

УДК 541.64:539.2

## ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ<sup>1</sup>

© 2000 г. Т. М. Бирштейн, В. М. Амосков

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 19.04.2000 г.

Принята в печать 07.07.2000 г.

Дан обзор равновесной теории полимерных щеток. Изложены основные теоретические методы. Приводятся новые результаты по теории разветвленных полимеров, полиэлектролитных щеток, анизотропных щеток (т.е. щеток, содержащих мезогенные звенья и способных к ЖК-упорядочению) и щеток в смешанном растворителе. Особое внимание уделено коллапсу щеток в растворителе и связанной с этим проблеме фазовых переходов в щетках.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в науке и прикладных исследованиях проявляется большой интерес к так называемым наноструктурам, т.е. к структурам, размеры которых (по крайней мере в одном измерении) порядка нескольких нанометров. К числу таких структур относятся тонкие приграничные монослои, состоящие из длинных полимерных цепей, связанных своими концевыми группами с некоторой непроницаемой поверхностью, называемой поверхностью прививки.

Представление о привитом полимерном слое, как о специфической системе, было введено в научный оборот Alexander [1] и de Gennes [2], несколько позже привитые слои получили свое нынешнее название полимерная щетка.

Литература по этой, казалось бы, частной теме велика, в начале 90-х годов были опубликованы превосходные обзоры [3, 4] и монография [5], в которых были суммированы последние на тот момент достижения в теории полимерных щеток. Тем не менее полимерные щетки продолжают оставаться неиссякаемым объектом исследования, обнаруживая все новые, часто весьма неожиданные, свойства.

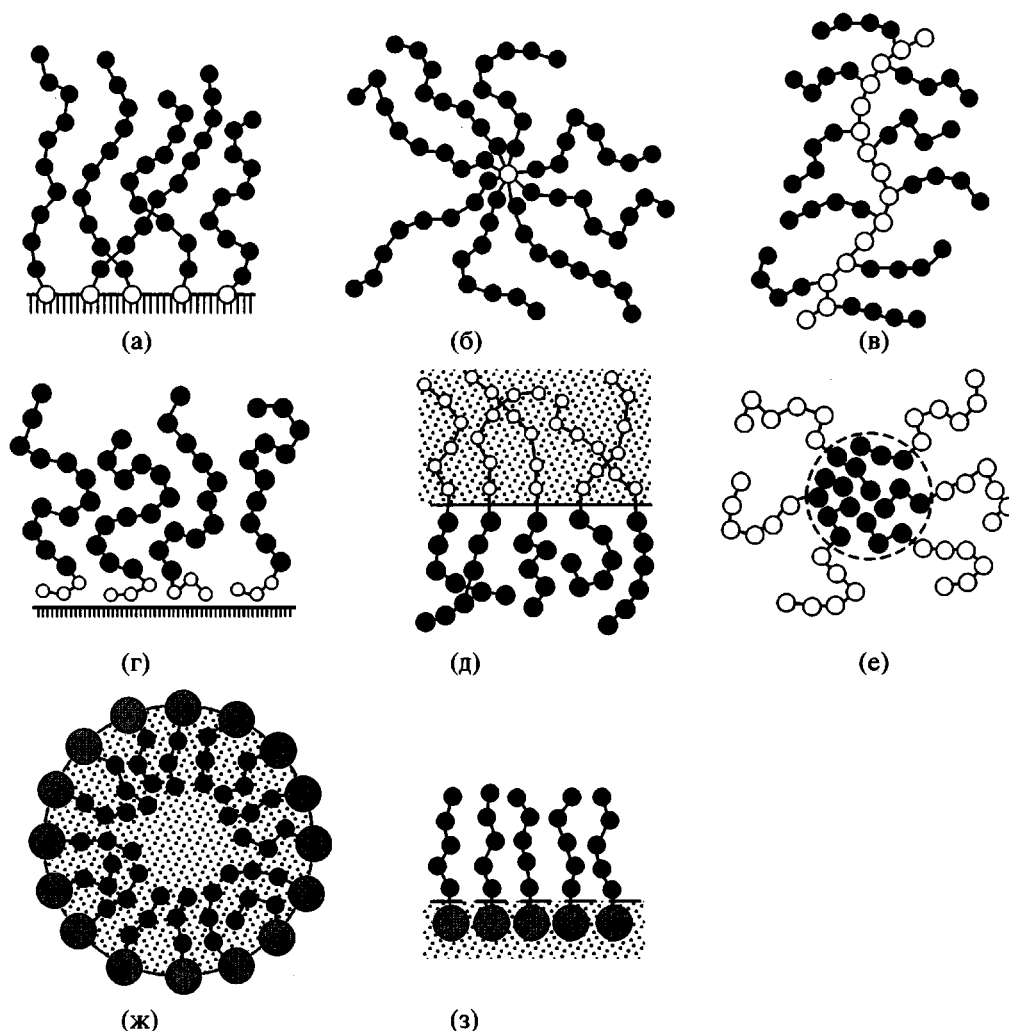
Интерес к полимерным щеткам связан с рядом обстоятельств. Существенно, что полимерные щетки оказались весьма распространенной поли-

мерной системой или элементом такой системы. Приграничные слои, состоящие из длинных полимерных молекул, прикрепленных одним концом к какой-либо поверхности, связаны с широким спектром физических явлений, таких как коллоидная стабильность, совместимость в полимерных смесях, реологический контроль. Полимерные монослои, образующиеся при прививке полимерных молекул на межфазных границах жидкость–твердое тело и жидкость–жидкость являются модельной системой для исследования свойств различных сложных гетерогенных полимерных систем, важных для биофизики, материаловедения, трибологии. На рис. 1 представлен далеко не полный перечень полимерных систем, содержащих своими элементами приграничные полимерные слои.

