

УДК 541.64 : 539.199

© 1990 г. Л. И. Клужин, А. М. Скворцов

## АНАЛОГИЯ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛОЙ В ПОТОКЕ И ЦЕПЬЮ В ПОЛИМЕРНОМ МОНОСЛОЕ

Исследована система полимерных цепей, привитых в виде монослоя к плоской инертной поверхности. Рассмотрены силы, действующие на каждое звено цепи; показано, что величина растягивающей силы линейно растет с высотой звена над поверхностью прививки. Установлена аналогия между поведением цепей в монослое и в продольном гидродинамическом потоке при критическом значении градиента. Критический градиент отвечает середине фазового перехода клубок – развернутая цепь. Таким образом, полимерный монослой является системой, устойчиво существующей в точке фазового перехода. Отмечается недостаточность блобных представлений о монослое, как о слабофлуктуирующей системе.

Полимерные монослои, образованные макромолекулами, один конец которых прочно связан с границей раздела жидкость – жидкость или жидкость – твердое тело, интенсивно изучаются экспериментально и теоретически [1–21]. Такие слои можно создать путем прививки макромолекул к твердой поверхности [2] или путем полимеризации мономерной жидкости, используя инициаторы, связанные с поверхностью раздела [4]. Полимерные монослои создают также, используя двухблочные сополимеры, один блок которых способен к сильной адсорбции на границе раздела и служит «якорем» для молекулы сополимера [3].

Создание полимерных монослоев открывает широкие возможности для модификации поверхностей различной природы и применяется для стабилизации коллоидных дисперсий [1], для конструирования мембран и капсул с регулируемой проницаемостью [5], при производстве адсорбентов с привитой фазой и т. п.

Для теоретического описания полимерных монослоев обычно используется простая модель макромолекул, привитых к непроницаемой плоской поверхности. Число цепей  $\rho$ , приходящихся на единицу поверхности, отвечает условию перекрывания цепей  $\rho R^2 \gg 1$  ( $R^2$  – средний квадрат радиуса инерции изолированной цепи); цепи будем считать гибкими, с длиной  $a$  звена (сегмента) порядка толщины цепи, число звеньев цепи  $N \gg 1$ . Равновесные характеристики такой модельной системы исследовались различными методами, используя скейлинговый подход [6–8], аналитические и численные расчеты методом самосогласованного поля [9–17], непосредственное моделирование на ЭВМ методами Монте-Карло [18–20] и молекулярной динамики [21], и в их понимании к настоящему времени достигнут большой прогресс. Цель настоящей работы – указать на аналогию между полимерной цепью в монослое и изолированной макромолекулой, находящейся в продольном гидродинамическом потоке при определенном «критическом» значении градиента скорости. Оказывается, что конформации цепи в монослое отвечают точке фазового перехода клубок – вытянутая цепь и поэтому характеризуются аномально большими флуктуациями. Отсюда следует также недостаточность блобной картины полимерного монослоя.

**Равновесные характеристики цепи в монослое.** Согласно теории самосогласованного поля [9–14], в хорошем растворителе средняя высота монослоя равна  $H = (2/\pi)^{1/2} (a^2 \rho)^{1/2} Na$ , а профиль плотности звеньев  $\varphi(x)$  па-

раболически спадает по мере удаления от плоскости пришивки:  
 $\varphi(x) = \frac{3}{2} (\pi/2)^{\frac{1}{2}} (a^2 \rho)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{x^2}{H^2} \right)$ . Приведенные формулы, как и все по-

следующее рассмотрение, справедливы для не слишком густых слоев ( $\rho a^2 < 1$ ). Аналитические выражения, пригодные для описания густо привитых (но содержащих растворитель) монослоев, содержатся в работе [14]; там же приведены результаты численного расчета таких систем методом самосогласованного поля.

