

УДК 541.64:539.199

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АДСОРБИРОВАННЫХ ЦЕПЕЙ  
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

*A. M. Скворцов, Т. М. Бирштейн*

Методом моделирования цепей на ЭВМ рассматриваются различные характеристики макромолекул, адсорбированных на плоской поверхности. В качестве модели используется самопересекающаяся цепь на простой кубической решетке. Первое звено цепи жестко скреплено с поверхностью сорбента, при попадании на сорбент любых других звеньев цепи выигрывается энергия  $\epsilon$ . Рассмотрены гибкие цепи с равной вероятностью транс- и гош-изомеров и более жесткие цепи с предпочтительной транс-конфигурацией. Рассчитаны доли сорбированных звеньев, длины сорбированных и петлеобразных участков, толщины сорбционного слоя, размеры цепей и площади, занимаемые на сорбенте полимерами разной степени полимеризации при различных значениях  $\epsilon$ . Показано, что в области энергий полимер — сорбент, меньше некоторой критической, число контактов полимер — сорбент мало, независимо от размеров цепи, в то время как при энергиях, больших критической, число контактов линейно растет с числом звеньев цепи. При этом происходит перераспределение транс- и гош-изомеров в сорбированных и несорбированных частях макромолекул. По мере ужесточения полимерной цепи возрастает доля звеньев, контактирующих с сорбентом, и обостряется переход от несорбированного к сорбированному состоянию. Рассчитанные толщины адсорбционного слоя, характеризуемые средней высотой конца цепи над поверхностью сорбента, в докритической области велики и зависят от молекулярной массы полимерной цепи; напротив, в закритической области толщина слоя не зависит от длины цепи и мала. Получено, что квадрат радиуса инерции всей цепи  $\langle R^2 \rangle$  всегда пропорционален молекулярной массе и сравнительно мало меняется с  $\epsilon$ . В то же время радиус инерции сорбированной части макромолекулы близок к нулю в области малых энергий взаимодействия полимер — сорбент и приближается к  $\langle R^2 \rangle$  при энергиях, больших критической.

Многочисленные экспериментальные исследования с применением ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, метода нарушенного полного внутреннего отражения и др. позволили получить ряд важных сведений о структуре макромолекул, адсорбированных на твердых поверхностях [1, 2]. В результате этих исследований выяснено, что полимерная цепь соприкасается с поверхностью сорбента отдельными участками, перемежающимися петлями разной длины.

С другой стороны, в последнее время широко применяется метод исследования различных свойств модельных полимерных цепей путем постановки так называемого «машинного эксперимента» [3, 4]. Этот метод, в частности, позволяет получить детальную информацию о структуре адсорбированных модельных цепей и может оказаться полезным для понимания адсорбции макромолекул из разбавленных растворов. При таком подходе задается определенная модель макромолекулы, например цепь, блуждающая на регулярной решетке вблизи плоской поверхности  $z=0$ ; каждое звено цепи, попавшее на эту поверхность, выигрывает энергию  $-\epsilon$ . Для коротких цепей (с числом звеньев  $N \approx 10$ ) удается перебрать все конфигурации, а затем усреднить по ним любые интересующие нас

характеристики [5, 6]. В случае длинных цепей строится лишь часть конфигураций, выбранных случайным образом (метод Монте-Карло), однако при достаточно большом их числе получаемые результаты близки к точным. Эти методы использовались в работах [7, 8] при изучении термодинамических характеристик макромолекул, адсорбированных на плоской поверхности, и позволили получить, в частности, зависимость свободной энергии и доли сорбированных звеньев от величины  $-\varepsilon$ . В работе [7] было рассмотрено также влияние жесткости на характер указанных зависимостей. Настоящая работа тесно связана с [7] и посвящена расчету детальных характеристик сорбированных цепей — гибких и более жестких — в широкой области значений  $\varepsilon$ .

