Aussi, est nécessaire qu'il tienne compte des implications d'effet de poly-électrolyte dans l'interaction des surfactants cationiques avec poly-anions. Pour les poly-électrolytes avec $\xi > \xi_{crit}$ la liaison de surfactant (case les poly-anions et les surfactants cationiques) est avant de tout un effet d'échange ionique – dans le processus de liaison les petites ions condensés (Na^+) sont remplacé par les ions liés de surfactant. Si n'aurait pas existé aucune interaction spéciale parmi polymère et surfactant ou micelle de surfactant, cet effet aurait gouverné d'un comportement de type l'action massique :



où: (S_b^+) – est le numéro de surfactant lié;

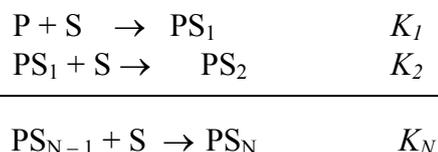
(Na_b^+) – est le numéro des ions Na^+ .

L'addition d'une sel simple ($NaCl$) n'échange pas le numéro totale des ions condensés, mais elle favorisera déplacement d'équilibre vers gauche. Interactions spécifiques parmi polymère et ions de surfactant seuls, inclinerait la balance dans le faveur de surfactant, mais ne conduirait pas à effets coopératives [32]. Les interactions spécifiques parmi les ions de surfactant liés environnants conduiront à un comportement de liaison différent du les effets coopératives. La liaison d'ion dépende très forte par la densité de charge de poly-ion et lorsque apparaissent à moins que les effets électrostatiques est normalement comme que la liaison soit plus forte dans le même temps avec la croissance de paramètre ξ de densité de charge de poly-ion. Ce comportement est influence, probablement, par les différents agents, comme: la dimension de radical hydrocarboné de surfactant, les restrictions conformationelles de poly-ion et les effets hydrophobes inter polymériques [10].

L'aspect mécanique – statistique des phénomènes de liaison

Les interactions polymère – surfactant sont caractérisé par une liaison coopérative de surfactant de polymère et aussi par modifications particulières à une concentration plus grande en comparaison avec la concentration critique micellaire de surfactant. Pour la description de cette interaction coopérative ont été développées traites

thermodynamiques et statistiques. Abord on discute la case de la liaison non coopérative. Généralement, la liaison de ligand S depuis polymère P est décrite ainsi :



où: K_1, K_2, K_N - les constantes d'équilibre correspondantes les équilibres. Pour N locations indépendante et un échange constant d'énergie pour la liaison de ligand, K_i est proportionnel avec le numéro de locations inoccupées et est inverse proportionnel avec le numéro de ligands liés i , et on peut calculer par la relation:

$$K_i = \frac{K(N-i+1)}{i} \quad (2)$$

où: K est la constante de liaison intrinsèque. Donc, le numéro de ligands liés on polymère, ν , ou le grade de liaison β , sont donnés par les équations:

$$\nu = \sum_i \frac{[PS_i]}{C_p} = \frac{NK[S]}{1+K[S]} \quad (3a)$$

$$\beta = \nu/n = \frac{K[S]}{1+K[S]} \quad (3b)$$

Ces équations sont identiques avec l'isotherme d'absorption Langmuir, et β est égal avec la fraction de locations occupées. Des équations 3a et 3b résultent:

$$\nu/[S] = K(N-\nu) \quad (4a)$$

$$\beta/[S] = K(1-\beta) \quad (4b)$$

Les représentations $\nu/[S]$ en fonction par ν ou $\beta/[S]$ en fonction de β donnent les relations linéaires. Le graphique $\nu/[S]$ en fonction par ν est nommé graphique Scatchard [33] et est utilisé, en principal, dans les sciences biologiques pour l'estimation des constantes de liaison et des capacités de liaison maximales des protéines pour ligands et autre sous-couche.

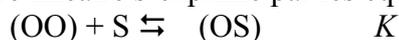
Dans beaucoup de cas K se trouve dépendant par le grade de liaison (β), et K est fonction de numéro de location qui sont déjà occupées.

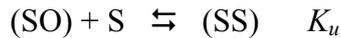
Si les ligands qui sont déjà liés promeuvent, en continuation, la liaison K avec la croissance de β , cette étant une liaison coopérative.