В работе [13] рассмотрено влияние качества растворителя на профиль плотности, высоту монослоя и функцию распределения  $g(\xi)$  по относительной высоте  $\xi = x_N/H$  свободных концов в монослое. Показано, что средняя высота  $H$  существенно уменьшается при ухудшении качества растворителя, хотя и остается всегда пропорциональной  $aN$ . При этом поджатие монослоя происходит плавно при любых, сколь угодно больших значениях  $N$ , что свидетельствует о нефазовом характере коллапса монослоя. Одновременно с этим меняется вид функции  $g(\xi)$

$$g(\xi) = \begin{cases} 3\xi(1-\xi^2)^{1/2} & \text{(хороший растворитель)} \\ 2\xi & \text{(θ-растворитель)} \\ \xi(1-\xi^2)^{-1/2} & \text{(осадитель)} \end{cases} \quad (1)$$

В работе [9] показано, что в отличие от профиля плотности  $\varphi(x)$  и функции распределения свободных концов по высоте  $g(x_N)$ , вид которых зависит от качества растворителя, химический потенциал  $\mu(x)$ , обусловленный взаимодействием цепей в монослое, всегда описывается формулой параболы

$$\mu(x) = \mu_0 - \frac{3}{8} \left( \frac{\pi}{Na} \right)^2 x^2, \quad 0 \leq x \leq H, \quad (2)$$

где  $\mu_0$  — зависит от качества растворителя, но не от  $x$ . Здесь и далее величины, имеющие размерность энергии, выражены в единицах  $kT$ .

Параболический вид потенциала  $\mu(x)$  всегда должен возникать в полимерных системах, в которых флуктуации размеров макромолекулы, т. е. характеристическая ширина функции распределения  $g(x_N)$  порядка их контурной длины  $L=Na$ . Действительно, для изолированной, привитой к плоскости гауссовой цепи, внутренний эффективный потенциал  $V(x_N)$ , контролирующий распределение расстояний между концами цепи, равен  $V(x_N) \sim \sim N^{-1} x_N^2$  (пока при  $x_N \approx L$  не начнет сказываться конечная растяжимость цепи). В этом случае среднеквадратичные флуктуации размеров цепи, как и сами размеры, имеют порядок  $aN^{1/2}$ . Очевидно, если внешние воздействия таковы, что компенсируют этот потенциал в достаточно широком интервале изменения  $x_N$  — шириной порядка  $L$ , то среднеквадратичные размеры цепи и флуктуации размеров также окажутся порядка  $L$ .

Для цепи в привитом монослое химический потенциал  $\mu(x)$ , помимо основной параболической части (2), содержит поправочный член  $\delta\mu$ , который для случая хорошего растворителя имеет вид [11]

$$\delta\mu = -N^{-1} \left[ \ln x \pm \left( \frac{x}{H-x} \right)^{1/2} \operatorname{arctg} \left( \frac{x}{H-x} \right)^{1/2} \right] \quad (3)$$

Фактически, именно вид этого поправочного члена определяет конкретную форму функции распределения расстояний между концами цепи  $g(x_N)$ . При изменении качества растворителя главный параболический член в химическом потенциале, как уже указывалось, остается неизменным, а изменяется только поправочный член.

**Силы, действующие на цепь в монослое.** Согласно представлениям теории самосогласованного поля, цепь в монослое растянута неоднородно и локальное растяжение  $E_n = \frac{3}{a^2} \frac{dx}{dn}$  участка цепи на высоте  $x_n$  от поверхности дается формулой

$$E_n = \frac{3\pi}{2Na} (x_N^2 - x_n^2)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $x_N$  — положение конца данной цепи,  $n$  — номер звена. Следует иметь в виду, что при таком рассмотрении под звеньями подразумеваются фактически субцепи, т. е. участки, размер которых достаточно велик, чтобы описываться гауссовой статистикой.

Рассмотрим силу  $f_n$ , действующую на произвольное звено цепи с номером  $n$ . Она равна разности сил, действующих со стороны последующего ( $n+1$ ) и предыдущего ( $n-1$ ) звеньев, в свою очередь определяющимися локальным растяжением этих звеньев

$$f_n = \partial E_n / \partial n$$

Связь между номером звена и его положением в пространстве дается формулой

$$n(x) = \frac{3}{a^2} \int_0^{x_n} E_{n-1} dx = \frac{2N}{\pi} \arcsin\left(\frac{x_n}{x_N}\right),$$

откуда следует

$$x_n = x_N \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right) \quad (5)$$

Таким образом, положение каждого звена однозначно определяется высотой  $x_n$  конца цепи над плоскостью и номером данного звена  $n$ .

