

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

Кафедра физики полимеров и кристаллов

Е.Ю. Крамаренко

ПРИВИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЛОИ

Москва - 2007 г.

Крамаренко Е.Ю. Привитые полимерные слои. М.: Физический факультет МГУ, 2007. - 24 с.

Учебное пособие

Крамаренко Елена Юльевна

Привитые полимерные слои

рекомендовано кафедрой физики полимеров и кристаллов в качестве пособия для студентов, проходящих обучение в области физики полимеров

Лицензия ЛР № 021293 от 18.06.98

Подписано в печать 18.12.2006

Тираж 50 экз., Заказ № 1

Физический факультет МГУ

Москва, 119992, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова

Отпечатано в отделе оперативной печати физического факультета МГУ

©Крамаренко Е.Ю., 2007 г.

©Физический факультет МГУ, 2007 г.

1 Введение

Привитые полимерные слои (или полимерные щетки) - системы полимерных цепей, закрепленных одним концом на непроницаемых поверхностях различной геометрии (в простейших случаях плоской, сферической или цилиндрической) - привлекают значительное внимание благодаря как фундаментальной так и технологической важности.

Привитые полимерные слои являются элементами большого круга сложных полимерных систем. Типичным примером таких систем являются микродоменные структуры (мезофазы), образующиеся в результате микрофазного расслоения в расплавах и концентрированных растворах блок-сополимеров. В зависимости от длин блоков, концентрации и селективности растворителя наблюдаются мезофазы различной геометрии (сферические и цилиндрические мицеллы, ламеллярная структура). В пределе сильной сегрегации толщина межфазных границ, на которых расположены точки соединения блоков, мала, так что блоки молекул блок-сополимеров можно рассматривать как привитые слои (в этом случае межфазная граница играет роль поверхности прививки блоков).

Другим примером микроструктур, включающих привитые цепи, являются мицеллы, образующиеся в результате самоорганизации в разбавленных растворах блок-сополимеров в селективных растворителях. Ядро мицелл состоит из блоков, для которых растворитель является плохим, в то время как хорошо растворимые блоки формируют так называемую корону мицелл. Для достаточно длинных полимерных цепей характерный размер

межфазной границы оказывается гораздо меньше размеров мицелл, так что конформации обоих типов блоков можно описывать исходя из картины привитых слоев.

Структуры, включающие привитые цепи, найдены во многих других полимерных системах: это и адсорбционные слои блок-сополимеров, у которых один блок сильно адсорбирован, и системы химически закрепленных на поверхности цепей. Наконец, регулярные разветвленные полимеры, такие как звездообразные и гребнеобразные макромолекулы можно рассматривать как полимерные цепи, привитые в пределе к точке и линии.

В данной разработке дано описание теоретических подходов к исследованию равновесных свойств нейтральных полимерных щеток, находящихся в растворителях различного качества. Отдельно рассмотрены случаи плоских, сферических и цилиндрических слоев.

2 Плоские привитые слои [2-5]

Рассмотрим систему полимерных цепей одной химической природы и одинаковой молекулярной массы, прикрепленных одним концом к непроницаемой плоской поверхности. Будем описывать отдельные цепи в рамках стандартной "бусинковой" модели [1], параметрами которой являются число звеньев-бусинок в цепи N и среднеквадратичное расстояние между соседними бусинками a . Ограничимся рассмотрением случая гибких цепей, так что исключенный объем мономерных звеньев $v \sim a^3$.

Слой привитых цепей погружен в растворитель, качество которого характеризуется температурным отклонением от θ -точки

$\tau = (T - \theta)/T$, а поверхность прививки является энергетически нейтральной. Для упрощения дальнейшего изложения мы будем считать, что растворитель является либо атермическим ($\tau \sim 1$) либо θ -растворителем ($\tau = 0$). Все результаты будут выражены через показатель ν , $\nu = 1/2$ для $\tau = 0$ и $\nu \approx 3/5$ для $\tau \sim 1$.

Одной из основных характеристик привитого слоя является средняя плотность прививки $1/\sigma$ (σ - средняя площадь на поверхности, приходящаяся на одну цепь) или связанная с ней величина d - среднее расстояние между соседними привитыми концами цепей, $d \sim \sigma^{1/2}$. Существуют две области изменения σ , в которых структура и термодинамика системы существенно различаются.

