

DESARROLLO DE UNA PELÍCULA POLIMÉRICA CON PROPIEDADES ANTIEMPAÑANTES**DEVELOPMENT OF A POLYMERIC FILM WITH ANTI-FOGGING PROPERTIES****DESENVOLVIMIENTO DE UNA PELÍCULA POLIMÉRICA COM PROPIEDADES DE ANTIEMBACIAMENTO**

Luis A. Gutiérrez¹, Sugey M. Martínez¹, César A. Sierra^{1,2}

Recibido: 19/01/11 – Aceptado: 29/04/11

RESUMEN

En la búsqueda de una película polimérica con óptimas propiedades antiempañantes se seleccionó como matriz polimérica polietileno de baja densidad (LDPE), a la cual se incorporaron por extrusión uno de los siguientes aditivos: polisorbato 80, oleato de sorbitán, monooleato de glicerol y mezcla de glicéridos, cada uno a 3 concentraciones. Para evaluar la eficiencia antiempañante de los empaques se realizaron medidas de tensión superficial, ángulos de contacto, medidas de transmisión de luz y pruebas cualitativas de empañamiento en frío. Los resultados sugieren que la película con mejores propiedades antiempañantes es la que contiene oleato de sorbitán al 1%.

Palabras clave: película antiempañante, polietileno, extrusión, propiedades antiempañantes.

ABSTRACT

In search of a film with optimal antifogging properties, low density polyethylene (LDPE) was selected as polymeric matrix, and one of the following four additives were incorporated into the film by an extrusion process: polysorbate 80, sorbitan oleate, glycerol monooleate and glyceride mixture, each of them in 3 different concentrations. Measures of surface tension, light transmission, contact angles, and qualitative cold fogging test were made to assess the efficiency of fog resistant in all packages. The results suggest that the film with sorbitan oleate (1%) presents the best antifogging properties.

Key words: Anti-fog film, polyethylene, extrusion, antifogging properties.

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Bogotá, Colombia.

2 casierraa@bt.unal.edu.co

RESUMO

Na procura de uma película polimérica com ótimas propriedades antiembaciamento, selecionou-se como matriz polimérica polietileno de baixa densidade (LDPE) e, através de uma extrusão, incorporou-se um dos seguintes aditivos: polisorbato 80, oleato de sorbitan, mono-oleato de glicerol e mistura de glicéridos cada um em três concentrações diferentes. Para avaliar a eficiência antiembaciamento das películas se realizaram as medidas de tensão superficial, ângulos de contato, medidas de transmissão de luz e provas qualitativas de antiembaciamento em frio. Os resultados sugerem que a película que contém o oleato de sorbitan 1% tem as melhores propriedades antiembaciamento.

Palavras-chave: película antiembaciamento, polietileno, propriedades antiembaciamento.

INTRODUCCIÓN

Las películas poliméricas son ampliamente utilizadas en el sector de empaques y se consideran una importante industria global en el desarrollo de los países. Los empaques se encuentran muy relacionados con el proceso de conservación y protección de diferentes productos, controlando la exposición de los mismos a oxígeno, luz, vapor de agua y contaminantes. De esta manera, se busca mantener y asegurar la calidad de los productos por más tiempo (1).

Un factor de suma importancia concerniente a la calidad y al aspecto visual es la condensación de agua en el interior de los empaques, lo cual es bastante co-

mún en empaques para alimentos frescos, sobre todo de frutas y verduras, que producen agua de manera continua debido a sus procesos bioquímicos normales de respiración y transpiración. La literatura se refiere a este fenómeno con el término de empañamiento, definido como la pérdida de la transparencia debido a la condensación de vapor de agua en forma de gotas sobre una superficie. Esto se observa cuando el vapor de agua presente alcanza una temperatura por debajo de la temperatura de rocío, fenómeno dependiente tanto de la temperatura como de la humedad relativa (2-4) en el interior del empaque.

El rechazo al empañamiento de los empaques en el área de alimentos se debe a dos razones principales: disminuye la posibilidad de observar el contenido del empaque, provocando en el consumidor una calificación errada del aspecto sensorial externo del producto y de la higiene en el conjunto empaque-producto (2-4), y puede disminuir la calidad tanto interna como externa del producto, debido a que puede propiciar el crecimiento de microorganismos nocivos para la salud (5). Por consiguiente, la industria alimenticia exige empaques con propiedades antiempañantes para mantener el aspecto visual del producto y asegurar mejor calidad y mayor tiempo de vida del alimento o producto empacado.