Для локального растяжения цепи в  $n$ -м звене получаем

$$E_n = \frac{3\pi}{2Na^2} x_N \cos\left(\frac{\pi n}{2N}\right), \quad (6)$$

а для силы, действующей на  $n$ -е звено,

$$f_n = -3 \left(\frac{\pi}{2Na}\right)^2 x_N \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right) = -3 \frac{\pi^2}{4N^2 a^2} x_n \quad (7)$$

Величина  $E_n$  представляет собой натяжение цепи в  $n$ -м звене. Натяжения  $E_{n-1}$  и  $E_{n+1}$ , действующие на  $n$ -е звено со стороны предыдущего и последующего звеньев, неодинаковы. Обе эти величины спадают с ростом  $n$  по закону косинуса, отличаясь сдвигом фаз. Полная сила  $f_n$ , действующая на  $n$ -е звено со стороны остальных звеньев данной цепи, направлена в сторону плоскости прививки и линейно растет по модулю по мере удаления звена от плоскости. В равновесном состоянии эта сила компенсируется эффективной внешней силой, порождаемой градиентом химического потенциала  $f_{ext} = -\partial\mu/\partial x = -f_n$ .

В этой записи учтен главный параболический член химического потенциала (2).

Средние значения силы  $f_n$  и локального напряжения в цепи  $n$ -м звене  $\bar{E}_n$  получаются путем усреднения выражений (6), (7) с функцией распределения  $g(x_N)$  (см. формулу (1)) и равны

$$\bar{f}_n = -A \frac{\pi}{2N} \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right) \quad (8)$$

$$\bar{E}_n = A \cos \frac{\pi n}{2N}, \quad (9)$$

где

$$A = \begin{cases} \frac{9\pi}{16a} \left(\frac{\pi \rho a^2}{2}\right)^{1/2} & (\text{хороший растворитель}) \\ 2/3 & (\theta\text{-растворитель}) \\ \pi/4 & (\text{плохой растворитель}) \end{cases}$$

При  $n=0$  величина  $\bar{E}_0 = A$  представляет собой среднюю отрывающую

силу, действующую на пришитый конец цепи. Она не зависит от степени полимеризации  $N$  и определяется только густотой пришивки и качеством растворителя.

**Аналогия между цепью в монослое и цепью в продольном растягивающем потоке.** Выше мы показали, что полимерная цепь в монослое находится в поле внешней растягивающей силы, которая действует на каждое звено нормально к поверхности пришивки и линейно зависит от высоты этого звена над поверхностью. Поэтому естественно обсудить равновесные свойства идеальной цепи (один конец которой закреплен в пространстве), находящейся во внешнем потенциале вида

$$U(x) = -\frac{c}{2} x^2 \quad (10)$$

Такие поля реализуются, в частности, при попадании макромолекулы в гидродинамический поток с продольным градиентом скорости. Действительно, в системе координат, связанной с одним из концов цепи ( $x_0=0$ ), сила трения, действующая со стороны потока на  $n$ -е звено, находящееся в точке  $x_n$ , равна

$$f_{ext} = \zeta v(x_n) = \zeta G x_n,$$

где  $v(x_n)$  — скорость потока в точке  $x_n$ ,  $G$  — градиент скорости,  $\zeta$  — коэффициент трения звена.

Растяжение цепи в потоке исследовалось экспериментально и теоретически во многих работах [22–27]. Было показано, что при увеличении градиента скорости  $G$ , соответствующего параметру  $c$  в потенциале (10), до определенного критического значения  $G^*$  гибкоцепная макромолекула деформируется, оставаясь в целом клубообразной. При критическом значении градиента  $G=G^*$  происходит разворачивание полимерной цепи в практически полностью вытянутое состояние. Как показано в работах [22–26], величина  $G^* \sim (SR^2)^{-1}$  определяется коэффициентом трения цепи  $S$  и средним квадратом радиуса инерции полимерного клубка  $R^2 \sim N^{2v}$ , где  $v=0,5-0,59$  в зависимости от качества растворителя.

В случае полностью протекаемой цепи  $S=\zeta N \sim \eta L$  и  $G^* \sim M^{-(1+2v)}$ . Для непротекаемого клубка, когда трение о растворитель испытывают фактически только звенья, оказавшиеся на поверхности,  $S \sim \eta R \sim \eta N$  и  $G^* \sim M^{-3v}$ . Эксперименты по растяжению цепи в потоке обычно проводятся в разбавленных растворах макромолекул, им отвечает случай непротекаемого клубка и  $G^* \sim M^{-1.5} - M^{-1.8}$  в зависимости от качества растворителя.