**Модель и метод расчета.** На кубической решетке строили самопересекающуюся цепь (без объемных взаимодействий) с  $N=40-200$ . Первое звено цепи всегда помещали на плоскости, так что фактически рассматривался ансамбль макромолекул, «привязанных» к поверхности. Остальные звенья имели пять возможностей продолжения в объеме (одно — вперед и четыре — в стороны) и три при блуждании цепи на плоскости. Вероятность шага вбок (*гош-изомера*) полагалась в случае гибких цепей равной вероятности шага вперед (*транс-изомера*), так что статистический вес *гош*-состояния  $g=1$ . Помимо таких гибких цепей моделировали более жесткие цепи с предпочтительной вероятностью *транс*-состояния  $g=1/4$ . Построение цепей осуществляли аналогично [9, 10]. Экстраполяцию на бесконечно длинные цепи производили путем построения зависимостей от  $1/N$  [7]. Каждое звено цепи, попавшее на поверхность и, следовательно, вытеснившее с нее молекулу растворителя, выигрывало энергию  $\varepsilon$  (которую мы измеряли в единицах  $kT$ ). Величина  $\varepsilon$  представляет собой разностную величину — изменение энергии взаимодействия с поверхностью при замене связанный молекулы растворителя на звено полимера, и ее вариации отвечают как изменение взаимодействия полимер — поверхность, так и изменение взаимодействия растворитель — поверхность. Обычно в эксперименте  $\varepsilon$  меняют, добавляя в растворитель десорбирующий агент, т. е. меняя взаимодействие растворителя с поверхностью. Полученные нами результаты не зависят от конкретного способа изменения  $\varepsilon$ .

**Степень сорбции.** На рис. 1 представлена средняя доля звеньев  $\langle\theta\rangle$ , находящихся в контакте с поверхностью, в зависимости от параметра взаимодействия  $-\varepsilon$ . Изображены также полученные экстраполяцией зависимости  $\langle\theta\rangle_\infty=\lim_{N\rightarrow\infty}\langle\theta(N)\rangle$  [7]. Как указывалось в работах [7, 11], существует

вование излома в зависимости  $\langle\theta\rangle_\infty$  от  $-\varepsilon$  свидетельствует о наличии фазового перехода второго рода, происходящего в точке  $-\varepsilon_c \approx 0,2$ . Доказательство такого перехода можно получить, лишь исследуя бесконечно длинные цепи (или экстраполируя к ним), поскольку при любом конечном  $N$  переход размыт в некоторой области  $-\varepsilon$ .

Из рис. 1 видно, что при одинаковых значениях энергий взаимодействия полимер — сорбент степень сорбции жестких цепей выше, чем гибких, и переход от несорбированного состояния к сорбированному обостряется по мере ужесточения цепи.

Рассмотрим, что собой представляют цепи в области  $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ , где  $\langle\theta\rangle_\infty = 0$ . На рис. 2, а представлена зависимость от обратной степени полимеризации  $1/N$  среднего числа звеньев, контактирующих с поверхностью  $\langle m \rangle = N\langle\theta\rangle$ , а на рис. 2, б молекулярновесовая зависимость  $\langle m \rangle$  в двойных логарифмических координатах. Определенная из наклона прямых на рис. 2, б зависимость от  $-\varepsilon$  показателя степени  $\gamma (\langle m \rangle = AN^\gamma)$  изображена на рис. 2, в — данные приведены для гибких цепей с  $g=1$  (аналогично ведут себя и более жесткие цепи). Как видно из рис. 2, в докритической области  $-\varepsilon < -\varepsilon_c$  с поверхностью контактирует в среднем лишь несколько звеньев, и их число  $\langle m \rangle$  практически не зависит от длины цепи ( $\gamma=0$ ). Подчеркнем, что при этом энергия взаимодействия полимер — сорбент может быть не только положительной (силы отталкивания), но и слабой отрицательной величиной (силы притяжения), однако этого выигрыша энергии недостаточно для компенсации проигрыша энтропии при переходе звена из объема на поверхность, поэтому цепь предпо-

читает находиться в объеме, соприкасаясь с плоскостью лишь несколькими своими звеньями. Состояние цепи в этой области проще всего представить, если изобразить полимерный клубок в объеме, а после этого пририсовать сорбирующую поверхность так, чтобы она лишь слегка касалась периферии клубка. В области  $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ , напротив, число контактов цепи с сорбентом растет пропорционально  $N(\gamma=1)$  и, как уже отмечалось,  $\langle \theta \rangle_\infty$  отлично от нуля и зависит от  $-\varepsilon$ . При этом типичной конформацией является цепь, распластавшаяся более или менее по поверхности,