Al hablar de películas poliolefínicas, el empañamiento es un fenómeno superficial debido a las propiedades hidrofóbicas propias de esta clase de polímeros, lo cual lleva a que se formen gotas sobre la superficie polimérica al contacto con vapor de agua, dadas las diferencias de tensión superficial entre el polímero y el

agua (2). Una forma de reducir los efectos de este fenómeno es incorporar aditivos antiempañantes en la película polimérica con el objeto de inducir sobre una gota formada la tendencia a que se extienda en una capa homogénea. Este fenómeno es conocido como mojado y se explica a partir de la ecuación de Young (2). Para obtener este tipo de respuesta en la película polimérica, es necesario incrementar la tensión superficial en la interface sólido-líquido y disminuir la tensión superficial del agua. Una explicación esquemática del proceso de operación de los aditivos antiempañantes se presenta en la Figura 1, donde se observan el papel que desempeña el aditivo y la importancia de su migración a través de la película polimérica hacia la superficie.

Debido a las propiedades que deben tener los aditivos antiempañantes como agentes de tensión superficial, estos generalmente son surfactantes no iónicos (2,5,6) cuyas características estructurales proporcionen una velocidad de migración adecuada para inducir el efecto antiempañante en la película polimérica durante el tiempo deseado.

El efecto de un agente antiempañante en el empaque es inducir la condensación de agua en forma de una película delgada (Figura 1), disminuyendo el ángulo de contacto en la interfase y reduciendo la probabilidad de que el agua (medio propicio para la proliferación de microorganismos) formada pueda interactuar con el alimento con la misma facilidad que si estuviera en forma de gotas.

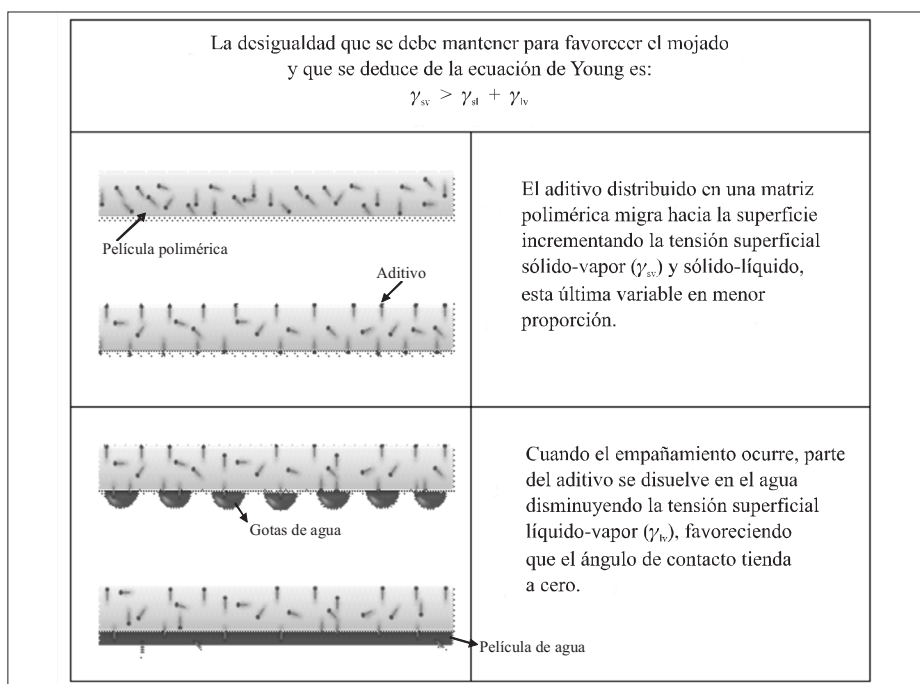


Figura 1. Mecanismo de acción de un aditivo antiempañante en una matriz polimérica. γ representa la tensión superficial y los subíndices s , l y v representan las interfaces sólido, líquido y vapor, respectivamente.

Para seleccionar un aditivo antiempañante deben considerarse diferentes características: estabilidad térmica (parámetro crucial en el procesamiento por extrusión del empaque), impacto en la transparencia, capacidad migratoria estrechamente ligada a la afinidad química polímero-aditivo, posible interacción con otros aditivos normales en el polímero, olores y toxicidad. Esta última de vital importancia en el área de empaques para alimentos, puesto que los aditivos pueden estar en contacto con el alimento empacado (2, 6).

En la determinación de la eficiencia antiempañante en películas poliméricas se aplican dos procedimientos experimentales que buscan determinar el nivel de condensación. Se conocen con los nombres de prueba de empañamiento en caliente o en frío y medición del paso de luz a través de la película polimérica. Las pruebas de empañamiento en caliente y en frío son pruebas cualitativas que consisten en adicionar una cantidad determinada de agua en un recipiente, cubriéndolo con una película del polímero que va a estudiarse. Posteriormente, el recipiente se coloca en un medio caliente o frío según sea el caso, en condiciones establecidas (tiempo, temperatura, presión). Después se evalúa visualmente la apariencia de la película a un tiempo determinado, asignando una calificación apreciativa a dicha apariencia (2, 6).