Dans le cas de liaison anti-coopérante, K décroît dans le même temps avec la croissance de β .

Ces interactions non linéaires peuvent provenir d'une variété des effets comme: les échanges des conformations de polymère, la neutralisation de charge de poly-ion, l'effet de poly-électrolyte et les interactions hydrophobes parmi les groupes liés environnant.

Le modèle Zimm – Bragg [38] appliqué à l'échange coopérative de conformation spirale – serpentine, des polymères, a été étendu dans le cas de liaison coopérative des ligands à biopolymères [34 - 37]. Conforme de ce modèle, la liaison de surfactant à polymère linéaire s'exprime par les équations [39]:





où: O et S représente les locations inoccupées, respectivement occupée sur le polymère, K est le constante intrinsèque de liaison parmi surfactant et une location isole poly-ionique et K_u est la constante de liaison parmi le surfactant et une location adjacente d'une location déjà occupée d'un surfactant.

Le paramètre u mesure la *coopérativité de liaison de surfactant*.

- u s'exprime dans le terme d'énergie d'interaction parmi les couples i, j environnants par équation:

$$u = \exp \frac{2E_{so} - E_{oo} - E_{ss}}{KT} \quad (5)$$

L'interaction polymère – surfactant se peut caractériser en fonction de valeur u :

- $u > 1$ pour l'interaction coopérative;
- $u = 1$ pour l'interaction con-coopérative;
- $u < 1$ pour l'interaction anti-coopérative;

Dans la majeure des cases, l'interaction surfactant – polymère est coopérative due les interactions parmi les groupes hydrophobes des surfactants liés.

Lorsque on exprime le poids statistique (la probabilité thermodynamique) des locations occupées avec une location environnante occupée (SS), avec une location environnante inoccupée s et respectivement s/u et locations inoccupées avec 1.

Les poids statistiques sont liées de constante de liaison par:

$$s = K \times u \times [S] \quad (6)$$

$$s/u = K[S] \quad (7)$$

où $[S]$ est la concentration d'équilibre de surfactant.

Pour la case d'un chaîne polymérique infini de long, le grade de liaison de surfactant β est donné par la relation:

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - (1 - s)}{\sqrt{(1 - s)^2 + 4 \frac{s}{u}}} \right) \quad (8)$$

résulte les relations:

$$K \times u = [S]^{-1} \quad \text{pour} \quad \beta = 1/2 \quad (9)$$

$$\frac{\sqrt{u}}{4} = \frac{d\beta}{d \ln[S]} \quad \text{pour} \quad \beta = 1/2 \quad (10)$$

$$m = \frac{2\beta(u - 1)}{\sqrt{4(1 - \beta)(u - 1) - 1}} \quad (11)$$

$$p = \frac{m(1 - \beta)}{\beta} \quad (12)$$

où m et p représente la quantité moyenne pour la séquence occupée (m), respectivement inoccupée (p).

Dans le Figure 1 est présente la dépendance d'isotherme de liaison de paramètre coopérative u calculée par équation 8:

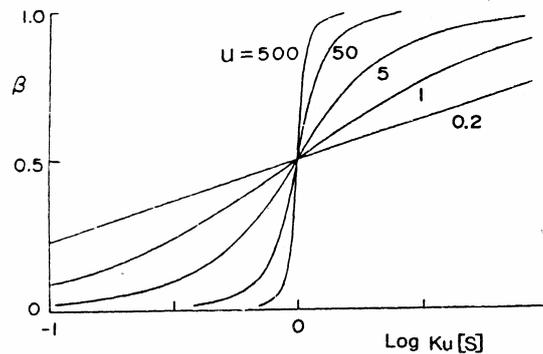


Figure 1. Dépendance d'isotherme de liaison de paramètre coopérative u

Pour les valeurs grandes des u , l'attendue croissance de β est prévue, mais dans le case anti-coopérative ($u < 1$) s'observe une croissance très grande pour le β . Les moules de liaison coopérative et anti-coopérative sont souvent particulière utilisant un graphique Scatchard (Figure 2).