2.1 Редкие слои

Если величина σ велика, то приповерхностный слой состоит из отдельных клубков, которые не перекрываются и не взаимодействуют друг с другом (см. рис. 1). Одна цепь на поверхности занимает полусферу с радиусом, соответствующим размеру свободной цепи в растворителе. Отдельные клубки не перекрываются, если среднее расстояние между закрепленными концами соседних цепей на поверхности

$$d > R_0 \sim N^\nu a, \quad (1)$$

или средняя плотность прививки $\sigma > R_0^2$.

Найдем средний профиль концентрации звеньев (зависимость концентрации от расстояния от поверхности) для случайного распределения точек пришивки цепей на поверхности. На расстоянии $z \sim R_0$ можно ожидать, что концентрация равна концен-

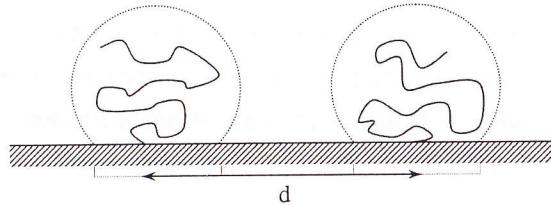


Рис. 1: Привитые полимерные цепи в случае низкой плотности точек прививки трации внутри одного клубка, умноженной на долю площади на поверхности, приходящейся на один клубок , т.е.

$$n(z \sim R_0) \sim \frac{N}{R_0^3} \frac{R_0^2}{\sigma} = N^{2/5}/(\sigma a) \quad (2)$$

Вблизи поверхности в пределе $z \sim a$ мы должны получить, что $n \sim 1/(\sigma a)$. Мы можем записать следующую интерполяционную формулу для промежуточных значений z

$$n(z) = (z/a)^m/\sigma \quad (3)$$

Значение степени m мы можем найти из условия (2), т.е.

$$n(R_0) = (R_0/a)^m/\sigma = N^{2/5}/\sigma, \quad (4)$$

откуда $m = 2/3$.

Результирующий профиль концентрации существенно отличается от профиля концентрации полимерных цепей в растворе вблизи поверхности. Величина $n(z)$ достигает максим-

ума на расстояниях порядка R_0 от поверхности, цепям невыгодно находиться вблизи поверхности из-за ограничения числа возможных конформаций. Следует отметить, что n быстро убывает при удалении от поверхности на расстояние, большее размера идеальной цепи.

2.2 Плотные слои

Качественно другой случай реализуется при $d \ll R_0 \sim N^{1/2}a$. При малых d отдельные цепочки сильно перепутываются, и соседние цепи начинают взаимодействовать друг с другом. Из-за отталкивания мономерных звеньев в хорошем растворителе цепочки должны существенно вытягиваться в направлении, перпендикулярном плоскости прививки. Нам надо определить средний размер цепей, или толщину привитого слоя H (см. рис. 2).

Одна из первых моделей для описания поведения привитых на плоской поверхности цепей была предложена Александром. В этой модели делается два предположения, существенно упрощающие решение задачи. Первое предположение состоит в том, что концентрация мономерных звеньев в привитом слое считается постоянной величиной, не зависящей от расстояния от поверхности, $\phi \approx Na^3/(d^2 H)$, т.е. профиль концентрации имеет форму ступеньки. Во-вторых, предполагается, что цепочки в слое растянуты однородно, соответственно, концы всех цепей расположены на одинаковом расстоянии H от поверхности закрепления.

Причина растяжения цепей в слое - межмолекулярное

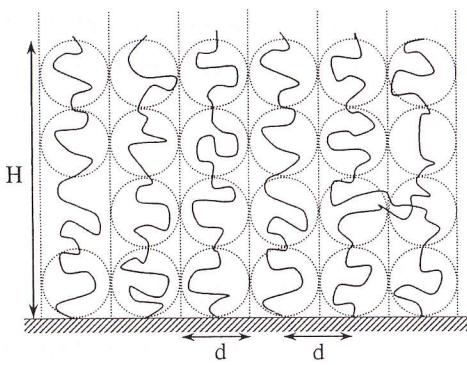


Рис. 2: Полимерный привитой слой в случае сильной вытяжки полимерных цепей в перпендикулярном плоскости прививки направлении.