El método de medición del paso de luz a través de la película ha sido reportado principalmente en el análisis de polímeros para invernaderos, basado en la pérdida de luz debido a la condensación de gotas en la superficie del polímero. Pieters, Deltour y Debruyckere (7) encontraron que la condensación de gotas sobre pelí-

culas de polietileno disminuye la transmitancia; Pieters y Pollet (8) validaron un procedimiento experimental para determinar en laboratorio la influencia de la condensación sobre la transmitancia de la radiación en invernaderos. Con la idea de que al unir estos dos aportes se podría tener un procedimiento aplicado a películas poliméricas, los investigadores del Grupo de Macromoléculas de la Universidad Nacional de Colombia desarrollaron y construyeron un montaje experimental para la medición del paso de luz a través de la película, descrito a continuación. Otras alternativas muy comunes en la química de superficies, aplicables en la determinación de la eficiencia antiempañante de los empaques, son el uso de medidas de tensión superficial y de ángulos de contacto sobre las películas poliméricas.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el tipo (naturaleza química) y el nivel (porcentaje en masa) de aditivo en una película polimérica poliolefínica para obtener altas eficiencias en sus propiedades antiempañantes. La selección de los aditivos usados se limitó a aquellos que permitieran, como aplicación tecnológica posible, usarlos como materiales de empaque para alimentos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Aditivos antiempañantes

Cuatro aditivos antiempañantes fueron seleccionados en la elaboración de las películas poliméricas. Los nombres y las estructuras de estos compuestos se presentan en la Figura 2. Los compuestos Tween 80 y Span 80 se adquirieron comercialmente y se utilizaron sin previa purificación, mientras que MOG (mo-

nooleato de glicerol) y GLI (mezcla de glicéridos) se obtuvieron por métodos sintéticos establecidos (9). Estos aditivos fueron escogidos porque son estables térmicamente y se consideran inocuos para la salud humana según la FDA (U.S. Food and Drug Administration) (10-12).

Extrusión de las películas poliméricas

Los cuatro aditivos antiempañantes fueron incorporados en polietileno de baja densidad (LDPE) mediante un proceso de extrusión, utilizando una extrusora Camber de un solo tornillo con perfiles de calentamiento usualmente utilizados por la industria de plásticos para este tipo de material: en las zonas 1, 2 y 3 (boquilla) de 127, 175 y 165 °C, respectivamente. Cada uno de los aditivos se mezcló en porcentajes máxicos de 0,2, 0,5 y 1,0%, a excepción del polisorbato 80 (Tween 80) que se incorporó en 0,2, 0,5 y 1,5%. Como resultado final se obtuvieron 12 formulaciones diferentes y un blanco co-

rrespondiente a LDPE sin aditivos antiempañantes.

Medidas de tensión superficial

Para realizar estas medidas se siguió la norma ASTM D 2578-08 (13) sobre cada una de las formulaciones desarrolladas. Para los análisis se realizaron mezclas patrón de formamida y 2-etoxietanol en las proporciones sugeridas por la norma. Cada solución se aplicó con un hisopo sobre la superficie de la película polimérica a evaluar, cubriendo un área de 7 cm² aproximadamente. El valor de tensión superficial se determinó por comparación directa con cada una de las soluciones utilizadas, realizando 10 réplicas para cada formulación.

Medidas de transmisión de luz

Se construyó un montaje experimental que permitió colocar la película polimérica entre una fuente de luz y un detector de

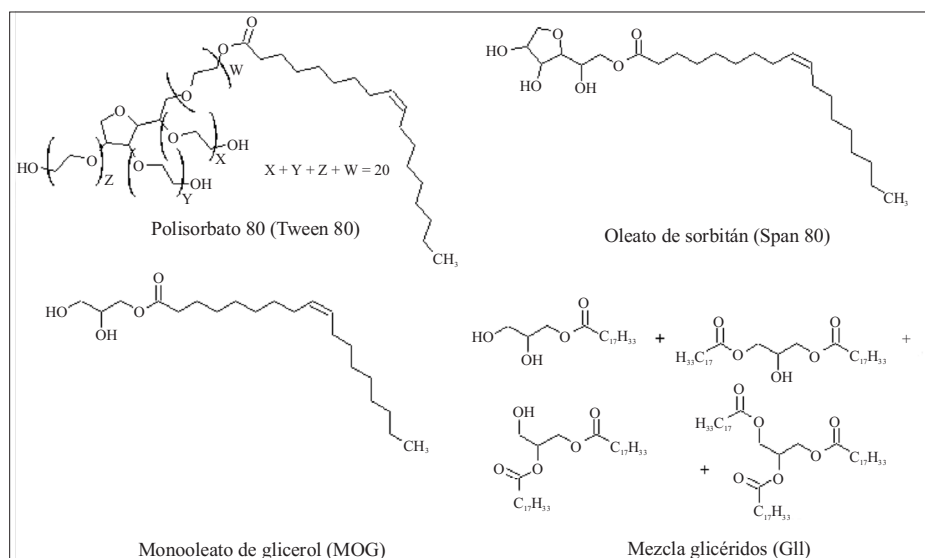


Figura 2. Aditivos antiempañantes incorporados por extrusión en películas de LDPE.