Возможны два принципиально разных способа создания полимерных щеток. Первый способ чисто химический (рис. 1а). Здесь концевые группы посредством химической связи “пришиваются” к некоторой поверхности, в частности поверхности латексов [6–10].

Примером таких систем являются также некоторые регулярно разветвленные полимеры. Так, звездообразный полимер (рис. 1б) с большим числом ветвей можно рассматривать в качестве полимерного слоя, привитого к небольшой центральной сфере. На рис. 1в показан гребнеобразный полимер (графт-полимер), в котором к одной полимерной цепи подсоединяется некоторое количество длинных боковых цепей. Можно рассматривать эти боковые ветви как полимерный

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33319 и 96-15-97401) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (код проекта 326.38).



**Рис. 1.** Примеры полимерных щеток: а – привитый к поверхности полимер; б – звездообразный полимер; в – гребнеобразный полимер; г – селективная адсорбция диблок-сополимера на твердой поверхности; д – диблок-сополимер в смеси двух несмешивающихся жидкостей; е – мицелла; ж – поверхностно-активное вещество; з – пленки Ленгмюра–Блодже.

слой, привитый к тонкому цилиндру. Отсюда и часто используемое в последние годы название “bottle-brush”.

Второй способ образования щеток использует очень важное свойство полимерных молекул, являющееся основой организации сложных биологических структур, – способность макромолекул к самоорганизации или самосборке. Необходимое условие самоорганизации – наличие химически различных групп в макромолекулах. Обычно это разные мономерные единицы, но могут быть и разные группы в каждой мономерной единице. Наиболее известны примеры самоорганизации биологических макромолекул – белковая глобула и двойная спираль ДНК. Движущей силой самоорганизации являются межмолекулярные вза-

имодействия. Речь идет как о взаимодействиях с окружающей средой (например, с растворителем, с поверхностью твердой фазы, т.е. с частицами, которые могут присутствовать в системе), так и о внутри- и межкомпонентном взаимодействии. Эти последние определяют самоорганизацию в отсутствие или при малом содержании растворителя.

Простейшими и в то же время универсальными системами, образующими полимерные щетки в результате самосборки, являются двублочные сополимеры  $A_nB_m$ , макромолекулы которых содержат два различных блока А и В.

Диблок-сополимеры способны образовывать щетки вблизи границы раздела фаз. На рис. 1г показано образование щетки путем адсорбции

якорного блока В на твердой поверхности. Если блок А сродством к поверхности не обладает, то он оказывается привитым к поверхности и погруженным в растворитель.

Другой пример (рис. 1д) – граница раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, граница вода–масло) и блок-сополимер, один из блоков которого растворим в одном растворителе, а другой блок – в другом. Каждый блок стремится в свой растворитель, и в результате формируются две полимерные щетки по обе стороны от границы раздела. Поверхность прививки (граница раздела растворителей) может быть как плоской, так и сферической (капля одного растворителя, плавающая в объеме, занятом вторым растворителем).

Оба примера часто встречаются на практике. В обоих случаях diblock-сополимер модифицирует свойства уже существующей поверхности. В хорошем растворителе полимерные щетки непроницаемы друг для друга, а в плохом растворителе у них сильная тяга к слипанию. Поэтому, прививая полимер на поверхность коллоидных частиц, можно, меняя качество растворителя, управлять взаимодействием таких частиц, вызывая или предотвращая их слипание. Таким путем достигается полимерная стабилизация или флокуляция коллоидных частиц, уменьшается поверхностное натяжение на границе несмешивающихся жидкостей и т.п. Прививая полимерные цепи к мембранам, можно регулировать проницаемость последних изменением качества растворителя. Аналогичным образом можно, используя diblock-сополимеры, декорировать бислойные мембраны растворимым блоком, обеспечивая и в этом случае дополнительную стерическую стабилизацию, а также меняя упругие характеристики мембраны относительно изгибов, меняя проницаемость мембран при изменении качества растворителя для полимера.

Во всех этих примерах поверхность прививки щеток (поверхность раздела блоков А и В) задавалась исходной системой. Приведем теперь несколько примеров, в которых такая поверхность образуется в процессе самосборки. Во всех случаях речь идет о надмолекулярных структурах diblock-сополимеров.

На рис. 1е представлена сферическая мицелла diblock-сополимера в селективном растворителе. Компактное ядро образовано блоками В и почти не содержит растворителя. Блоки А образуют общую корону, набухшую в растворителе. В результате получаются две щетки (внутренняя и наружная), привитые к сферической поверхности. По-

лимерные мицеллы diblock-сополимеров, как и их низкомолекулярные аналоги (рис. 1ж), могут растворять в ядре и переносить растворимые в этом ядре вещества.

Следует сразу подчеркнуть отличие между мицеллами высоко- и низкомолекулярных соединений. Во-первых, это масштабный эффект, связанный с различием в размерах входящих в мицеллу молекул и оказывающий сильное влияние как на характеристики мицелл, так и на условия их образования. В частности, рост размеров лиофобного блока В, образующего ядро мицеллы, приводит к увеличению числа цепей в мицелле. Действительно, в сферической мицелле из  $n$  молекул радиус ядра  $R$  связан с объемом каждой молекулы  $V = Na^3$  ( $N$  – число звеньев в блоке В,  $a^3$  – объем одного звена) очевидным соотношением