взаимодействие звеньев, носящее характер отталкивания в хороших растворителях и приводящее к росту свободной энергии с увеличением концентрации звеньев в слое. Удлинение цепей увеличивает толщину слоя и приводит к уменьшению концентрации звеньев. С другой стороны, растяжение цепей приводит к увеличению упругой энергии, так что равновесная толщина слоя определяется балансом энергии взаимодействия и упругой энергии деформации цепей. Соответственно, свободная энергия в расчете на одну цепь привитого слоя записывается в виде суммы двух вкладов - свободной энергии взаимодействия мономерных звеньев, F_{int} и свободной энергии упругой деформации цепей, F_{el} :

$$F = F_{int} + F_{el}. \quad (5)$$

Эти два вклада по-разному записываются в рамках теории среднего поля и методе скейлинга.

2.3 Метод Флори

Приближению самосогласованного поля отвечает картина, в которой объемные взаимодействия в полимерной системе происходят так же, как в размазанном "облаке" несвязанных звеньев. В случае малой концентрации звеньев в слое вклад объемных взаимодействий можно учесть в рамках вироального разложения по степеням концентрации мономерных звеньев в привитом слое ϕ/a^3 :

$$\frac{F_{int}}{T} = BN\phi/a^3 + CN\phi^2/a^6 \sim BN^2/(d^2H) + CN^3/(d^4H^2), \quad (6)$$

где T - температура, выраженная в энергетических единицах, B и C - второй и третий вироальные коэффициенты, описывающие, соответственно, вклад парных и тройных взаимодействий в полимерном клубке.

Выражение для F_{el} соответствует упругости гауссовой цепи:

$$\frac{F_{el}}{T} \sim \frac{H^2}{Na^2}. \quad (7)$$

Равновесное значение толщины слоя находится путем минимизации свободной энергии по H . Из условия $\partial F/\partial H = 0$ получаем следующее уравнение:

$$-\frac{BN^2}{d^2H^2} - \frac{2CN^3}{d^4H^3} + \frac{2H}{Na^2} = 0. \quad (8)$$

В атермическом растворителе взаимодействие между звеньями сводится к тому, что у каждого из них имеется собственный объем $v \sim a^3$, исключенный для других звеньев, основной вклад в объемные взаимодействия дают парные столкновения звеньев. Следовательно, мы можем пренебречь вторым членом уравнения

(8) и учитывая, что $B \sim a^3$, получаем следующую оценку для толщины привитого слоя:

$$H/a \sim N(a/d)^{2/3}, \quad \tau \sim 1. \quad (9)$$

Обобщение этого результата для случая произвольного $\tau > 0$ тривиально.

В θ -растворителе $B = 0$, и толщина полимерного слоя H определяется балансом энергии тройных взаимодействий и упругой энергии (второе и третье слагаемое уравнения (8)), соответственно

$$H/a \sim N(a/d), \quad \tau = 0. \quad (10)$$

Основной результат - линейная зависимость толщины привитого слоя от длины полимерных цепей как в хорошем, так и в θ -растворителе. Однако, как мы знаем, метод самосогласованного основан на пренебрежении флуктуациями, поэтому он не вполне корректен для описания не слишком концентрированных полимерных систем в области $T > \theta$. Следовательно, полученные результаты не могут считаться достоверными и нуждаются в проверке.

2.4 Метод скейлинга

Другой подход для расчета толщины привитого слоя, который учитывает эффекты флуктуаций, основан на скейлинговых аргументах. Привитой слой при этом рассматривается как полуразбавленный раствор, корреляционная длина которого определяется концентрацией звеньев в слое, $\xi/a \sim \phi^{-\nu/(3\nu-1)}$. Соответственно, слой представляется как система плотно-

упакованных блобов размера ξ . Число звеньев в блобе оценивается как $g \sim (\xi/a)^{1/\nu}$, следовательно, число блобов на одну цепь равно N/g . Свободная энергия составляет T на один блоб, т.е.

$$\frac{F_{int}}{T} \sim N/g \sim N(\xi/a)^{-1/\nu} \sim N\phi^{1/(3\nu-1)} \sim N(Na^3)/(d^2 H)^{1/(3\nu-1)}. \quad (11)$$