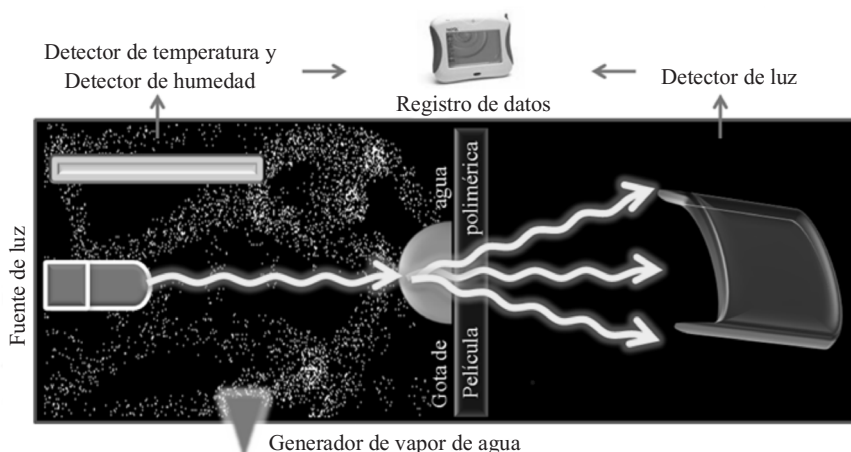


Figura 3. Esquema general del montaje utilizado para las medidas de transmisión de luz. Los puntos sobre toda la zona media izquierda de la figura representan el vapor de agua presente en el montaje.

luz; además, permitía generar vapor de agua en el medio en condiciones controladas (Figura 3). Este montaje está equipado con detectores de temperatura y humedad relativa. Como fuente de luz se utiliza un láser comercial y como detector de luz un DT009-4; los datos se registran en un equipo Nova 5000. La operación del montaje sigue el procedimiento descrito a continuación: primero se coloca la película polimérica en un soporte magnético ubicado dentro de un compartimiento cerrado de 22 x 9 x 10 cm y se realiza una línea base con la luz que llega al detector; posteriormente, se genera el vapor en el medio alcanzando humedad relativa del 100% y temperatura de aproximadamente 30 °C. De nuevo se registra la intensidad de luz del láser que alcanza el detector después de haber atravesado la película-agua condensada. Los resultados se reportan en valores de transmisión de luz, tomando el valor de la línea base como 100 % de transmisión. Cada experimento se realizó 10 veces.

Medidas de ángulos de contacto

Con una micropipeta se depositaron cuidadosamente 5 μL de agua desionizada sobre cada película polimérica. Para determinar el ángulo de contacto, se tomaron fotografías de la interface sólido-líquido con una cámara Veho Discovery VMS-001. Estas fotografías se transformaron a escala de grises y se analizaron con el programa *Drop Shape analysis* (14) para obtener los valores del ángulo θ . Sobre cada formulación se realizaron 10 réplicas.

Pruebas de empañamiento en frío

En vasos plásticos de 50 mL de capacidad se adicionaron 25 mL de agua destilada, cubriendo cada vaso con una de las diferentes películas poliméricas preparadas y se almacenaron a 8 °C durante 40 días. Estas condiciones se seleccionaron para simular el ambiente que sufriría un alimento empacado y refrigerado durante su transporte y comercialización, ya que esta temperatura y el número de días son usualmente utilizados por la industria ali-

menticia, sobre todo la de frutas frescas. Transcurrido el tiempo fijado, se asignó una calificación apreciativa a cada película teniendo en cuenta los descriptores resumidos en la Tabla 1. Con cada una de las películas preparadas se realizaron 10 réplicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las medidas de tensión superficial son una herramienta que permite demostrar e identificar la presencia del aditivo en la superficie, ya que como se presentó en la Figura 1, la migración del aditivo hacia la superficie es un paso fundamental, porque allí el aditivo puede actuar para lograr obtener las propiedades deseadas en la película polimérica. Los resultados de tensión superficial se presentan en la Figura 4.

El análisis de las formulaciones con igual aditivo muestra que el incremento de concentración del aditivo en las películas poliméricas presenta una tendencia general a aumentar el valor de tensión superficial. Al comparar todos los valores

de tensión superficial de las formulaciones con el obtenido para el LDPE se puede asegurar que cada uno de los aditivos tuvo una migración positiva hacia la superficie de la película. El valor de tensión superficial encontrado para el LDPE fue 0,035 N/m, valor acorde con el rango de tensión superficial esperado para este polímero, que varía entre 0,033 y 0,036 N/m, dependiendo del método utilizado en la determinación (15).