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = nNa^3$$

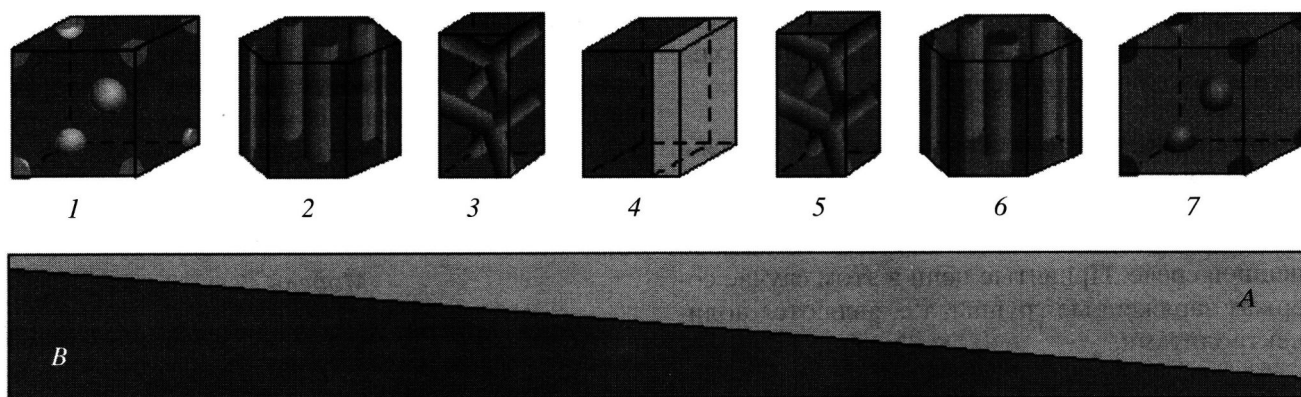
(предполагается полное отсутствие растворителя в ядре). Кроме того, ядро должно быть заполнено блоком В, и, следовательно, его радиус не может превышать длину этого блока  $L = Na : R \leq Na$ . Таким образом,

$$n = \frac{4\pi R^3}{3Na^3} \leq \frac{4}{3}\pi N^2,$$

т.е. число молекул в сферической мицелле растет с ростом длины блока В, а, следовательно, и общей длины.

Во-вторых, сравнительно короткие блоки малых молекул должны сильно различаться, чтобы обеспечить дифильность. Типичным для мицелл малых молекул ПАВ в воде является наличие неполярного хвоста и полярной (или даже заряженной) головки. В случае длинных блоков существенным является различие во взаимодействии с растворителем всего блока как целого. Поэтому дифильность может быть обеспечена и при малом отличии блоков А и В. Так, мицеллы могут быть образованы сополимером из двух слабо полярных органических блоков (например, блок-сополимер стирола и бутадиена) в органическом растворителе.

В-третьих, различие мицелл из малых и больших молекул связано с большей способностью длинных блоков к изгибанию и их взаимодействиям при более низких концентрациях. Именно эти эффекты и определяют специфику полимерных



**Рис. 2.** Суперкристаллические структуры в блок-сополимерах. Внизу схематически показано изменение содержания компонент А и В: 1, 7 – структуры со сферическими доменами; 2, 6 – структуры с цилиндрическими доменами; 3, 5 – битетраэдрическая структура; 4 – ламелярная структура.

щеток, структуру и термодинамику короны и ядра полимерных мицелл.

Другой пример различий и аналогии между высокомолекулярными и низкомолекулярными системами – это показанные на рис. 1г, 1д высокомолекулярные системы, с одной стороны, и ленгмюровские пленки (или пленки Ленгмюра–Блодже), образованные низкомолекулярными веществами, – с другой (рис. 1з). Ленгмюр получал пленки, образованные дифильными молекулами на поверхности вода–воздух. Полярные концевые группы растворялись в воде, а неполярные углеводородные цепи выдавливались наружу, располагаясь перпендикулярно поверхности. Отличие поведения диблок-сополимеров на поверхности, как и в предыдущем случае мицелл из низкомолекулярного вещества, связано с проявлением их гибкости, а также тем, что можно варьировать качество растворителя для каждого из блоков. В ленгмюровских пленках растворитель (воздух) был плохим, хотя и не столь плохим, как полярный растворитель – вода.

Вернемся снова к диблок-сополимерам. В отсутствие растворителя в пределе сильной сегрегации компонент А и В возникают суперкристаллические структуры, морфология которых зависит от отношения объемов (или молекулярных масс) блоков. Основными каноническими суперструктурами являются ламелярная структура (или ламель), и структуры с цилиндрическими и сферическими доменами, содержащими минорную компоненту (рис. 2).

Ламель получается при равных или отличающихся не более чем вдвое массах блоков. В ламе-

лярной суперструктуре получают периодически чередующиеся слои, заполненные блоками А или В, т.е. плоские щетки. Границы между слоями очень тонкие, в них входят связи А–В блоков.

При сильном различии ММ блоков образуются сферические мицеллы минорных блоков в матрице, заполненной преобладающим компонентом. Мицеллы имеют одинаковые размеры и расположены в узлах правильной кубической решетки. При промежуточном соотношении ММ блоков минорные блоки образуют регулярно расположенные цилиндрические домены, образующие ребра гексагональной решетки в матрице, заполненной преобладающим компонентом. Наконец, наиболее сложно организованной структурой является так называемая битетраэдрическая структура, в которой блоки минорного компонента образуют две взаимопроницающие тетраэдрические решетки в пространстве, заполненном преобладающим компонентом.

Надмолекулярные структуры трехблочных сополимеров  $A_nB_mC_k$  еще более разнообразны, но и в этом случае элементами структур являются полимерные щетки.