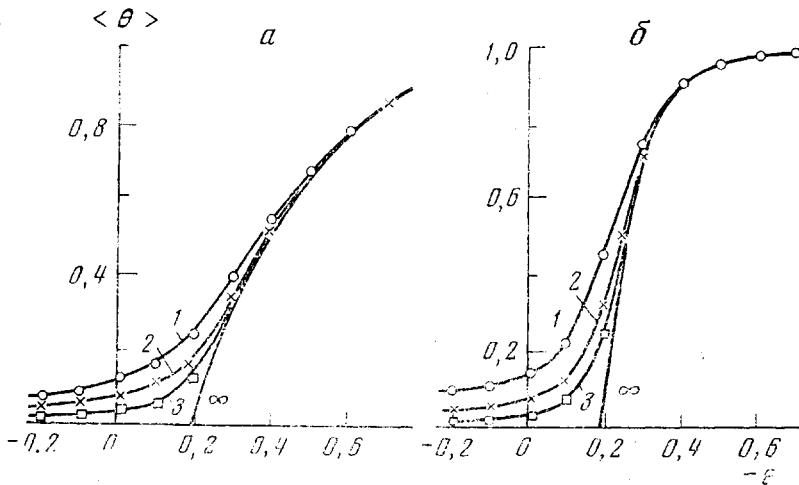


Рис. 1. Средняя доля контактирующих с поверхностью звеньев в зависимости от энергии взаимодействия полимер—сорбент в гибких (а) и более жестких цепях (б) с  $N=40$  (1), 80 (2) и 200 (3)

часть звеньев цепи находится в петлях над поверхностью сорбента. Наконец, в самой критической точке  $-\varepsilon_c \approx 0,2$ ,  $\gamma = 1/2$ , так что выполняется зависимость  $\langle m \rangle \sim N^{1/2}$ , предсказываемая аналитической теорией [12]. Такая зависимость показывает, что макромолекулу в критической точке можно уподобить клубку, рассеченному пополам плоскостью. Действительно, число точек пересечения клубка — число контактов с плоскостью  $\langle m \rangle \sim \langle \rho \rangle \langle \sigma \rangle$ , где  $\langle \rho \rangle = N/V \sim N/\langle R^2 \rangle^{1/2} \sim N^{-1/2}$  — средняя плотность звеньев в клубке, а  $\langle \sigma \rangle \sim \langle R^2 \rangle \sim N$  — площадь поперечного сечения клубка ( $\langle R^2 \rangle$  — средний квадрат радиуса инерции), отсюда  $\langle m \rangle \sim N^{-1/2} N \sim N^{1/2}$ , и полимерная цепь ведет себя, как если бы сорбента вообще не было, а каждой конфигурации цепи, заходящей за поверхность, соответствовала бы конфигурация, зеркально отраженная от плоскости [13].

Для иллюстрации сказанного выше на рис. 3 приведена рассчитанная функция распределения  $\Omega(H)$  звеньев цепи по высоте  $H$  над поверхностью сорбента ( $N=200$ ;  $g=1/4$ ) при нескольких значениях энергии взаимодействия  $-\varepsilon$ . Видно, что в докритической области  $-\varepsilon < 0,2$  полимерный клубок лишь касается сорбента своей периферией, а центр тяжести клубка находится высоко над поверхностью (напомним, что рассматривались лишь цепи, привязанные одним концом к плоскости, так что макромолекула, в принципе, не могла полностью оторваться от сорбента). Лишь при задании достаточно больших энергий ( $-\varepsilon \approx 0,2$ ) полимерная цепь «садится» на поверхность значительным числом звеньев, а затем (при дальнейшем увеличении  $-\varepsilon$ ) «распластавшись» на сорбенте практически полностью.

**Сорбированные и несорбированные участки цепи.** На рис. 4, а представлено среднее число звеньев  $\langle l_s \rangle_\infty$  в сорбированном участке гибких и более жестких цепей бесконечной длины в зависимости от  $-\varepsilon$ . Зависимость  $\langle l_s \rangle_\infty$  от  $\langle \theta \rangle_\infty$  изображена на рис. 4, б.