Свободная энергия упругой деформации цепей в слое тоже должна быть модифицирована с учетом того, что упругость цепи с исключенным объемом отличается от упругости идеальной цепи. Это делается с учетом представления цепи как последовательности блобов. В полуразбавленном растворе размер блоба соответствует корреляционной длине, так что цепь представляет собой гауссову цепь блобов, размер которой $R \sim (N/g)^{1/2}\xi \sim N^{1/2}a\phi^{(1-2\nu)/(6\nu-2)}$. Соответственно, для F_{el} мы можем записать

$$\frac{F_{el}}{T} \sim \frac{H^2}{R^2} \sim \frac{H^2}{Na^2} \phi^{(2\nu-1)/(3\nu-1)}. \quad (12)$$

Минимизация полной свободной энергии на цепь по H дает такой же результат, как и минимизация среднеполевого выражения для F , т.е. мы снова получаем

$$H/a \sim N(a/d)^{(1-\nu)/\nu} \sim \begin{cases} N(a/d)^{2/3}, & \text{при } \nu \approx 3/5, \\ N(a/d), & \text{при } \nu = 1/2. \end{cases} \quad (13)$$

Несколько замечаний по поводу полученного результата:

1. Толщина привитого слоя пропорциональна длине полимерных цепей, т.е. цепи в слое, действительно, оказываются сильно вытянутыми как в хорошем, так и в θ -растворителе.

2. Толщина привитого слоя увеличивается с ростом густоты прививки, т.е. с уменьшением расстояния между соседними привитыми концами цепей на плоскости. При этом следует отметить, что при одинаковом значении d толщина привитого слоя в хорошем растворителе превышает толщину такого же слоя в θ -растворителе на фактор $(d/a)^{1/3}$.

3. Зная равновесное значение толщины слоя и учитывая, что $\xi/a \sim \phi^{-\nu/(3\nu-1)}$, получаем, что корреляционная длина или размер блоба $\xi \sim d$.

4. При описании поведения полимерных цепей в θ -точке часто используют модель идеальных цепей. Особенность этой модели - полное отсутствие взаимодействия звеньев, т.е. равенство нулю всех вироидных коэффициентов. Если использовать эту модель для описания поведения цепей, привитых к общей поверхности, то она приведет к выводу, что цепи сохраняют гауссовые размеры по всем координатам при любой густоте прививки. Модель не в состоянии описать эффект растяжения цепей, что является проявлением общей неадекватности модели идеальных цепей при описании полимерных систем конечной концентрации.

5. То, что теория Флори дает правильный результат для размеров полимерных щеток, определяется взаимной компенсацией ошибок при написании энергии взаимодействий и упругой энергии, так же, как это происходит при описании набухания одиночной цепи в хорошем растворителе.

Однако, если подставить полученное значение для H в выражение для свободной энергии, то мы получим, что теория самосогласованного поля дает несколько завышенное значение F

в атермическом растворителе:

$$F_{Flory}/T \sim N(a/d)^{4/3}. \quad (14)$$

Правильное выражение мы получаем с учетом флуктуаций методом скейлинга:

$$F_{scaling}/T \sim N(a/d)^{1/\nu} \sim N(a/d)^{5/3}. \quad (15)$$

Таким образом, метод Флори дает неправильную оценку для силы, необходимой для сжатия привитого слоя.

6. В поперечном направлении размеры цепи блобов гауссовые, т.е. цепь не заключена в цилиндр радиуса d . Цепочка вытягивается в направлении, перпендикулярном плоскости, за счет перераспределения вероятности шага цепи вперед и назад. Этот вывод справедлив при растяжениях цепи $H \ll R_0$ и никак не связан с механизмом растяжения цепи (то же самое мы можем сказать и о цепях, растянутых внешней силой).

3 Конформации макромолекул, привитых к сферической поверхности [6, 7]

Рассмотрим теперь ситуацию, в которой полимерные цепи закреплены на сферической поверхности радиуса R_S . Пусть площадь, приходящаяся на одну цепь, меньше размера свободной макромолекулы $R_0 \sim N^\nu a$, так что соседние полимерные цепи привитого слоя перекрываются:

$$1 \ll d/a \ll N^\nu, \quad (16)$$

и общее число цепей, привитых к поверхности, велико

$$f \sim R_S^2/\sigma \gg 1. \quad (17)$$

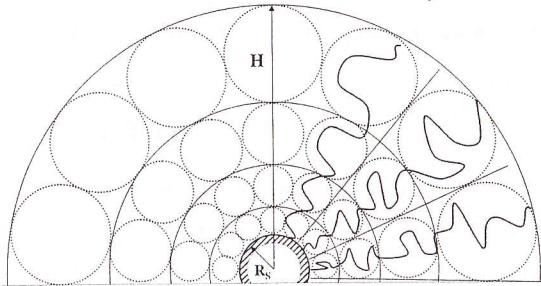


Рис. 3: Сферический привитой слой

В случае сферической геометрии объем, доступный для каждой цепи, растет с увеличением расстояния от поверхности прививки, а следовательно, в отличие от плоского слоя профиль концентрации звеньев монотонно убывает.