Суперкристаллические структуры могут сочетать дальний порядок в расположении доменов с жидкостным упорядочением внутри доменов. Это позволяет образовывать суперкристаллическую структуру в, например, смесях диблок-сополимеров АВ с компонентами, отличающимися длинами блоков. Изменение состава смеси в этом случае позволяет регулировать морфологию суперструктур. Элементами таких суперструктур являются щетки,

образованные химически идентичными блоками, но имеющими различную длину. Многослойность щетки приводит к эффектам выдавливания большего из блоков к периферии слоя.

Интересно, что полимерные щетки имеются и в живых организмах – это так называемый гликокалис. Реснички клеток могут прижиматься к клетке или набухать в зависимости от условий во внешней среде. Привитые цепи в этом случае содержат заряженные группы, т.е. являются полиэлектролитами.

Типичным приграничным слоем по существу являются хвостовые звенья молекул в полимерной сетке зацеплений, т.е. системы полимерных цепей редко сшитых друг с другом химическими связями.

Чем же необычны такие структуры и почему они привлекли к себе такое внимание исследователей не только в прикладном, но и в теоретическом аспекте?

Полимерные щетки оказались исключительно интересным объектом с точки зрения теоретической физики. Полимерная щетка – относительно простой пример самоорганизующейся системы. В большинстве случаев система может трактоваться как одномерная. Выделенным направлением всегда является перпендикуляр к поверхности прививки, в том числе для неплоских поверхностей прививки. Используемый для исследования этой системы математический аппарат принципиально аналогичен используемому для более сложных систем, однако благодаря одномерности общий термодинамический анализ системы может быть реализован на основе сравнительно простых численных методов. Можно сказать, что математический аппарат не столь сложен, чтобы затемнить физическое содержание. Он допускает достаточно детальное исследование щеток с взаимодействиями разной природы, включая электростатические взаимодействия в случае полиэлектролитных щеток.

Как было показано уже более 10 лет назад, в выделенном направлении щетка неоднородна, что позволяет рассматривать щетки как решаемые модели неоднородных полимерных систем. Особо интересными в этом аспекте нам представляются проблемы конформаций цепей в таких системах, а также фазовых переходов, которые могут быть реализованы в щетке при изменении качества растворителя, в который она помещена, или при изменении температуры.

Данный обзор посвящен равновесной теории полимерных щеток и не содержит сведений об их динамическом поведении. Приведенные в обзоре новые результаты могут, по мнению авторов, быть полезными физикам и химикам и инициируют постановку новых экспериментов.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### *Модель*

Щетка обычно характеризуется следующей совокупностью параметров.

1. Геометрией поверхности прививки. Практически наиболее интересны плоская (плоскость прививки), цилиндрическая и сферическая поверхности прививки.

2. “Густотой” прививки полимерных цепочек, т.е. либо плотностью прививки  $\sigma$  – числом прикрепленных полимерных молекул на единицу площади поверхности прививки; либо удельной площадью поверхности прививки  $S$  (площадью прививки), приходящейся на одну привитую цепочку;  $\sigma = 1/S$ . Для случая цилиндрической и сферической щеток существенную роль играют линейная (вдоль оси) и угловая плотности прививки.

3. Длиной  $aN$  составляющих щетку цепочек, когда щетка монодисперсная, или распределением по длине цепочек для полидисперсной щетки. Здесь  $a$  – длина одного звена,  $N$  – число звеньев в цепочке.

4. Жесткостью цепей, т.е. их персистентной длиной  $ra$  (или длиной сегмента Куна), геометрической анизотропией сегмента – отношением его длины к поперечнику. Часто для простоты рассматривают цепь, состоящую из симметричных сегментов:  $p = 1$ , т.е. толщина сегмента совпадает с его длиной  $a$ . При этом величина  $N$  имеет смысл числа сегментов в цепи. Обобщение на более общий случай как правило не меняет основного характера полученных закономерностей. Исключением являются полимерные щетки, способные к ЖК-упорядочению; более того, для них существенны не только степень, но и механизм гибкости.

5. Характером взаимодействия звеньев полимерных цепей друг с другом и со средой (растворитель): параметром  $\chi$  Флори–Хаггинса [11] или приведенной температурой

$$\tau = (T - \theta)/\theta, \quad (2.1)$$

а также взаимодействием мезогенных звеньев, заряженных групп и т.д.

Первые два пункта – это параметры, относящиеся собственно к щетке, а остальные параметры относятся к полимерной системе.

В том случае, когда цепочки привиты слишком редко,  $a^2N < S$ , они практически не взаимодействуют друг с другом, и вся система превращается в набор отдельно стоящих “грибов”. Настоящая щетка в хорошем или  $\theta$ -растворителе получается, когда расстояние между цепочками  $S^{1/2}$  становится много меньше размера гауссова клубка  $aN^{1/2}$ . Тогда отдельные цепочки сильно запутаны в пространстве и образуют единую систему. Для коллапсированных в осадителе и тем более сухих щеток – условие образования единой латерально-гомогенной системы является более жестким.

В густо привитых слоях полимерные цепи сильно растянуты. Чтобы объяснить этот результат, рассмотрим полимерную щетку, состоящую из длинных полимерных цепей, привитых к плоской поверхности (число сегментов каждой полимерной цепи  $N \gg 1$ ). Так как плотность звеньев цепей в щетке должна оставаться конечной при любой длине цепей, при росте  $N$  и постоянной плотности прививки высота щетки  $H$  (т.е. расстояние от поверхности прививки до границы щетки) должна быть пропорциональна  $N$  при  $N \rightarrow \infty$ , причем такая зависимость универсальна как для слоя, погруженного в любой растворитель, так и для расплава. Зависимость  $H \sim N$  показывает, что цепи в щетке сильно растянуты относительно своих характерных размеров в свободном состоянии:  $N^{3/5}$ ,  $N^{1/2}$  и  $N^{1/3}$  соответственно в хорошем, в  $\theta$ -растворителе и в глобулярном состоянии.