В наших расчетах средняя длина жесткого участка (длина последовательности транс-изомеров) клубкообразной цепи в отсутствие сорбента равна

$$\langle v_c \rangle \approx 1 + (4g)^{-1}, \quad (1)$$

а в цепи, полностью выложившейся на поверхности

$$\langle v_s \rangle \approx 1 + (2g)^{-1}. \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что длины жестких участков цепей с  $g=1$  и  $1/4$  отличаются примерно вдвое. Соответственно во столько же раз отличаются и размеры статистических сегментов в этих цепях.

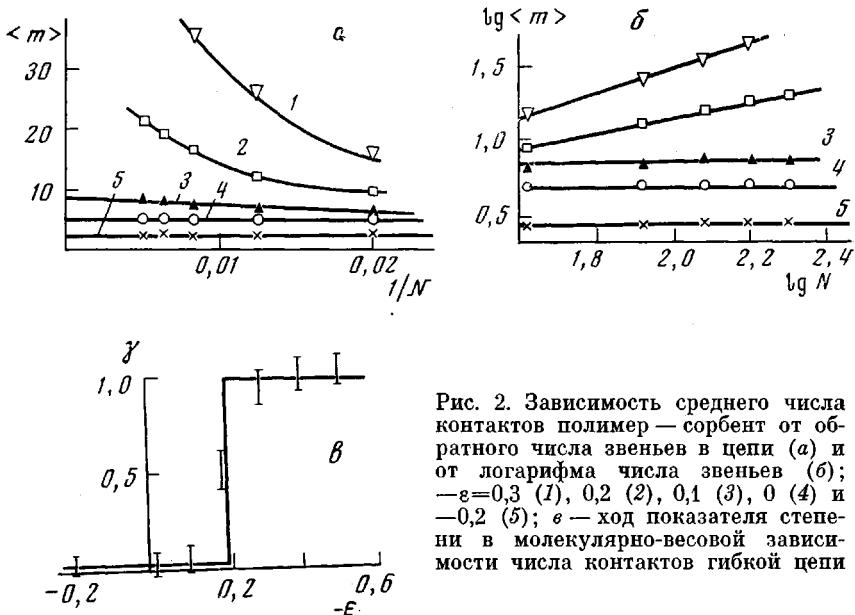


Рис. 2. Зависимость среднего числа контактов полимер — сорбент от обратного числа звеньев в цепи (а) и от логарифма числа звеньев (б);  $\varepsilon = 0,3$  (1), 0,2 (2), 0,1 (3), 0 (4) и  $-0,2$  (5);  $\gamma$  — ход показателя степени в молекулярно-весовой зависимости числа контактов гибкой цепи

Как видно из рис. 4, б, фактически вдвое различаются также и длины сорбированных участков, сравниваемые при одинаковых значениях  $\langle \theta \rangle_\infty$ ; в то же время величины  $\langle l_s \rangle_\infty$ , измеряемые при фиксированных значениях  $-\varepsilon$ , могут отличаться в гибких и жестких цепях более чем на порядок (рис. 4, а). Это связано с обострением кривой сорбции при росте жесткости цепи (рис. 1).

По мере адсорбции меняется и распределение поворотных изомеров в сорбированных и несорбированных участках цепи (рис. 5). Транс-изомеры (шаги вперед) скапливаются на поверхности сорбента, а гош-изомеры (шаги в сторону) преимущественно реализуются в коротких петлеобразных участках цепи. Предельные значения доли транс- и гош-изомеров для цепи в пространстве  $\omega_1=4$  и на плоскости  $\omega_2=2$  даются формулами

$$w_r = (1 + \omega_1 g)^{-1} \quad (3)$$

$$w_s = g (1 + \omega_1 g)^{-1}$$

( $\omega$  — число гош-состояний каждого звена).

Перейдем к характеристикам звеньев, не контактирующих с поверхностью сорбента. Их число, в среднем равное  $N \cdot (1 - \langle \theta \rangle)$ , распределяется по двум состояниям: часть звеньев находится в петлях, а часть образует «хвост» — концевой участок цепи, плавающий над плоскостью в пространстве. На рис. 6 представлена доля звеньев  $\langle \theta^* \rangle$  в «хвостах» цепи как функция  $-\varepsilon$  для гибких цепей разной степени полимеризации (пункти-

ром показано предельное значение  $\langle \theta^* \rangle_\infty$  в бесконечно длинной цепи). В закритической области  $-\varepsilon > -\varepsilon_c$  при значительных энергиях притяжения доля звеньев в «хвосте» мала (в пределе  $N \rightarrow \infty$  она строго равна нулю); напротив, в докритической области  $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ , когда связь полимера с сорбентом слаба, «хвост» включает в себя подавляющее число всех звеньев цепи ( $\langle \theta^* \rangle_\infty \rightarrow 1$ ). Отметим, что в критической точке  $\langle \theta^* \rangle_\infty = 1/2$  независимо от жесткости цепи.