При нахождении равновесной толщины привитого слоя будем исходить из блобной картины слоя, учитывая, однако, тот факт, что размер блоба изменяется по мере удаления от поверхности (см. рис. 3). Можно представить себе приповерхностный слой в виде последовательности монослоев, размер которых определяется размером блоба. В случае плоской поверхности все монослои (как и все блобы) имеют одинаковый размер, в случае сферического слоя блобы в каждом отдельном монослое имеют одинаковый размер ξ , однако, размеры блобов в разных монослоях, различаются, а именно ξ растет с расстоянием от поверхности. Это условие соответствует предположению Александера об однородном удлинении цепей. Дальнейший анализ сводится к

чисто геометрическому построению и не требует минимизации свободной энергии.

Площадь поверхности монослоя, состоящего из f цепей определяется как $S \sim f\xi^2$. С другой стороны, величина S зависит от расстояния r от центра сферической частицы как $S \sim r^2$, тогда

$$\xi \sim r/f^{1/2}. \quad (18)$$

Внутри блоба цепочка ведет себя как изолированная, поэтому число звеньев в блобе g связано с размером блоба как

$$g(r) \sim (\xi/a)^{1/\nu}, \quad (19)$$

и мы сразу можем найти зависимость объемной доли звеньев в поверхностном слое от расстояния r

$$\phi(r) \sim (\xi/a)^{1/\nu-3} \sim f^{(3-1/\nu)/2}(a/r)^{3-1/\nu}. \quad (20)$$

В θ -растворителе $\phi(r) \sim f^{1/2}a/r$, в то время как в хорошем растворителе $\phi(r) \sim f^{2/3}(a/r)^{4/3}$.

Среднюю толщину слоя мы можем найти из условия нормировки - интегрирование концентрации мономерных звеньев по всему слою должно давать полное число звеньев в одной полимерной цепи, умноженное на полное число привитых цепей

$$\frac{4\pi}{a^3} \int_{R_S}^{R_S+H} \phi(r) r^2 dr = Nf. \quad (21)$$

Интегрирование дает следующий результат

$$(R_S + H)^{1/\nu} - R_S^{1/\nu} \sim N f^{(1-\nu)/(2\nu)} a^{1/\nu}. \quad (22)$$

В случае $R_S \gg H$ получаем, что

$$H/a \sim N(R_S/f^{1/2}a)^{(\nu-1)/\nu} \sim N(d/a)^{(\nu-1)/\nu}. \quad (23)$$

Этот результат совпадает с выражением (13) для толщины плоского привитого слоя, т.е. при радиусах кривизны $R_S \gg N(d/a)^{(\nu-1)/\nu}a$ макромолекулы не чувствуют кривизны поверхности.

При $R_S \ll H$ мы получаем следующую оценку для толщины привитого слоя

$$H \sim N^\nu a f^{(1-\nu)/2} \sim R_0 f^{(1-\nu)/2}. \quad (24)$$

Таким образом, зависимость толщины привитого сферического слоя от длины полимерных цепей такая же как и для одиночной цепи, $H \sim N^\nu$, однако величина H определяется помимо длины цепей еще и полным числом макромолекул, привитых к поверхности. При этом степень деформации цепей по сравнению с размером одиночной цепи в растворителе растет с увеличением f .