Подчеркнем, что этот вывод относится к ситуации, когда плотность прививки  $\sigma$  – величина заданная. Ситуация, когда величина  $\sigma$  характеризуется соотношением  $H = \sigma Na^3$  (сухие щетки) и термодинамически определяется в ходе самоорганизации щетки, будет рассмотрена в следующем разделе.

Главное предположение приближения молекулярного поля к неоднородным системам состоит в возможности рассматривать свободную энергию системы  $F$  как функционал локальной плотности  $\Phi$  и разделить его на две части: энергию близкодействующего взаимодействия  $F_{int}$  и энтропию системы невзаимодействующих цепей  $\mathcal{S}$ , которую часто удобно трактовать как энергию растяжения цепочек  $F_{el}$ , понимая что происхождение этого члена чисто энтропийное

$$F = F_{el} + F_{int} = -T\mathcal{S} + F_{int} \quad (2.2)$$

Формула (2.2) является ключевой в исследовании термодинамики полимерных систем и встречается в самых разных ее разделах. Идеология, на которой основана формула (2.2), принадлежит Flory [11].

### Однородная плоская щетка

Попробуем предположить, что (i) щетка имеет одинаковую плотность по всей высоте и (ii) все цепи однородно растянуты по всей высоте.

Следствием эти предположений является то, что все свободные концы щетки размещены на внешней границе щетки. Тем самым в рассмотрение вводится модель, впервые предложенная в 1977 г. Alexander [1]. Модель Александра часто называют также моделью ящика (box model) или моделью аккордеона (acordion model). Теперь напишем простейшую формулу, типа формулы (2.2)

$$\frac{F}{kT} = \frac{3H^2}{2Npa^2} + \frac{N\sigma(N/p)v}{pH}, \quad (2.3)$$

где  $pa$  – длина жесткого сегмента,  $N/p$  – число сегментов в цепи,  $v = p^2a^3$  – исключенный объем сегмента толщины  $a$ .

Эта формула представляет собой пример широко принятого в теоретической физике в целом и в ее конкретном разделе (теоретической физике полимеров) способа оценки характеристик сложной системы. Формула ограничивается учетом главных вкладов в свободную энергию системы. Она исходит из достаточно разумного предположения, что привитые цепи в щетке должны растянуться, чтобы концентрация звеньев в щетке не была слишком большой. Первое (по сути своей энтропийное) слагаемое учитывает невыгодность растяжения, поскольку при этом уменьшается энтропия системы. Оно записано на основе знаний о том, что свободная цепь в равновесии является гауссовым клубком, т.е. плотность вероятности  $p(R)$  обнаружить концы цепочки на расстоянии  $R$  описывается так называемым нормальным распределением Гаусса

$$p(R) = C \exp\left(-\frac{3R^2}{2Npa^2}\right),$$

где  $C$  – нормировочная константа, которая здесь интереса не представляет. Энтропия такой системы  $\mathcal{S}(R) = k \ln p(R)$  и есть первое слагаемое в формуле (2.3). Формально это слагаемое похоже на потенциальную энергию растянутой пружины, подчиняющейся закону Гука.

Второе слагаемое описывает взаимодействие сегментов, растягивающее щетку вдоль нормального к плоскости прививки направления. Такое взаимодействие связано со столкновениями каждого из  $N/p$  сегментов с сегментами других цепей, средняя объемная доля которых в щетке  $\Phi$  тем больше, чем меньше ее толщина  $H$ . Формула написана для случая полимерных цепей в термическом растворителе. Конкуренция двух этих слагаемых дает равновесное значение при  $dF/dH = 0$

$$\begin{aligned} H &\sim N\sigma^{1/3} p^{1/3} \\ \Phi &\sim \sigma^{2/3} p^{-1/3} \\ F &\sim N\sigma^{2/3} p^{-1/3} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Итак, щетки сильно растянуты. Начало растяжения соответствует условию перекрывания клубков, т.е. переходу от отдельных “грибов” к сплошной щетке. Однако растяжение в перпендикулярном к плоскости прививки направлении не меняет (или слабо меняет) поперечные размеры цепей, которые остаются гауссовыми. Объемная концентрация звеньев не зависит от  $N$ .

Рассмотрим аналогичный вопрос для случая плотной плоской ламели диблок-сополимера с равными длинами блоков:  $N_A = N_B = N$ . Пользуясь тем же методом, найдем площадь поверхности  $S$  и толщину ламели  $H$ . Свободная энергия содержит три основных члена (здесь и далее для простоты положим  $\Phi = 1$ )

$$\frac{F}{kT} = \frac{H_A^2}{Na^2} + \frac{H_B^2}{Na^2} + \gamma_{AB}S,$$

где первые два слагаемых аналогичны первому слагаемому в формуле (2.3), а третье слагаемое описывает потери энергии на поверхности раздела А/В;  $\gamma_{AB}$  – коэффициент межфазного натяжения на границе А/В. Суперкристаллическая структура образуется в процессе самосборки так, что устанавливаются наиболее выгодные значения  $H = H_A = H_B$  и площади поверхности, связанные условием  $HS = Na^3$ . Минимизируя  $F$ , получаем результат конкуренции растяжения цепей и величины поверхности А/В

$$\begin{aligned} H &\sim N^{2/3} \\ \sigma^{-1} = S &\sim N^{1/3} \\ F &\sim N^{1/3} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Любопытно сравнить формулы (2.4) и (2.5). При фиксированной плотности прививки высота слоя  $H \sim N$ . Если же система сама отбирает и высоту слоя, и площадь прививки, то зависимость  $H$

от  $N$  становится более слабой,  $H \sim N^{2/3}$ , за счет появления зависимости  $S \sim N^{1/3}$ .