Los resultados de tensión superficial muestran que la película polimérica con Span 80 al 1 % presenta mayor tensión superficial, quizá por una mayor presencia de Span 80 en la superficie o por una mejor eficiencia antiempañante de este aditivo. El Tween 80 indujo la menor tensión superficial, lo cual indica que el aditivo no migra efectivamente hacia la superficie quedándose en el interior de la película o que posee una eficiencia deficiente como agente de tensión superficial.

Para discutir más a fondo el poder antiempañante de un aditivo es necesario considerar los valores de balance hidrofí-

Tabla 1. Descriptores utilizados para evaluar la eficiencia antiempañante de las diferentes formulaciones con la prueba de empañamiento en frío

Apariencia visual de la superficie polimérica	Eficiencia del aditivo	Calificación	Comentarios
Capa opaca de pequeñas gotas	Muy pobre	1	Cero visibilidad, cero transmisión de luz
Capa opaca de medianas gotas	Pobre	3	Poca visibilidad, poca transmisión de luz
Capa transparente de gotas grandes	Media	5	Mediana visibilidad, efecto lente
Capa transparente, gotas aleatorias	Aceptable	7	Película discontinua, zonas localizadas de gotas
Capa transparente sin agua visible	Excelente	9	Completamente transparente

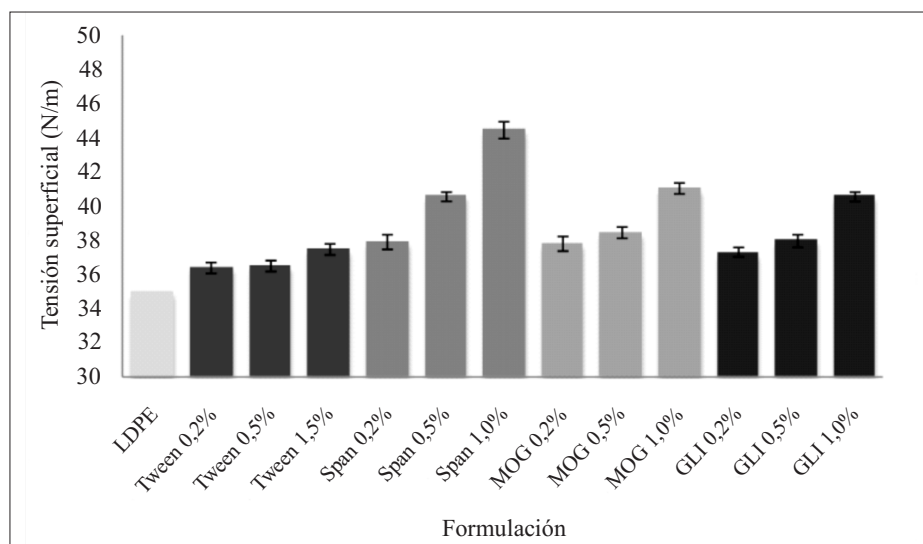


Figura 4. Tensión superficial de las diferentes películas poliméricas usando la norma ASTM D2578-08.

lico-lipofílico (HLB) de los aditivos empleados. Los valores de HLB publicados para el Tween 80, Span 80 y MOG son 15,0; 4,3 y 3,4, respectivamente (16). A mayor valor de HLB mayor es la disolución del aditivo en agua; por tanto, a medida que el valor HLB aumenta en cada aditivo se espera un mayor poder antiempañante de la película polimérica en la segunda etapa del proceso presentado en la Figura 1. Al disminuir el aditivo la tensión superficial líquido-vapor (γ_{lv}) se reduce el valor del ángulo de contacto de la gota formada, promoviendo una capa transparente de agua poco perceptible; así se logra mayor eficiencia en la propiedad antiempañante del empaque. Por esta razón, los mejores resultados se esperarían de las películas poliméricas con Tween 80 como aditivo; sin embargo, esto no se observa. Se plantea entonces la posibilidad de que Tween 80 no migre eficientemente hacia la superficie del material polimérico, quedándose en el interior de la película. Este problema de migración puede co-

rrrelacionarse con la estructura que presenta Tween 80 (Figura 2), el cual –comparado con los demás aditivos– presenta más ramificaciones y gran tamaño, lo que implica una mayor interacción estérica con las cadenas del polímero. Esto limita su migración.

Con respecto a las medidas de transmisión de luz (Figura 5), las diferencias entre las formulaciones al incrementar la concentración de aditivo son más evidentes, comparadas con las medidas de tensión superficial; sin embargo, 3 formulaciones presentaron las mejores eficiencias y corresponden con MOG, GLI y Span 80 en las mayores concentraciones. Con estas concentraciones del aditivo al 1% se obtuvieron valores muy próximos al 100 % de transmisión de luz, lo cual sugiere que formulaciones con concentraciones de aditivo mayores del 1% no son necesarias para mejorar de una forma significativa la eficiencia antiempañante.