Как и в случае плоского полимерного слоя, свободная энергия привитого сферического слоя находится из условия T на блоб. Число блобов, приходящихся на сферический слой толщины dr , находящийся на расстоянии r от поверхности сферической частицы определяется как $f dr/\xi$, поэтому свободная энергия, приходящаяся на одну цепь

$$F_{scaling} \sim T \int_{R_S}^{R_S+H} \xi^{-1} dr \sim f^{1/2} \ln(R_S + H)/R_S \quad (25)$$

Предельный случай $R_S = a$ соответствует звездообразной макромолекуле. Интересно для сравнения применить метод Флори для расчета радиуса звездообразного полимера. Средняя объемная доля полимера внутри звезды может быть записана как $\phi \sim f Na^3/R^3$ и в вироальном приближении мы получаем следующую оценку свободной энергии объемных взаимодействий

$$\frac{F_{int}}{T} \sim BN\phi/a^3 + CN\phi^2/a^6 \sim BN^2 f/R^3 + CN^3 f^2/R^6. \quad (26)$$

Таким образом, полная свободная энергия, приходящаяся на одну цепь

$$\frac{F}{T} \sim BN^2 f/R^3 + CN^3 f^2/R^6 + \frac{R^2}{Na^2}. \quad (27)$$

Минимизация свободной энергии по R дает следующую оценку для равновесного размера звезды

$$R/a \sim \begin{cases} f^{1/5} N^{3/5}, & \tau \sim 1; \\ f^{1/4} N^{1/2}, & \tau = 0, \end{cases} \quad (28)$$

которая точно совпадает с полученной выше (см. формулу 24).

Результат показывает, что средний размер ветвей звездообразного полимера в хорошем растворителе изменяется с длиной цепи таким же образом, как и размер свободной линейной цепи. Традиционным параметром, описывающим изменение размера разветвленных цепей по отношению к линейным аналогам, является отношение их радиусов инерции

$$g = \frac{S_{star}^2}{S_{linear}^2} \quad (29)$$

Для звезд с высокой степенью ветвления с учетом (28) мы получаем

$$g \sim \begin{cases} f^{-4/5}, & \tau \sim 1; \\ f^{-1/2}, & \tau = 0. \end{cases} \quad (30)$$

Напомним, что для идеальных цепей $g_{ideal} = (3f - 2)/f^2$ и для $f \gg 1$ величина $g_{ideal} \sim f^{-1} \ll g$.

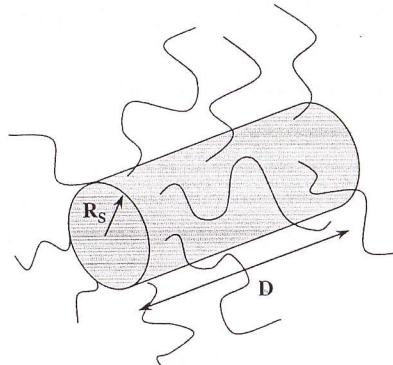


Рис. 4: Цилиндрический привитой слой

Полная свободная энергия в методе Флори для $\tau \sim 1$

$$F_{\text{Flory}} \sim T f^{2/5} N^{1/5} \quad (31)$$

оказывается существенно выше, чем оценка, полученная более точным методом с учетом корреляций (25).

4 Цилиндрический привитой слой

Для цилиндрического привитого слоя длины D (см. рис. 4) площадь одного монослоя выражается как

$$S \sim f\xi^2 \sim rD, \quad (32)$$

откуда для размера блоба мы имеем

$$\xi \sim (rD/f)^{1/2}. \quad (33)$$

Учитывая, что $\phi \sim (a/\xi)^{1/\nu-3}$, получаем следующую зависимость объемной доли полимера от расстояния от центра цилиндра

$$\phi(r) \sim \left(\frac{rD}{fa^2} \right)^{(1-3\nu)/(2\nu)} \sim \begin{cases} (fa/D)^{2/3}(a/r)^{2/3}, & \text{при } \nu \approx 3/5, \\ (fa/D)^{1/2}(a/r)^{1/2}, & \text{при } \nu = 1/2. \end{cases} \quad (34)$$

Подставляя это выражение в условие нормировки

$$\frac{2\pi D}{a^3} \int_{R_S}^{R_S+H} \phi(r) r dr = Nf. \quad (35)$$

находим следующую оценку для толщины цилиндрического привитого слоя в случае $R_S \ll H$:

$$H/a \sim N^{2\nu/(1+\nu)} (fa/D)^{(1-\nu)/(1+\nu)}. \quad (36)$$

Следует отметить, что величина fa/D равна среднему числу привитых цепей на единицу длины цилиндра.

Свободная энергия привитых цепей в расчете на одну цепь находится из расчета T на блоб, т.е.

$$F \sim T \int_{R_S}^{R_S+H} \xi^{-1} dr \sim N^{\nu/(1+\nu)} (fa/D)^{1/(1+\nu)} \quad (37)$$

В таблицах 1 и 2 приведены основные характеристики привитых слоев различной геометрии в хорошем растворителе для $\nu \approx 3/5$ и в θ -растворителе, $\nu = 1/2$.