В заключение этого раздела приведем степенные соотношения, справедливые для размеров цепей как в плоских, так и в выпуклых неплоских щетках, погруженных в хороший растворитель.

Имеем [96]

$$\begin{aligned} H_d &\sim H^{v_F(d)} \sigma_d^{v_F(d)/3}, \\ v_F(d) &= \frac{3}{d+2} = \begin{cases} 1, & d = 1 \\ 3/4, & d = 2 \\ 3/5, & d = 3 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Здесь  $v_F(d)$  – показатель Флори в  $d$ -мерном пространстве;  $d = 1, 2$  и  $3$  для плоской, цилиндрической и сферической щеток соответственно, а  $\sigma_d$  характеризует плотность прививки: поверхностную, линейную или угловую. Уравнение (2.6) предполагает, что радиус цилиндрической или сферической матрицы мал сравнительно с высотой щетки  $H_d$ .

Формула (2.6) при  $d = 2$  и  $3$  получена из уравнения, отличающегося от выражения (2.3) учетом роста объема, приходящегося на цепь в случае неплоской выпуклой поверхности. Мы остановимся на этом подробнее в разделе, посвященном регулярно разветвленным полимерам.

Таким образом, размеры цепей в щетках в направлении нормали к плоской, цилиндрической или сферической матрице соответствуют размерам цепей в одномерном, двумерном и трехмерном пространстве соответственно.

#### Коллапс полимерных щеток (box-model)

Формулы (2.3), (2.5) и (2.6) относятся лишь к щеткам в хорошем растворителе. Второй член уравнения (2.3) представляет собой вклад бинарного взаимодействия (отталкивания) сегментов. При ухудшении качества растворителя и переходу к осадителю бинарные взаимодействия звеньев приобретают характер притяжения, и вириальное разложение свободной энергии должно быть дополнено учетом тройных отталкивательных взаимодействий. В правой части формулы (2.3) появляются при этом три слагаемых, и, сохраняя лишь два главных, можно получить степенные характеристики щетки как в  $\theta$ -растворителе, так и в осадителе (см. подробнее работу [96]).

В ряде случаев более целесообразным, однако, является отказ от вириального разложения свободной энергии и использование ее полного



выражения в обычной форме среднеполевой теории Флори–Хаггинса.

$$\frac{F}{kT} = n_s \ln \Phi_s + \chi_{ps} n_s \Phi_p + \frac{3H^2}{2Na^2} \quad (2.7)$$

Выражение (2.7) записано для щетки в однокомпонентном растворителе,  $n_s$  – число молекул растворителя в щетке в расчете на одну полимерную цепь,  $\Phi_p$ ,  $\Phi_s$  – плотность полимерных звеньев и растворителя,  $\Phi_s = n_s/(N + n_s)$ ,  $\chi_{ps}$  – параметр Флори–Хаггинса взаимодействия полимер–растворитель. Для двухкомпонентного растворителя с компонентами А и В имеем

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B + \Phi_p (\chi_{pA} n_A + \chi_{pB} n_B) + \\ & + \chi_{AB} n_A \Phi_B + \frac{3H^2}{2Na^2} \end{aligned} \quad (2.8)$$

В уравнениях (2.7) и (2.8) вклад в свободную энергию от энтропии смешения и от взаимодействия звеньев полимера друг с другом и с растворителем равен свободной энергии раствора полимера при  $N \rightarrow \infty$  и при тех же концентрациях компонент. Лишь последнее слагаемое учитывает специфику щетки, связанную с растяжением в ней цепей. Выражения (2.7) и (2.8) написаны для модели однородной щетки.

Поскольку щетка находится в равновесии с внешним растворителем, ее характеристики могут быть найдены из условий равенства химических потенциалов растворителя внутри и вне щетки. Для случая однокомпонентного растворителя это полностью эквивалентно минимизации свободной энергии по высоте щетки [88]. Для многокомпонентного растворителя такой подход позволяет найти зависимость высоты щетки и содержания в ней различных компонент от состава и характеристик растворителя.

Хотя, как мы обсудим позже, модель ящика сильно огрубляет исследуемую систему, анализ ее поведения оказывается эвристически весьма полезным.

#### Метод скейлинга

В принципе, рассуждения, с помощью которых были получены оба результата (2.4) и (2.5), выглядят как обычные рассуждения в рамках теории среднего поля, поскольку они основаны на формуле (2.2). Это так и не так. В значительной своей части идеология получения простых степенных зависимостей связана с методом скейлинга. Теперь пришло время проанализировать ме-

тод, с помощью которого были получены эти результаты.

Скейлинг как метод вошел в полимерную физику с открытием аналогии полимер–магнетик [12], что позволило обогатить теоретическую физику полимеров идеями и методами теории критических явлений, к числу которых относится и концепция масштабной инвариантности, или скейлинга. Формулировка обоснования присуждения Нобелевской премии П. де Женну подчеркивает именно это обстоятельство. Премия присуждена “for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter in particular to liquid crystals and polymers”.

Согласно принципу масштабной инвариантности, можно ограничиться степенной зависимостью характеристик системы от ее параметров. Данные зависимости понимаются как асимптотики, что для полимеров означает предел  $N \rightarrow \infty$ . При этом систематически игнорируются величины типа числовых коэффициентов. Метод скейлинга был применен в работах [1, 2, 13] для разработки первых теорий полимерных щеток.