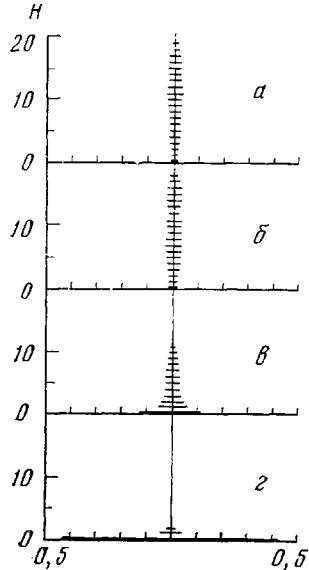


Рис. 3

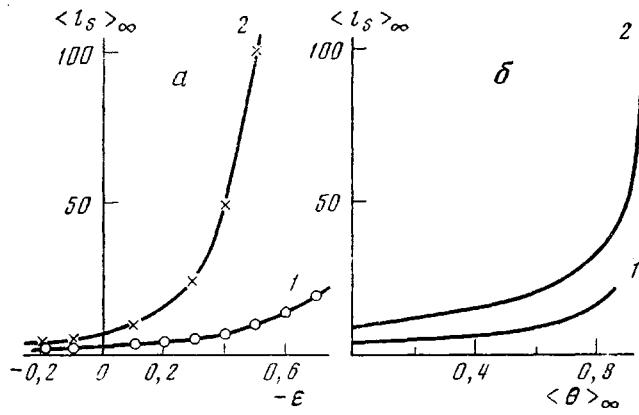


Рис. 4

Рис. 3. Распределение звеньев цепи по высоте над сорбентом при  $-\varepsilon = -0,2$  (a), 0 (б), 0,2 (в) и 0,4 (г). Длины горизонтальных отрезков пропорциональны среднему числу звеньев цепи, находящихся на данной высоте

Рис. 4. Средняя длина сорбированного участка гибкой (1) и более жесткой (2) цепей в зависимости от параметра взаимодействия полимер – сорбент (a) и от средней доли сорбированных звеньев (б)

Рассмотрим среднюю длину петли  $\langle l_p \rangle$  (точнее, среднее число звеньев в петлеобразном участке) в зависимости от  $-\varepsilon$  (рис. 7, а) и от  $\langle \theta \rangle$  (рис. 7, б). В области больших сил сцепления размеры петель практически не зависят от  $N$ , целиком определяясь величиной  $-\varepsilon$  или  $\langle \theta \rangle$  соответственно (по мере выкладывания цепи на плоскость размеры петель, естественно, падают). В области слабых взаимодействий с сорбентом ( $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ ) длина петель падает при уменьшении  $-\varepsilon$  или  $\langle \theta \rangle$ , причем  $\langle l_p \rangle \sim N^{1/2}$  [12]. Фактически цепь в этой области энергий стремится уйти в пространство и, как уже отмечалось, большая часть звеньев образует «хвост». Как следует из рис. 7, б, в случае длинных цепей рост жесткости приводит к возрастанию длины петель при заданной степени сорбции  $\langle \theta \rangle$  пропорционально увеличению длины жесткого участка (в нашем случае ~2 раза). В то же время сравнение длин петель при заданной величине  $(-\varepsilon)$  показывает, что в жестких цепях петли короче, чем в гибких.

Проведенное сравнительное рассмотрение структуры адсорбированных гибких и жестких цепей, вообще говоря, правомерно, когда различие в длинах жестких участков – куновских сегментов цепи – обусловлено различием в их термодинамической жесткости. Полученные закономерности, однако, будут качественно справедливы и в том случае, если изменение жесткости цепи происходит под влиянием внешних деформирующих сил, например в градиентах потока растворителя.