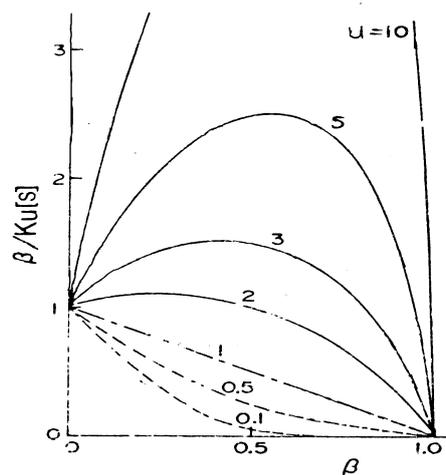


Figure 2. Graphiques Scatchard

- **Le case de liaison non coopérative** (locations de liaison indépendante, $u = 1$) a comme résultat une ligne la droit (le case discuté antérieur).
- **Le case de liaison coopérative, consiste par une graphique convexe ascendant** ($u > 1$);
- **La liaison anti-coopérative produit un graphique convexe descendant** ($u < 1$).

Equation (9) se superpose des isothermes de liaison expérimentales des plus systèmes polymère - surfactant à part inférieur des courbes de liaison, mais apparaissent grandes déviations de liaison et le surfactant est saturé, souvent, avant de liaison complète ($\beta = 1$). Cette chose résulte dans les graphiques Scatchard anti-coopératives à grades grandes de liaison.

Dans les systèmes biologiques complexes, le case d'interaction AND – protéines, est introduit le concept d'un ligand plus grande qui occupe plus d'une location de liaison environnante sur polymère. Pour la liaison des ligands grands à un réseau

unidimensionnel infini [40] s'a déduit une équation, résultant dans graphiques Scatchard convexes descendante pour une liaison non-coopérative. Dans cette case les locations inoccupées restent inoccupées à une liaison complète due le fait que les locations inoccupées singulières sont petites pour un ligand grand. Pour un modèle de réseau finit, la insaturation de grade de liaison pour les ligands grands peut apparaît due l'effet d'extrémité en fonction de dimension de polymère [41 - 42]. Un petit réseau conduit aux petits grades d'insaturation [43]. S'ont pris en considération l'exclusion réciproque des différents modes de liaison et ont conduit aux expressions pour la liaison coopérative linéaire des grands ligands [44]. L'effet de dimension de ligand s'a introduit par un paramètre n [45], qui montre les locations occupées d'un seul ligand et le numéro de coordination z qui indique les locations environnantes. Par l'intermédiaire de l'approximation Feine pour la liaison coopérative de ligand sur un réseau multidimensionnel qui contient l'effet de dimension de ligand par un paramètre n , qui montre les locations occupées d'un seul ligand et le numéro de coordination z qui indique les locations environnantes ($z = 2$ – pour un réseau linéaire), on obtenu le suivante équation généralise pour les isothermes de liaison des espèces uni ligand:

$$\frac{\beta}{K[S]} = (1 - \beta)^n (1 - \beta + q\beta)^{1-n} \left[1 + \frac{q\beta(\alpha - 1)}{(1 - \beta)(\alpha + 1)} \right]^{zn/2} \cdot \left[1 + \frac{(1 - \beta)(\alpha - 1)}{q\beta(\alpha + 1)} \right]^{-zq/2} u^{zq/2} \quad (13)$$

où: β , K , $[S]$ et u sont les paramètres qui sont défini dans le paragraphe antérieur, et q et α sont défini par les équations:

$$q = n - 2(n - 1) / z \quad (14)$$

$$\alpha = \left[1 + \frac{4\beta(1 - \beta)q}{(1 - \beta + \beta q)^2} (u - 1) \right]^{1/2} \quad (15)$$

Les transitions de phase peuvent montrait dessus d'un valeur critique de u dans les réseaux bi – et tri - dimensionnels.