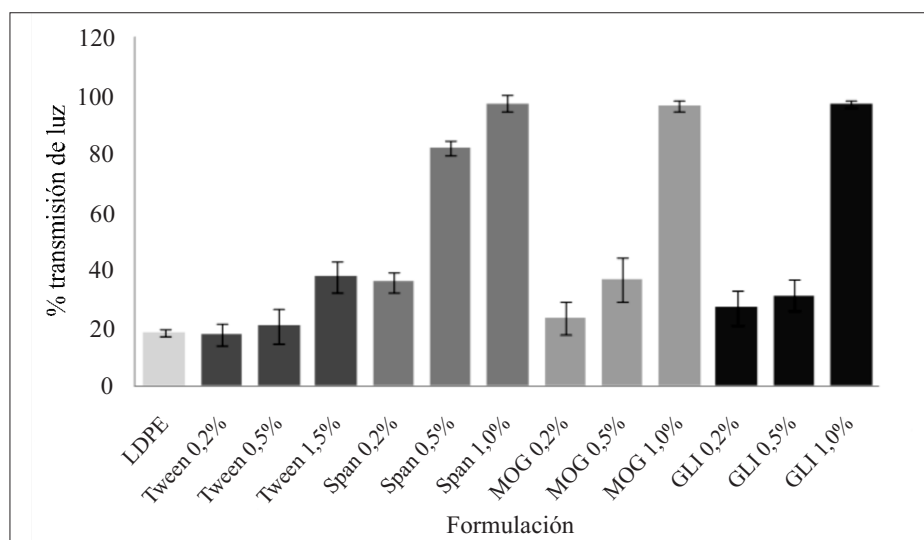


Figura 5. Porcentajes de transmisión de luz de las diferentes películas poliméricas después de tratarlas con vapor de agua.

Los resultados de transmisión de luz son consistentes con los obtenidos para los ángulos de contacto encontrados (Figuras 6 y 7). En estas figuras se observa mayor eficiencia en la formulación del empaque con Span 80 al 1%, el cual presentó notoriamente los ángulos de con-

tacto más bajos, siendo estos de 22 ± 3 . Esta película tendrá menor posibilidad de formar gotas de agua visibles al ojo humano y mayor posibilidad de formar una película delgada de agua sobre la superficie polimérica, la cual permanece alejada del alimento en el caso de empa-

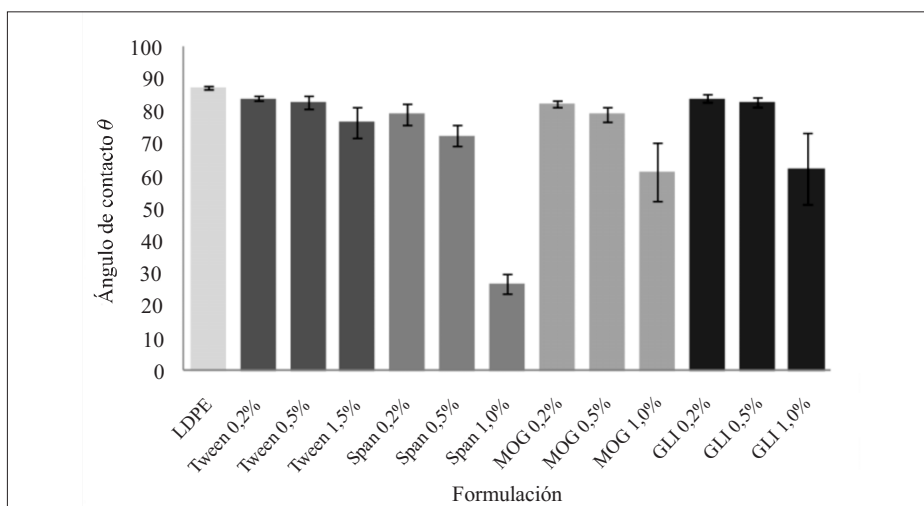


Figura 6. Ángulos de contacto obtenidos sobre las diferentes formulaciones.