**Размеры цепи.** Переходим к рассмотрению геометрических характеристик изолированных адсорбированных цепей. На рис. 8, а представлена зависимость среднеквадратичного радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$  всей цепи и ее сорбированной части  $\langle R_s^2 \rangle$  от энергии взаимодействия звена с сорбентом, на рис. 8, б те же величины, но в зависимости от средней доли сорбированных звеньев  $\langle \theta \rangle$ . В условиях, когда взаимодействиями между сорбированными макромолекулами можно пренебречь,  $\langle R_s^2 \rangle$  представляет собой

Рис. 5. Доля транс-изомеров гибкой цепи в объеме (1) и на поверхности сорбента (2) в зависимости от степени сорбции

Рис. 6. Доля звеньев в «хвостах» цепей разной степени полимеризации в зависимости от параметра взаимодействия полимер — сорбент при  $N=40$  (1) и  $160$  (2)

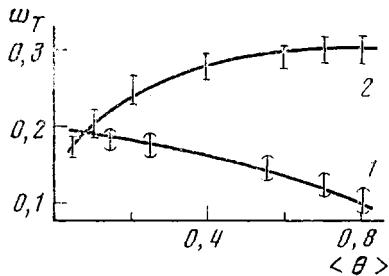


Рис. 5

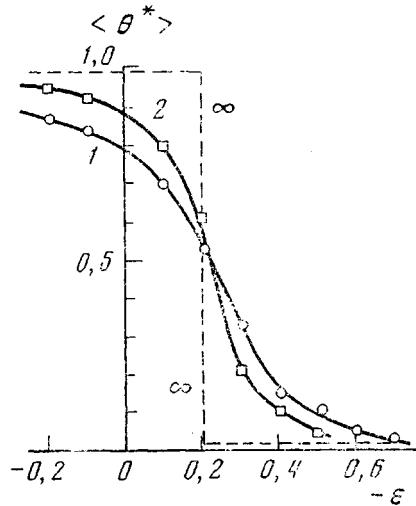


Рис. 6

площадь, занимаемую одной макромолекулой на сорбенте. В области слабых взаимодействий с сорбентом ( $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ ) величина  $\langle R^2 \rangle$  близка к радиусу инерции клубкообразной цепи в объеме

$$\langle R_c^2 \rangle = \langle h_c^2 \rangle / 6 = N [1 + (2g)^{-1}] / 6 \quad (4)$$

С другой стороны, в области больших сил сцепления, когда макромолекула выкладывается на поверхности большинством своих звеньев, величина  $\langle R^2 \rangle$  практически совпадает с  $\langle R_s^2 \rangle$  и стремится к радиусу инерции цепи на двухмерной поверхности

$$\langle R_s^2 \rangle = N [1 + g^{-1}] / 6 \quad (5)$$

Как видно из рис. 8, а в области перехода наиболее сильно меняется радиус инерции сорбированной части макромолекулы, а следовательно, и площадь, занимаемая ею на сорбенте. При малых  $-\varepsilon$  (больших количествах десорбирующего агента)  $\langle R_s^2 \rangle$  близко к нулю, независимо от молекулярной массы цепи; в этой области цепь касается сорбента малым числом звеньев и фактически сорбции не происходит. Напротив, в закритической области ( $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ ), когда доля сорбированных звеньев становится отлична от нуля, проявляется сильная молекулярно-весовая зависимость  $\langle R_s^2 \rangle$ . Как видно из рис. 8, б, по мере удаления десорбирующего агента (увеличение  $-\varepsilon$ ) величина  $\langle R_s^2 \rangle$  растет примерно пропорционально величине  $\langle \theta \rangle$ , причем коэффициент пропорциональности возрастает с увеличением  $N$ .

Рассмотрение молекулярно-весовых зависимостей  $\langle R^2 \rangle$  и  $\langle R_s^2 \rangle$  показывает, что  $\langle R^2 \rangle$  линейно зависит от  $N$  во всей области значений  $-\varepsilon$ , в то время как  $\langle R_s^2 \rangle$  становится пропорционален  $N$  лишь при достаточно больших энергиях ( $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ ). В докритической области  $-\varepsilon$  величина  $\langle R_s^2 \rangle \sim \sim N^\gamma$  с показателем степени  $\gamma$ , зависящим от  $-\varepsilon$  (зависимость  $\gamma = \gamma(\varepsilon)$  изображена на рис. 9). Соответственно, величина  $(\langle R^2 \rangle / N)_\infty$  всегда от-

лична от нуля; напротив  $\langle\langle R_s^2 \rangle\rangle/N$ , а следовательно, и занимаемая на сорбенте площадь, в расчете на звено цепи, конечны лишь в закритической области (рис. 10).