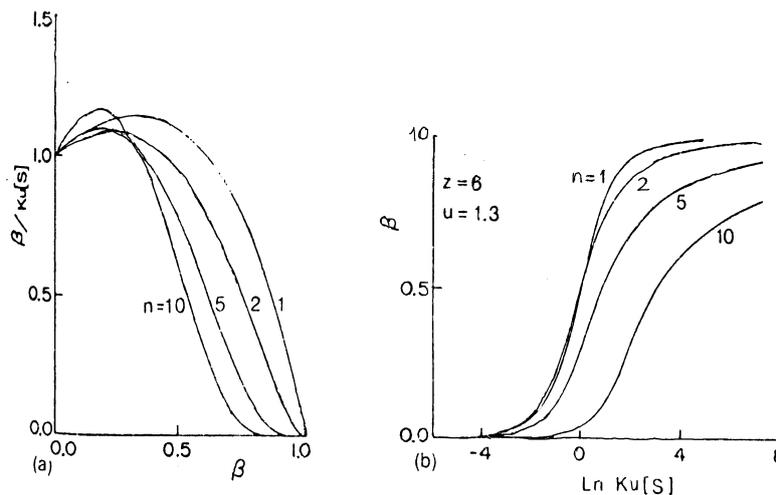


Figure 3. a) Graphiques Scatchard normalises;
b) courbes de liaison pour les systèmes des espèces uni- ligand pour $z = 6$ et $u = 1,3$

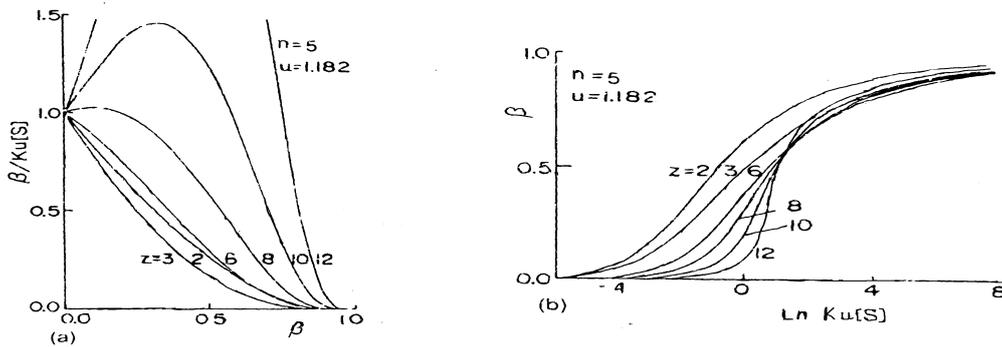


Figure 4. a) Graphiques Scatchard normalises; b) courbes de liaison pour les systèmes des espèces uni – ligand pour $u = 1,8182$ et $n = 5$

Les figures 3 et 4 présentent les graphiques Scatchard (a) et les courbes de liaison (b) pour un système d'interaction coopérative des espèces uni ligand avec la valeur u très petit en comparaison avec la valeur critique pour la transition de phase. Ces diagrammes montrent très clair l'influence de n et z . Une valeur grande de n (ligand grand) a comme résultat l'obtention des graphiques Scatchard convexes descendantes à une grade grand de liaison pour la liaison coopérative ($u > 1$) (Figure 3a) et une tendance de saturation avant de $\beta = 1$ dans les isothermes de liaison (Figure 3b). Une valeur grande de z conduit à une croissance abrupte dans les isothermes de liaison (Figure 4 b) et un maxime de valeur grande dans les graphiques Scatchard (Figure 4a), mais la nature anti-coopérative (sans maxime et convexe descendant) est observée à une valeur petite de z , même lorsque $u > 1$, due le grand ligand ($n = 5$) (Figure 4a).

L'équation généralisée (13) se peut utilisée pour la description de liaison de ligand à un bio polymère β – stratiforme ou pour la considération d'une échange de conformation de polymère dans une forme compacte lorsque plus de deux surfactant environnants interactionent réciproquement ($\alpha > 2$).

Dans la case de liaison d'un surfactant ionique, la constante intrinsèque de liaison K sera une fonction de potentiel électrostatique à location de liaison [39]. Le potentiel électrostatique à polymère est une fonction de grade de liaison β pour le surfactant ionique et de la force ionique de solution. Pour un polymère neutre, une croissance de liaison de surfactant ionique cause une croissance d'interaction électrostatique de répulsion parmi l'agrégat polymère – surfactant et les ions de surfactant. Pour les poly-ions chargés qui lient les ions de surfactant avec le charge opposé, le résultat conduit à un diminution des interactions d'attraction. Dans les deux cases K devient très petit avec la croissance de β . À la croissance de force ionique de solution s'observe un diminution des interactions électrostatiques, qui conduit à un effet favorable pour l'interaction des surfactants ioniques et polymères non ioniques, et aussi à un effet défavorable pour les surfactants ioniques et poly-ions avec le charge opposé. Une dépendance distincte des isothermes de liaison par la concentration de sel ajoutée, a été trouvée dans l'interaction parmi surfactants ioniques et poly-ions [46 - 48].