Разворачивание макромолекулы под действием внешней силы, линейно возрастающей с расстоянием (потенциал вида (10)), рассматривалось в рамках простой гантельной модели в работах [26, 27]. Эта модель описывает поведение идеальной полностью протекаемой цепи, когда сила со стороны гидродинамического потока действует на каждое звено макромолекулы. Поведение свободной энергии в зависимости от расстояния между концами такой модельной цепи представлено на рис. 1.

В случае слабых растягивающих полей с  $c < c^*$  свободная энергия

$$F(x_N) = \frac{3}{Na^2} \left( 1 - \frac{c}{c^*} \right) x_N^2$$

квадратично возрастает с увеличением расстояния между концами (рис. 1, кривая 1). При этом среднеквадратичный размер цепи

$$\langle x_N^2 \rangle = \frac{1}{3} Na^2 \left( 1 - \frac{c}{c^*} \right)^{-1},$$

что соответствует деформированному полимерному клубку.

По мере приближения  $c$  к критическому значению растягивающей силы  $c^*$ , зависимость  $F(x_N)$  становится все более пологой (рис. 1, кривая 2), а  $\langle x_N^2 \rangle$  — стремится к бесконечности (если не учитывать конечную растяжимость цепи). В критической точке  $c=c^*$  квадратичный член в зависимости  $F$  от  $x_N$  исчезает и пределы растяжения ограничиваются значениями  $x_N \sim L$ .

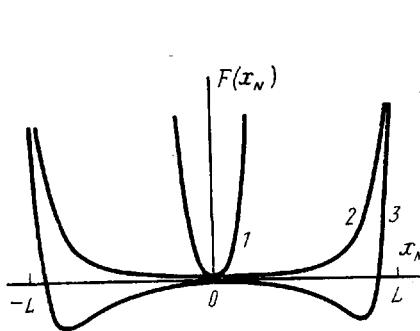


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость свободной энергии от расстояния между концами цепи для гантельной модели цепи в гидродинамическом потоке при различных режимах растяжения. Пояснения в тексте

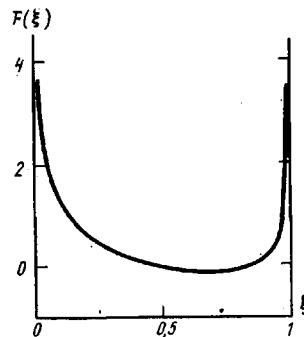


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость свободной энергии от расстояния между концами цепи в монослое

При растягивающей силе, большей критического уровня ( $c > c^*$ ), свободная энергия приобретает минимум в области  $x_N \sim L$  (рис. 1, кривая 3), что отвечает почти полностью вытянутому состоянию цепи.

Критическое значение растягивающей силы уменьшается с ростом длины цепи, как  $c^* \sim N^{-2}$ . По мере увеличения  $N$  переход клубок – вытянутая цепь обостряется и при  $N \rightarrow \infty$  становится фазовым. В этом предельном случае происходит скачкообразный переход цепи из статистического клубкообразного состояния с большим числом степеней свободы ( $\sim 2N$ ) в «механическое», стержнеобразное состояние с нулевой энтропией звена.

В докритической области флуктуации размеров цепи растут с увеличением  $c$ , как и сами размеры, пока не достигают своих максимальных значений при  $c = c^*$ . В закритической области с ростом  $c$  средние размеры практически перестают меняться, а флуктуации уменьшаются.

Более строгое рассмотрение растяжения цепи в потоке можно провести, если перейти от гантельной модели к модели гауссовой цепи во внешнем поле  $U(x)$ . Запишем уравнение баланса сил, действующих на  $n$ -е звено такой цепи

$$\frac{3}{a^2} \frac{d^2 x_n}{dn^2} + cx_n = 0 \quad (11)$$

С граничными условиями

$$x_0 = 0$$

$$\left. \frac{dx_n}{dn} \right|_{n=N} = 0 \quad (12)$$

на закрепленном и свободном концах.

Решение этого уравнения определяет конформацию, соответствующую максимуму функции распределения, зависящей от координат всех звеньев цепи. Если  $c < 3 \left( \frac{\pi}{2L} \right)^2$ , то уравнение (11) имеет только нулевое решение

$x_n = 0$ , что отвечает клубкообразному состоянию. При  $c = c^* = 3 \left( \frac{\pi}{2Na} \right)^2$ ,

что равно минимальному собственному значению корней уравнений (11), (12), появляется набор ненулевых решений с произвольной амплитудой  $x_n = x_N \sin \left( \frac{\pi n}{2N} \right)$ .