**Толщина поверхностного слоя.** Рассмотрим нормальную к поверхности компоненту расстояния между концами цепи  $\langle h_z \rangle$ , которая характеризует среднюю толщину макромолекулярного сорбционного слоя, измеряемого экспериментально методами эллипсометрии и нарушенного полного внут-

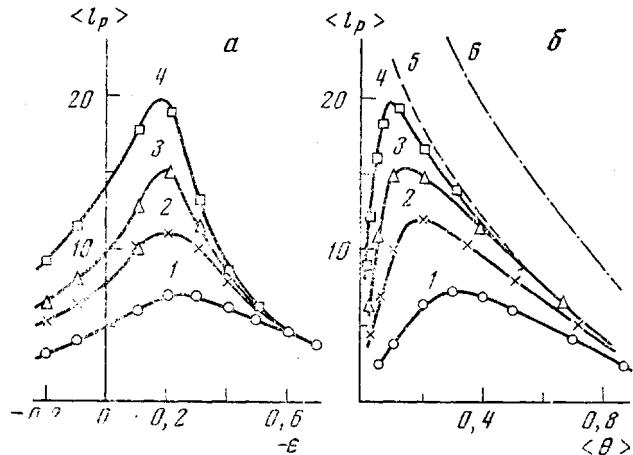


Рис. 7. Средняя длина петель в гибких цепях разной степени полимеризации в зависимости от параметра взаимодействия полимер — сорбент (а) и от средней доли сорбированных звеньев (б) при  $N=40$  (1), 70 (2), 120 (3) и 200 (4); 5 — петли в бесконечно длинных гибких цепях; 6 — петли в более жестких цепях

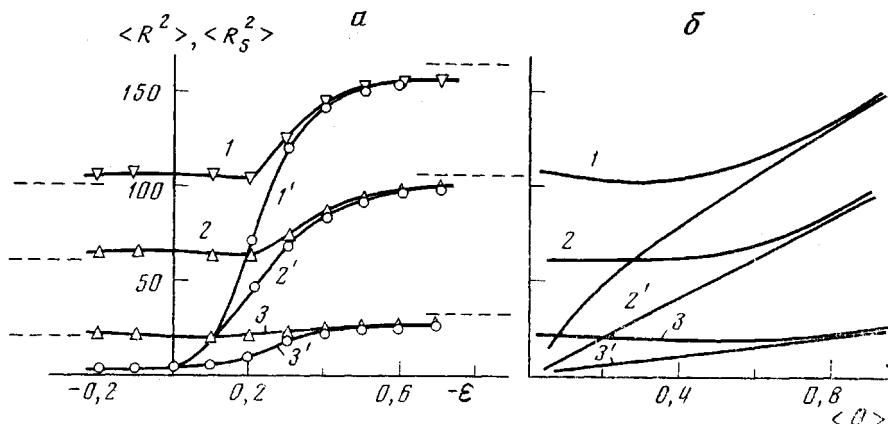


Рис. 8. Зависимость  $\langle R^2 \rangle$  (1—3) и  $\langle R_s^2 \rangle$  (1'—3') от энергии взаимодействия полимер — сорбент (а) и от средней доли сорбированных звеньев (б);  $N=200$  (1, 1'); 120 (2, 2') и 40 (3, 3');  $g=1/4$ . Пунктир на рисунке а слева — значение  $\langle R^2 \rangle$  для цепи в объеме, справа —  $\langle R^2 \rangle$  полностью сорбированной цепи

ренного отражения [1, 2]. Проведенный расчет показал, что, хотя общие размеры цепи  $\langle h^2 \rangle$  пропорциональны  $N$  при любых значениях  $\varepsilon$ , величина  $\langle h_z \rangle \sim N^{1/2}$  лишь в области докритических энергий, переставая зависеть от  $N$  в закритической области ( $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ ). Величина  $\langle\langle h_z \rangle\rangle/\sqrt{N}$ , полученная экстраполяцией, представлена на рис. 11 как функция энергии взаимодействия  $-\varepsilon$ . Получаемый скачкообразный ход зависимости  $\langle h_z \rangle$  от  $-\varepsilon$  согласуется с предсказаниями аналитической теории [12], отражая стремление макромолекулы выложитьсь на поверхности при задании больших энергий взаимодействия полимер — сорбент.