L'interaction électrostatique a été exprimée [39] par:

$$K = K_0 \exp \frac{-z_i e \Psi_0}{kT} \quad (16)$$

mais ne s'a déduit une expression pour le potentiel électrostatique à la surface de polymère ψ_0 .

L'effet des interactions électrostatiques parmi les locations a été introduit dans l'équation Linderstrom – Long [49] pour les courbes de titrage polyacide [50]. Une bonne alternative est l'application de modèle de condensation contre - ionique développé pour les poly-électrolytes [20, 28]. On souligne le fait que lorsque l'ion de surfactant se lie à un poly-électrolyte, il remplace un contre - ion petit (condensé), qui est déjà lié. Ont été cases quand s'ont pris, en considération, simultanément la condensation ionique sur poly-électrolytes et la liaison coopérative des locations contenant les interactions parmi les locations environnantes directement ou d'ordre deux. Les isothermes de liaison théorique pour AND - C₁₂TAB s'approchent de courbes expérimentales à grades hauts de liaison de surfactant. Des les calcules est très accentues l'importance de terme électrostatique à grades hauts de liaison de surfactant par le polymère ionique.

CONCLUSIONS

Les interactions parmi les surfactants cationiques et polymères dans la solution ont bénéficié d'une attention diminuée dans les études physico-chimiques en comparaison avec la case des surfactant ioniques. Cette chose se doit des interactions faibles ou inexistantes des surfactants cationiques avec les polymères neutres ou interactions très forte avec poly-électrolytes anioniques qui commence à une concentration très diminuée de surfactant et souvent est accompagné de précipitation.

Les diverses progresses techniques très récentes ont été utilisées pour ont étudiée les interactions poly-anion – surfactant cationique dans la zone de solution devant de séparation de phase de précipitation. Les isothermes de liaison pour les surfactants cationiques et polymères anioniques sont décrites par un modèle relativement simple de liaison coopérative contenant les interactions avec le voisin plus proche d'un réseau des locations linéaire.

Ces études ont relevé une correspondance parmi la liaison de surfactant ionique à poly-électrolytes et la formation des micelles. Par exemple, la dépendance de la longueur de chaîne hydrocarbonate des paramètres de liaison et la dépendance de température est très similaire avec la formation des micelles, montrant très claire le rôle des interactions hydrophobes parmi les surfactants lies et l'importance des effets électrostatiques. Les interactions hydrophobes parmi les surfactants et polymères dépendent par la structure et conformation de polymère, des échanges de conformation qu'elles souffrent, mais aussi de nature de surfactant. Toutes choses peuvent joue un rôle important dans l'interprétation de mode de formation de complexes polymère – surfactant.