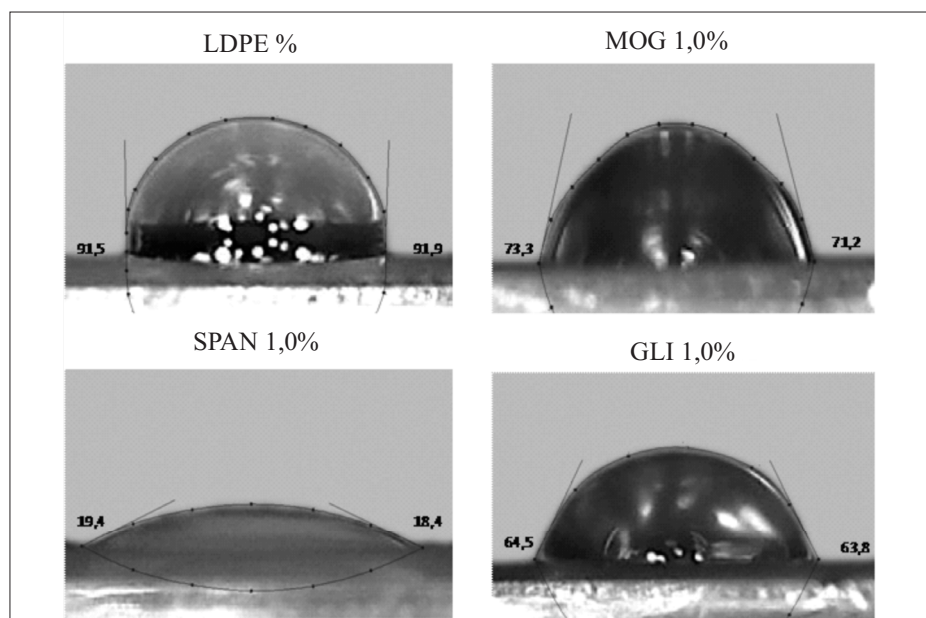


Figura 7. Imágenes de las gotas sobre películas poliméricas con aditivos antiempañantes que presentaron los menores ángulos de contacto comparados con LDPE.

ques, reduciendo de esta manera la posible proliferación de los microorganismos presentes.

Con las pruebas de tensión superficial, ángulos de contacto y transmisión de luz, se evaluó el efecto antiempañante instantáneo; sin embargo, con las pruebas de empañamiento en frío se evaluó de forma cualitativa cómo funciona la película polimérica en un tiempo prolongado. Los resultados después de 40 días de análisis se encuentran en la Figura 8.

De los resultados cualitativos de empañamiento en frío, se observa que las formulaciones con la mayor concentración de aditivo presentan atributos aceptables caracterizados por la formación de una película discontinua de agua y presencia de muy pocas gotas de tamaño casi imperceptible. La formulación con Span 80 fue la de

mejor apariencia visual. Es interesante anotar que Tween 80 al 1,5%, a pesar de haber presentado bajas propiedades antiempañantes en las anteriores pruebas (tensión superficial, ángulos de contacto y transmisión de luz), en este ensayo de empañamiento en frío logró buenos resultados de eficiencia antiempañante.

Este hecho experimental apoya la idea de la poca migración inmediata del Tween 80 hacia la superficie, ya que necesita mayor tiempo para alcanzar la superficie del polímero y ejercer el efecto de mojado en la superficie. En la Figura 1 se explicó el funcionamiento de un aditivo antiempañante que realiza su función en dos etapas: migrando hacia la superficie y disolviéndose en el agua formada cambiando su tensión superficial. Así, un aditivo con dificultades en la migración a través de la película polimérica puede

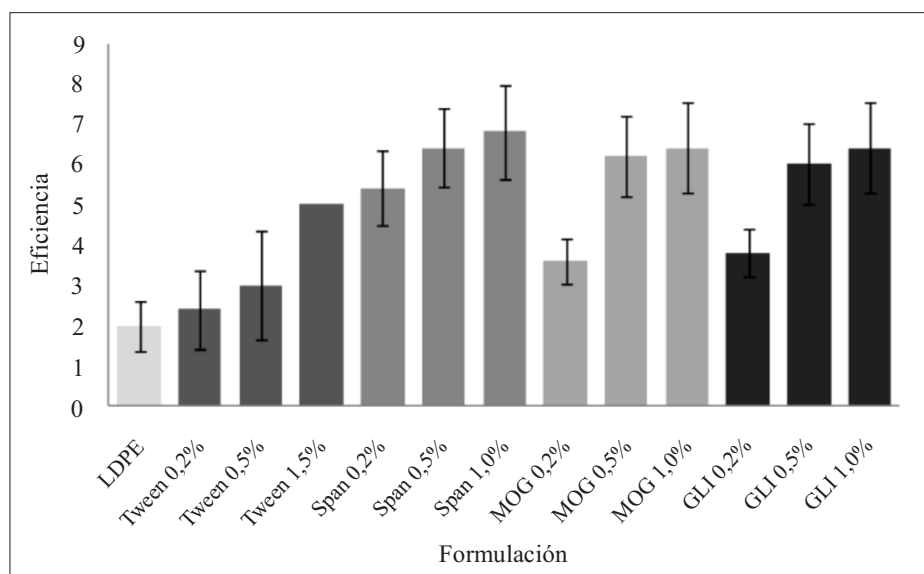


Figura 8. Pruebas cualitativas de empañamiento en frío después de 40 días.

poseer excelentes propiedades antiempañantes después de un determinado tiempo de haber realizado la extrusión con el polímero. Por el contrario, un aditivo con facilidad en la migración empieza a actuar casi de inmediato después de la extrusión. De estos dos modelos de migración se debe tener cuidado con el aditivo que al migrar fácil y rápidamente se pierda al llegar a la superficie del polímero, ya que nunca presentaría buenas propiedades antiempañantes. Para nuestro caso, el Span 80 muestra actividad antiempañante inmediata y aún después de 40 días, lo cual muestra que migra fácilmente a la superficie del polímero y allí se mantiene suficientemente para actuar de la manera esperada.