Таким образом, геометрические характеристики полимерной цепи остаются практически неизменны при малых энергиях взаимодействия полимера с сорбирующей поверхностью, совпадая при этом с характеристиками цепи в объеме, и адсорбционный слой в этих условиях практически отсутствует. Однако, если на конце цепи имеются адсорбционно активные группы или участки, то макромолекула прикрепляется ими к сорбенту и

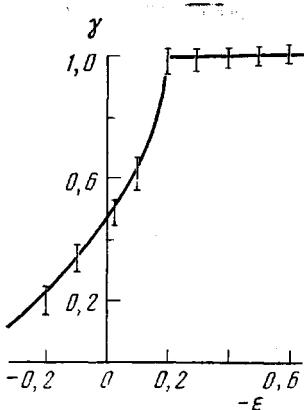


Рис. 9

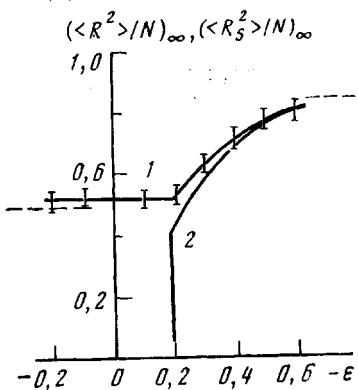


Рис. 10

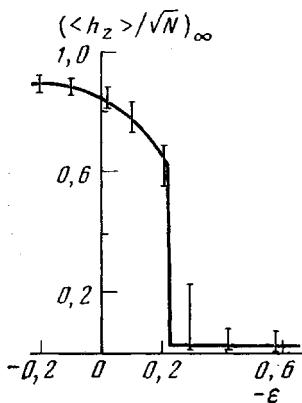


Рис. 11

Рис. 9. Изменение показателя степени  $\gamma$  в молекулярно-весовой зависимости  $\langle R_s^2 \rangle$  от энергии взаимодействия полимер — сорбент ( $g=1/4$ )

Рис. 10. Зависимость рассчитанного на звено радиуса инерции всей цепи (1) и ее сорбированной части (2) от энергии взаимодействия полимер — сорбент для бесконечно длинной цепи с  $g=1/4$ . Пунктир слева — размеры звена цепи в объеме, справа — при полной адсорбции

Рис. 11. Изменение эффективной толщины сорбированного слоя при увеличении взаимодействия полимер — сорбент ( $g=1$ )

образует адсорбционный слой, в который входит вся полимерная цепь, располагающаяся выше поверхности в пространстве и касающаяся сорбента лишь своей периферией.

Такая ситуация может реализоваться, например, при адсорбции блок-сополимера, когда цепь прикрепляется к сорбенту одним из блоков, в то время как другой блок находится в объеме. При удалении десорбирующего агента, когда энергия взаимодействия полимер — сорбент начинает превышать критическую, макромолекула прилипает к поверхности более или менее значительной частью своих звеньев, толщина мономолекулярного сорбционного слоя резко падает, а площадь, занятая на сорбенте полимерной цепью, становится пропорциональна ее молекулярной массе. Этот момент, по-видимому, и следует называть началом адсорбции полимера.

Авторы благодарны Б. Г. Беленькому, беседы с которым привели к постановке данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1971.
  2. A. A. Berlin, B. E. Basin, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
  3. Markov Chains and Monte-Carlo Calculation in Polymer Science, ed G. G. Lowry, N. Y., 1970.
  4. Surface and Colloid Science, ed Matzevic, N. Y., 1970.
  5. M. Lax, J. Chem. Phys., 60, 2245, 1974.
  6. M. Lax, J. Chem. Phys., 61, 4133, 1974.
  7. A. M. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина, Сб. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, под ред. Ю. С. Липатова. «Наукова думка», 1976, 33.
  8. F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 47, 1980, 1967.
  9. J. Masur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.
  10. A. M. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
  11. C. A. Hoeve, E. A. Di Marzio, P. Peyser, J. Chem. Phys., 42, 2558, 1965.
  12. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 49, 2392, 1965.
  13. E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 71, 2470, 1967.
-