Une explication complète a ces dates accessibles attendrait une connaissance détaille de structure locale d'agrégat et descriptions théoriques améliorées. Ainsi, cet domaine a besoin des dates expérimentales très claire sur le structure systématique diversifiée des polymères et surfactants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Breuer, M.M., Robb, I.D.: *Chem. Ind.*, **1972**, 530;
2. Robb, I.D.: *Anionic Surfactants (E.R. Lucassen-Reynders), Surfactant Science Series*, No. 11, Marcel Dekker, New York, **1981**, 109-142;
3. Goddard, E.D.: *Coll. Surf.*, **1986**, 131, 255, 301;
4. Dabin, P. (ed.): *Microdomains Polymer Solutions*. Plenum Press, New York, **1985**;
5. * * * *Colloids Surf.*, **1985**, 13, 1;
6. Hayakawa, K., Kwak, J.C.T.: *Hyomen*, **1985**, 23, 169;
7. Steinhardt, J., Reynolds, J.A.: *Multiple Equilibria in Proteins*, Academic Press, New York, **1969**, 234;
8. Yang, J.T.: *Tanpakushitsu Kakusar Koso*, **1981**, 26, 803;
9. Satake, I.: *Hyomen*, **1977**, 15, 511;
10. Sugai, S., Ebert, G.: *Adv. Coll. Interface Sci.*, **1986**, 24, 247;
11. Tabony, J.: *Mol. Phys.*, **1984**, 51, 975;
12. Dill, K.A., Koppel, D.E., Canter, R.S., Dill, J.D., Bendedouch, D., Chen, S.B.: *Nature*, **1984**, 42, 369;
13. Molyneux, D.: *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*, CRC Press, Boca Raton, **1984**, Vol. 1, 2;
14. Alfrey, T. Jr., Berg, P.W., Morawetz, H.: *J. Polym. Sci.*, **1951**, 7, 543;
15. Fuoss, R.M., Katchalsky, A., Lifson, S.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1957**, 37, 579;
16. Oosawa, F.: *J. Polymer Sci.*, **1957**, 23, 421, *Interactions with Polymers*;
17. Imai, N., Onishi, T.: *J. Chem. Phys.*, **1959**, 30, 1115;
18. Rice, S.A., Nagasawa, M.: *Polyelectrolyte Solutions*, Academic Press, New York, **1961**;
19. Katchalsky, A., Alexandrowicz, Z., Kedem, O.: *Chemical Physics of Ionic Solutions* (Conway, B.E., Barradas, R.G. - editors), John Wiley and Sons, New York, **1966**, 295-346;
20. Oosawa, F.: *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, New York, **1971**;
21. Manning, G.S.: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1972**, 23, 117;
22. Overbeek, J.Th.G.: *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 46, 91;
23. Manaing, G.S.: *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 443;
24. Kielman, H.S., Leyte, J.C.: *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 1592;
25. Kohn, R., Lukner, O.: *Coll. Czech. Chem. Commun*, **1977**, 42, 781;
26. Onishi, T., Imai, N., Oosawa, F.: *J. Phys. Soc. Japan*, **1960**, 15, 896;
27. Jackson, J.L., Coriell, S.R.: *J. Chem. Phys.*, **1964**, 40, 1460;
28. Manning, G.S.: *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 924;
29. Manning, G.S.: *J. Chem Phys.*, **1969**, 91, 3249;
30. Manning, G.S.: *Quart. Rev. Biophys.*, **1978**, 11, 179;
31. Iwasa, K., Joshi, Y.M., Kwak, J.C.T., in: *Dynamic Aspect of Biopolyelectrolytes and Biomembranes*, F. Oosawa, Kadansha, Tokyo, **1982**;
32. Manning, G.S.: *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 6653;
33. Scatchard, G., Scheinberg, I.B., Armstrong, S.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 535, 540;
34. Schwarz, G., Balthasar, W.: *Eur. J. Biochem.*, **1970**, 12, 442;

35. Schwarz, G., Kiose, S., Balthasar, W.: *Eur. J. Biochem*, **1970**, 12, 454;
36. Schwarz, G., Balthasar, W.: *Eur. J. Biochem*, **1970**, 12, 461;
37. Schwarz, G., Kiose, S.: *Eur. J. Biochem*, **1972**, 29, 249;
38. Zimm, B.H., Bragg, J.K.: *J. Chem. Phys.*, **31**, 526;
39. Satake, I., Yang, J.T.: *Biopolymers*, **1976**, 15, 2263;
40. McGea, J.D., Von Hippel, P.H.: *J. Mol. Biol.*, **1974**, 86, 469;
41. Setnescu, R., Ionita, I., Setnescu, T., Rădulescu, C., Hossu, A-M., *Revista de Materiale Plastice*, **2006**, 43(1), 1-5;
42. Ionita, I., Tarabasanu-Mihaila, C., Rusen, E., Radulescu, C., Hossu, A-M., Moater, E.I., - *Revista de Materiale Plastice*, **2005**, 42(2), 196-199;
43. Epstein, I.R.: *Biophys. Chem.*, **1978**, 8, 327;
44. Schwarz, G., Stanskowski, S.: *Biophys. Chem.*, **1979**, 10, 173;
45. Miyazawa, S.: *Biopolymers*, **1983**, 22, 2253;
46. Havakawa, K., Kwak, J.C.T.: *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3866;
47. Hayakawa, K., Kwak, J.C.T.: *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 506;
48. Kilavikova, A., Hayakawa, K., Kwak, J.C.T.: *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 1930;
49. Lindstorm-Laug, K., Trav, C.R.: *Lab. Carlsberg, Ser. Chim.*, **1924**, 15 (7);
50. Tanford, C., Kirkwood, J.G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5333.