Этим решениям соответствуют конформации цепи с произвольной степенью вытянутости (в рассматриваемой модели бесконечно растяжимой

цепи степень вытянутости может изменяться от нуля до бесконечности). При этом все такие конформации имеют одинаковую свободную энергию, что соответствует аномально широкой функции распределения размеров цепи. Каждая из таких конформаций является в определенном смысле детерминированной, поскольку координаты всех звеньев цепи  $x_n$  однозначно определяются только положением конца цепи. При фиксированном положении конца координаты остальных звеньев цепи, разумеется, flуктуируют, но величина относительной flуктуации стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Именно эти детерминированные конформации вносят основной вклад в статистическую сумму.

Из сказанного выше и формул (5), (7) следует, что критическое значение внешней растягивающей силы  $c^* = 3 \left( \frac{\pi}{2Na} \right)^2$  отвечает условиям, реализующимся для цепи в привитом монослое, и конформации цепи в монослое также являются детерминированными в том смысле, о котором говорилось выше. Фактически каждая цепь в привитом монослое находится в условиях, отвечающих середине фазового перехода клубок – вытянутая цепь. Зависимость свободной энергии цепи  $F = -\ln g(\xi)$  от относительной высоты свободного конца  $\xi = x_N/H$  приведена на рис. 2. Как видно, эта зависимость подобна поведению свободной энергии в цепи, растягиваемой потоком при критическом значении силы  $c=c^*$  (рис. 1, кривая 2).

Следует отметить, однако, что в привитом монослое растягивающая сила действует не во всем пространстве, а только на расстояниях  $x_N$  от нуля до  $H$ . Соответственно и степень растяжения цепи ограничена величиной  $H$  и поведение функции  $F(\xi)$  при  $\xi \rightarrow 1$  несколько отличается от поведения  $F(x_N)$  при  $x_N \rightarrow L$  в гантельной модели в потоке. Кроме того, при  $\xi \rightarrow 0$  функция  $F(\xi)$  имеет логарифмическую расходимость, которая существует и для изолированной гауссовой цепи, пришитой к непроницаемой стенке  $F_{\text{рас}}(x_N) \sim \left( \frac{x_N}{2R} \right)^2 + \ln x_N$ , но отсутствует для гантельной модели в потоке.

Ситуация, аналогичная докритическому растяжению  $c < c^*$ , также может быть реализована в привитом монослое. Для этого необходимо, чтобы в монослое, сформированном цепями длиной  $L$ , имелось небольшое число цепей меньшей длины  $L_k < L$ , где  $L_k = ka$ . Плотность прививки коротких цепей должна удовлетворять условию  $\rho_k R^2 \ll 1$ , чтобы каждая такая цепь была окружена более длинными цепями. Тогда короткие цепи из  $k$  звеньев можно считать находящимися во внешнем поле  $\mu(x)$ , сформированном длинными цепями.

Среднеквадратичные размеры короткой цепи и ее свободная энергия как функция расстояния между концами даются формулами

$$\langle x_k^2 \rangle = \frac{1}{3} ka^2 \left[ 1 - \left( \frac{k}{N} \right)^2 \right]^{-1} \quad (13)$$

$$F(x_k) = 3(ka^2)^{-1} \left[ 1 - \left( \frac{k}{N} \right)^2 \right] x_k^2 \quad (14)$$

При  $k \rightarrow N$  короткие примесные цепи претерпевают фазовый переход из клубообразного в вытянутое состояние. Экспериментально такая ситуация может реализоваться при радикальной полимеризации на редко расположенных инициаторах, помещенных на плоскость прививки внутрь уже сформированного слоя, погруженного в жидкость из собственного мономера, являющегося хорошим растворителем. Детальное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данной статьи. Отметим лишь, что из приведенных рассуждений естественно вытекает также, что если «примесные» цепи длиней основных цепей монослоя,  $k > N$ , то они находятся в своеобразной, похожей на одуванчик, конформации: участок цепи, содержащей звено от 1 до  $N$ , вытянут до высоты  $H$ , т. е. до границы монослоя. Остальные ( $k-N$ ) звеньев «вытолкнуты» за пределы слоя и образуют клубообразную шапочку.