Аналогия полимер–магнетик учитывает флуктуации, вводит корреляционный радиус и тем самым выходит за рамки среднеполевого приближения. Но метод скейлинга повлиял и на запись ряда результатов, с виду полученных чисто среднеполевыми средствами. Ведь даже известный результат Флори для набухшего клубка в хорошем растворителе  $R \sim N^{3/5}$  сам Флори обычно так не записывал! Этот результат он записывал в виде алгебраического уравнения пятой степени по параметру набухания, что конечно эквивалентно современной форме записи по сути, но не по форме. В этом смысле формулы (2.4) и (2.5) чисто скейлинговые.

Покажем на первом из примеров раздела “Однородная плоская щетка”, каким образом в скейлинговом подходе возможен учет корреляций. Разобьем каждую полимерную цепь на последовательность участков (блобов) порядка радиуса корреляции в полуразбавленном растворе  $\xi \sim \Phi^{-3/4}$  [12]. Число мономеров в каждом блобе  $g$  оценивается по размерам набухшего клубка в хорошем растворителе:  $g \sim \xi^{5/3}$ . Поскольку свободная энергия пропорциональна числу блобов

$$\frac{F_{int}}{kT} \sim \frac{N}{g} \sim N \xi^{-5/3} \sim N \Phi^{5/4}.$$



Аналогичную замену надо произвести и с энергией растяжения  $F_{el} = H^2/R^2$ , где  $R \sim (N/g)^{1/2} \xi \sim N^{1/2} \Phi^{-1/8}$ . Тогда уравнение (2.2) принимает вид

$$\frac{F}{kT} \sim \frac{H^2}{Na^2} \Phi^{1/4} + N\Phi^{5/4} \quad (2.9)$$

Получившееся выражение отличается от формулы (2.3) только постоянным множителем  $\Phi^{1/4}$ . После минимизации этого уравнения для величин  $H$  и  $\Phi$  снова получаем формулы (2.4). Для свободной энергии получаем  $F \sim N\sigma^{5/6}$ .

Очень существенно, что для полимеров метод скейлинга использует подход Флори – разделение свободной энергии на отдельные составляющие по типу уравнения (2.2). Более того, радиус Флори для изолированной полимерной цепи в хорошем растворителе  $R \sim N^{3/5}$  используется как базовая величина для построения картины поведения полимерной цепи в разных условиях. Эта величина получена среднеполевым приближением. Поэтому степенные зависимости характеристик отдельных незаряженных цепей (исключая свободную энергию) при использовании процедуры скейлинга с учетом флуктуаций также приводят к среднеполевым значениям. Высота щетки – свойство отдельной цепи, поэтому среднеполевым подход дает результаты, справедливые и при выходе за его пределы (о соотношении двух этих методов см. также работу [14]).

Отметим в заключение, что хотя, как будет видно из последующих разделов, метод скейлинга дает весьма упрощенную картину, он приводит к правильным степенным зависимостям характеристик щетки. Метод оказался весьма полезным в качестве исходного приближения при анализе более сложных систем.

#### Обыкновенная плоская щетка

Сейчас ясно, что модель ящика не очень точно описывает плоскую щетку в растворителе. Так, в работе [15] была предложена более точная модель, где щетка дробилась на совокупность однородных участков, каждый из которых повторял модель ящика.

Были также проведены расчеты для щеток на решетке [16–18], в основе которых лежал вычислительный алгоритм, впервые предложенный (для другой полимерной системы) Scheutjens, Fleer [20] (более подробно этот алгоритм мы обсудим в следующем разделе).

Результаты работ [15–18], а также экспериментальные исследования показали, что щетка

устроена более сложным образом, чем предполагается в модели ящика. Именно: (i) свободные концы в щетке располагаются не только на внешней границе, а плавно распределены во всем объеме, т.е. степени растяжения разных цепей в щетке могут сильно различаться; (ii) щетка не является однородно растянутой: наибольшему растяжению подвергаются звенья вблизи поверхности прививки, тогда как звенья на внешней границе щетки совсем не растянуты; (iii) щетка в хорошем и в  $\theta$ -растворителе не является однородно плотной: наибольшая плотность достигается у поверхности прививки и постепенно спадает до нуля у внешней границы щетки.

Первые два вывода относятся как к щеткам, погруженным в растворитель, так и к сухим щеткам, лишенным растворителя. Отметим также, что два последних вывода очевидны также для неплоских щеток у выпуклых (сферической, цилиндрической) поверхностей, поскольку в такой геометрии площадь прививки на цепь растет при удалении от внутренней границы слоя к периферии.

В работе Семенова [21] был найден подход к построению более точной аналитической теории для гауссовой полимерной щетки без растворителя. Основное сделанное им предположение – свободные концы цепочек распределены по всей высоте щетки и могут быть описаны функцией распределения свободных концов  $g(x)$ . Пусть  $E(x, x') = dx/dn$  – локальное растяжение на высоте  $x$  цепи, свободный конец которой расположен на высоте  $x'$ , тогда применяя гауссово приближение к участку цепи длиной  $dx$ , находящемся на высоте  $x$  и содержащем  $dn$  звеньев, получаем следующее выражение для энергии растяжения одной цепочки, свободный конец которой расположен на высоте  $x'$ :

$$\Delta F_{el}(x') = \frac{3}{2a^2} \int_0^{x'} E(x, x') dx$$

А так как  $g(x)dx$  – доля цепей, концы которых находятся на высоте  $x$ , получаем окончательное выражение для энергии растяжения щетки

$$F_{el} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx \quad (2.10)$$

Несмотря на то, что в формуле (2.10) присутствуют две неизвестные функции  $E(x, x')$  и  $g(x)$ , решение задачи на поиск минимума свободной энергии может быть получено, поскольку имеют-

ся дополнительные условия, связанные с длиной цепочек и с плотностью прививки. За подробностями мы отсылаем к работе [21].