Análisis estadístico

Con el fin de comparar y seleccionar la mejor formulación, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) entre los trata-

mientos (12 formulaciones), usando el programa SPSS Statistic, y se encontró que no hay diferencia estadística entre ellos (*p*-valor mayor de 0,05 entre los tratamientos) para las pruebas de tensión superficial, transmisión de luz y pruebas cualitativas de empañamiento. Sin embargo, sí se encontraron diferencias significativas en los resultados de ángulos de contacto.

El ANOVA, para los ángulos de contacto presentó un *p*-valor de 0,1611 > 0,05; por tanto, no se rechazó inicialmente la hipótesis nula de igualdad, asumiendo que los aditivos tienen el mismo efecto dentro de la matriz polimérica. Sin embargo, fue posible encontrar diferencias entre bloques con un *p*-valor de 0,025 < 0,05, rechazándose la hipótesis nula de igualdad.

Se realizó un análisis de comparaciones múltiples para hallar qué aditivo hace la diferencia y concluir cuál es la mejor formulación. Se encontró que el Span 80

al 1% presenta diferencia significativa con los demás formulaciones, excepto con MOG y GLI al 1%, pero se concluyó que el Span 80 al 1% es mejor porque MOG y GLI al 1% no presentan diferencias significativas con la mayoría de las demás formulaciones.

CONCLUSIONES

La película polimérica desarrollada a partir de polietileno de baja densidad (LDPE) y oleato de sorbitán (Span 80) al 1% como aditivo presentó la más alta eficiencia en su capacidad antiempañante. Este resultado se obtuvo tras la evaluación de medidas de tensión superficial, ángulos de contacto, transmisión de luz y pruebas cualitativas de empañamiento en frío. Por tanto, es muy promisorio el uso de Span 80 como aditivo antiempañante incorporado en LDPE para formulaciones de empaques comerciales que, por ejemplo, involucren el almacenamiento de frutas frescas, en los cuales se busque disminuir los efectos adversos que la presencia de gotas de agua tienen sobre las propiedades organolépticas y fitosanitarias del conjunto empaque-fruta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahvenainen, R. Novel food packaging techniques. Washington, D.C., CRC Press. 2003. p. 1.
- Zweifel, H. Antifogging additives. *Plastics Additives Handbook*. 5th ed. Munich: Hanser publishers. 2000. pp. 609-626.
- Piringer, O. Plastic packaging interactions with food and pharmaceuticals. 2th ed. Germany, WILEY-VCH. 2008. p. 64.
- Coles, R. Food packaging technology. Boca Raton FL, CRC Press. 2003. p. 318.
- Markarian, J. Additives in food packaging. *Plastics Additives & Compounding*. 2002. **4** (4): 16-21.
- Wagner, P. Anti-fog additives give clear advantage. *Plastics Additives & Compounding*. 2001. **3** (11): 18-21.
- Pieters, J.; Deltour, J.; Debruyckere, M. Light transmission through condensation on glass and polyethylene. *Agricultural and Forest Meteorology*. 1997. **85** (1): 51-62.
- Pollet, I.; Pieters, J. Condensation and Radiation Transmittance of Greenhouse Cladding Materials: Part 1, Laboratory Measuring Unit and Performance. *J. Agric. Engng Res*. 1999. **74** (4): 369-377.
- Yu, C.; Lee, Y.; Cheon, B.; Lee, S. Synthesis of Glycerol Monostearate with High Purity. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003. **24** (8): 1229-1231.
- US Food and Drug Administration. Disponible en <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=172.840&SearchTerm=polysorbate%2080>
- US Food and Drug Administration. Disponible en <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=137.75>

12. US Food and Drug Administration. Disponible en <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1505> Search Term=glycerides.
13. American Standard Test Method. Wetting Tension of Polyethylene and Polypropylene Films. ASTM D 2578-08. 2008. p. 3.
14. Stalder, A.; Kulik, G.; Sage, D.; Barbieri, L.; Hoffmann P. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloid surface A*. 2006. **286** (3): 92-103.
15. Wu, S. Polymer interfase and adhesion. New York, Dekker. 1982. pp. 169-198.
16. Schick, M. Nonionic surfactants physical chemistry. New York, Marcel Dekker Inc. 1987. p. 443.