Флуктуации высоты свободного конца длинной примесной цепи должны быть гораздо меньше, чем флуктуации основных цепей монослоя и иметь величину порядка размеров шапочки одуванчика, т. е.  $\sim (k-N)^{1/2}$ .

Увеличение доли примесных цепей приведет к перекрыванию шапочек, их вытягиванию и образованию верхнего слоя, сегрегированного от нижнего. Характеристики таких бидисперсных слоевых структур рассмотрены в работе [12].

Из приведенного выше рассмотрения следует неправомерность представлений о монослое, как о системе плотно упакованных блобов размером порядка  $\rho^{-1/2}$ . Блобная картина предсказывает в целом правильные зависимости средней высоты монослоя и его свободной энергии от  $N$  и  $\rho$ . В то же время истинный, параболически спадающий профиль плотности (в хорошем растворителе) отличается от ступенчатого профиля, соответствующего блобной картине. Это различие определяет принципиально разный характер флуктуаций размеров цепей в монослое. В блобной картине монослоя трактуется как слабофлуктуирующая конденсированная система: флуктуации концов цепей происходят на размерах порядка размеров одного блоба (т. е.  $\sim \rho^{-1/2}$ ) и не зависят от  $N$ . В то же время истинные флуктуации размеров цепей в монослое чрезвычайно велики (порядка контурной длины цепи,  $\sim Na$ ). Такие аномально большие флуктуации вызваны тем, что монослой является удивительной системой, стабильно существующей в условиях, отвечающих середине фазового перехода. Эти условия создаются и поддерживаются самой системой; они устойчивы к изменению внешних параметров (температуры, качества растворителя). Пользуясь формулами (1), нетрудно рассчитать относительные флуктуации высоты конца цепи в монослое  $D(\xi) = [\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2]^{1/2}$ . Они остаются почти постоянными  $D(\xi) \approx 0,23$  независимо от качества растворителя, что подтверждает устойчивость аномальных флуктуаций. Такой характер флуктуаций должен непосредственно проявляться в аномально больших временах крупномасштабных движений цепей в монослое.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hennep D. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М., 1986.
2. Cosgrove T., Crowley T. L., Vincent B. Adsorption from Solution/Ed. by Otterwill R. H., Rochester C. N. N. Y., 1983. P. 287.
3. Hadzitoannou G., Patel S., Granick S., Tirrel M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 11. P. 2869.
4. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В., Крупник А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1951.
5. Okahata Y., Noguchi H., Seki T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 493.
6. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
7. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
8. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
9. Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. // Europhys Letters. 1988. V. 5. № 4. P. 413.
10. Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 2610.
11. Milner S. T., Wang Z. G., Witten T. A. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 489.
12. Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 859.
13. Жулина Е. Б., Прямыцын В. А., Борисов О. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
14. Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Борисов О. В., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
15. Горбунов А. А., Павлушкин И. В., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 431.
16. Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
17. Cosgrove T., Heath T., van Lent B., Leermakers F., Scheutjens J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. P. 1692.
18. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
19. Wang Z. G., Rice S. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1290.
20. Harris J., Rice S. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1298.
21. Халатур П. Г. Дис... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1989.
22. Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
23. Miles M. J., Keller A. // Polymer. 1980. V. 12. № 8. P. 1295.
24. Odell J. A., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 1889.

25. *De Gennes P. G.* // *J. Chem. Phys.* 1974, V. 60, № 12, P. 5030.  
26. *Peterlin A.* // *J. Polymer Sci. Polymer Letters.* 1966, V. 4, № 5, P. 287.  
27. *Готлиб Ю. Я., Клужин Л. И., Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
04.07.89

**L. I. Klushin, A. M. Skvortsov**

**ANALOGY BETWEEN A MACROMOLECULE IN A FLOW  
AND A CHAIN IN THE POLYMER MONOLAYER**

**S u m m a r y**

A system of polymer chains grafted as a monolayer to the plane inert surface has been studied. The forces acting on each unit of the chain are evaluated, the value of the stretching force is shown to increase linearly with the height of a unit over the grafting surface. The analogy between the behaviour of chains in a monolayer and in the longitudinal hydrodynamic flow with the critical gradient value is shown. The critical gradient corresponds to the middle of the coil – unfolded chain phase transition. Thus the polymer monolayer is a system being stable in the phase transition point. The lack of blob conceptions of a monolayer as of the slightly fluctuating system is mentioned.