Таблица 1: Основные характеристики привитых полимерных слоев различной геометрии в хорошем растворителе

поверхность	ξ/a	ϕ	H/a	F/T
плоская	d/a	$(a/d)^{4/3}$	$N(a/d)^{2/3}$	$N(a/d)^{5/3}$
цилиндрическая	$(Dr/(a^2 f))^{1/2}$	$(fa^2/(rD))^{2/3}$	$(fa/D)^{1/4} N^{3/4}$	$(fa/D)^{5/8} N^{3/8}$
сферическая	$(r/a)f^{-1/2}$	$f^{2/3}(a/r)^{4/3}$	$f^{1/5}N^{3/5}$	$f^{1/2}\ln(R_s + H)/R_s$

Таблица 2: Основные характеристики привитых полимерных слоев различной геометрии в θ -растворителе,

поверхность	ξ/a	ϕ	H/a	F/T
плоская	d/a	a/d	Na/d	$N(a/d)^2$
цилиндрическая	$(rD/(fa^2))^{1/2}$	$(fa^2/(rD))^{1/2}$	$(fa/D)^{1/3}N^{2/3}$	$(fa/D)^{2/3}N^{1/3}$
сферическая	$(r/a)f^{-1/2}$	$f^{1/2}(a/r)$	$f^{1/4}N^{1/2}$	$f^{1/2}\ln(R_s + H)/R_s$

В заключение следует отметить, что в изложенных выше подходах для описания привитых слоев изначально делаются предположения, накладывающие сильные ограничения на возможные конформации цепей (см. п. 2.2). Более строгие подходы для анализа конформаций цепей в плоском слое были предложены независимо двумя группами ученых - из России [8, 9] и США [10, 11]. Было показано, что плоский слой всегда неоднороден как целое: профиль плотности звеньев в слое является монотонно убывающей функцией расстояния от поверхности, причем характерный масштаб убывания плотности совпадает с полной высотой слоя; цепи в слое растянуты неравномерно и неодинаково, их концы расположены в пределах всего слоя. Таким образом, структура слоя существенно отличается от блобной картины. Вместе с тем все асимптотические степенные зависимости для интегральных характеристик слоя - средней

высоты и средней концентрации звеньев в слое - совпадают с полученными в рамках простого скейлингового рассмотрения. Поэтому при анализе средних (интегральных) характеристик слоя использование метода скейлинга является оправданным. В то же время при изучении локальных свойств необходимо применять более строгие подходы [8, 9, 10, 11].

Список литературы

- [1] А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов "Статистическая физика макромолекул", Наука, Москва, 1989.
- [2] A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge. Tethered Chains in Polymer Microstructures. *Adv. Polym Sci.* 1992, v. 100, pp. 31-71.
- [3] S. Alexander. *J. Phys.* 1977, v. 38, p. 983.
- [4] P. G. de Gennes. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules*, 1980, v. 13, pp. 1069-1075.
- [5] Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина. Конформации полимерных цепей, привитых к непроницаемой плоской поверхности. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, с. 1862-1868.
- [6] M. Daoud, J. P. Cotton. Star Shaped Polymers: A Model for the Conformation and Its Concentration Dependence. *J. Physique*, 1982, v. 43, pp. 531-538.
- [7] Е. Б. Жулина. Конформации макромолекул, привитых к твердой сферической поверхности. *Высокомолек. соед. А*, 1982, т. , с. 834-838.

Румянцев А.

- [8] Е. Б. Жулина, В. А. Пряаницын, О. В. Борисов. Структура и конформационные переходы в слоях привитых полимерных цепей. Новая теория. Высокомолек. соед. А, 1989, т. 31, с. 185-193.
- [9] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, A.V. Pryamitsyn, T.M. Birshtein. Coil-Globule Type Transitions in Polymers. 1. Collapse of Layers of Grafted Polymer Chains. Macromolecules, 1991, v. 24, pp. 140-149.
- [10] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates. Theory of the Grafted Polymer Brush. Macromolecules, 1988, v. 21, pp. 2610-2619.
- [11] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates. A Parabolic Density Profile for Grafted Polymers. Europhys. Lett., 1988, v. 5, pp. 413-418.