Две группы исследователей (Жулина, Прямыцын, Борисов [22, 18]; Milner, Witten, Cates [23, 24]) независимо друг от друга и практически одновременно предложили способ обобщения этой теории для полимерной щетки в произвольном растворителе. Для щетки в расплаве из двух слагаемых в формуле (2.2) присутствует только  $F_{el}$ , для щетки в растворе необходимо добавить слагаемое  $F_{int}$ . В то же время для  $F_{el}$  можно по-прежнему пользоваться формулой (2.10).

Для упрощения формул введем безразмерную координату  $z$  и безразмерную высоту щетки  $h$

$$z = \frac{x}{Na}, \quad h = \frac{H}{Na}, \quad (2.11)$$

где полностью вытянутой цепочке соответствует значение  $z = 1$ , и, кроме того, будем считать единицей длины размер звена, т.е.  $a = 1$ . Для перехода к размерным величинам надо заменить  $\sigma \rightarrow \sigma a^2$  и  $\Phi \rightarrow \Phi a^3$ .

Мы воспроизведем здесь только основные результаты, технические детали расчетов можно прочитать в указанных работах и в обзоре [3]. Выяснилось, что самосогласованное поле звеньев щетки  $\mu(z)$ , которое часто называют “химическим потенциалом звеньев щетки” (мы обсудим эту величину ниже), изменяется с расстоянием по параболическому закону

$$\mu(z) = \text{const} - \frac{3\pi^2}{8} z^2, \quad (2.12)$$

а профиль плотности щетки  $\Phi(z)$  и распределение свободных концов  $g(z)$  в хорошем растворителе и при не слишком больших плотностях прививки имеют вид

$$\Phi(z) = \frac{3\pi^2}{8} (h^2 - z^2) \quad (2.13)$$

$$g(z) = \frac{3}{h^3} z \sqrt{h^2 - z^2} \quad (2.14)$$

Наконец, высота щетки определяется из нормировки  $\int_0^h \Phi(z) dz = \sigma$ , откуда

$$h = \left( \frac{4\sigma}{\pi^2} \right)^{1/3} \quad (2.15)$$

В результате этих работ окончательно сформировалось очень важное понятие о так называемой обыкновенной набухшей щетке (conventional

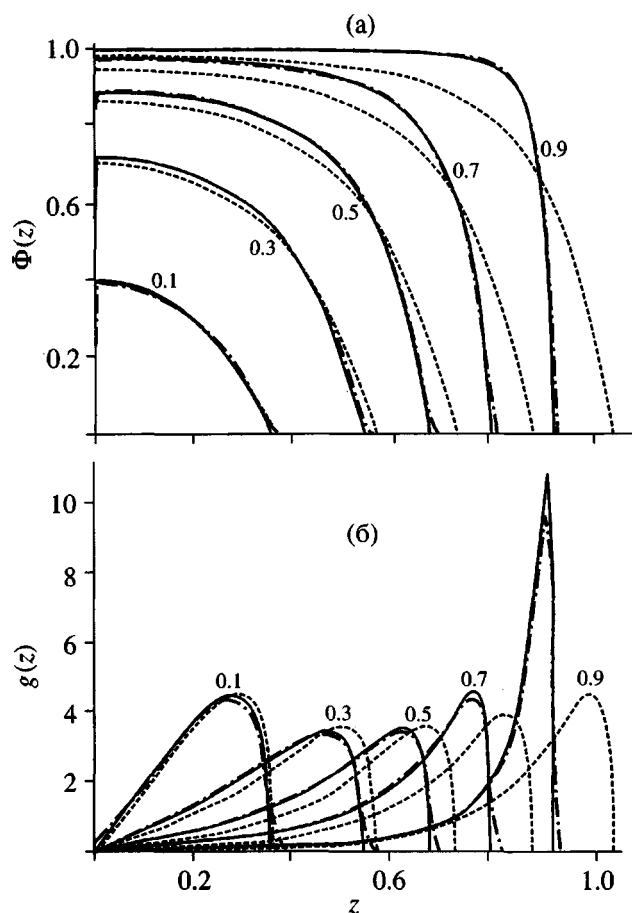


Рис. 3. Профили плотности (а) и распределения свободных концов цепей (б) в плоских полимерных щетках при разных плотностях прививки  $\sigma$  (цифры у кривых), вычисленные разными методами. Сплошные линии – данные для модели не-гауссовой щетки на ОЦК (ВСС) решетке [26], штриховые – данные для гауссовой модели щетки, вычисленные точным интегрированием; штрихпунктирные – данные для  $N = 100$ , вычисленные методом Схойтенса–Флира для ОЦК-решетки (см. раздел “Метод Схойтенса–Флира”).

swollen brush), т.е. щетке в хорошем растворителе, описываемой набором уравнений (2.12)–(2.15). Очень часто, имея ввиду уравнения (2.12) и (2.13), такие щетки называют параболическими.

Следует подчеркнуть, что формула (2.12) является в масштабах  $\sim N$  для гауссовых цепочек точной, а формулы (2.13)–(2.15) приближенными для не слишком больших плотностей прививки. Более точные формулы содержат так называемые интегралы Дайсона, но приводить их в явном виде не имеет смысла, поскольку при больших  $\sigma$  цепи растянуты столь сильно, что гауссово приближение, предполагающее что цепи в щетке

бесконечно растяжимы, становится неприменимым. Как видно, например из рис. 3, при больших  $\sigma$ , решение оказывается в области  $z > 1$ , т.е.  $x > Na$ , что лишено смысла.

Формулы (2.13)–(2.15) относятся к случаю щетки в хорошем растворителе. В  $\theta$ -растворителе профиль плотности несколько сглаживается, а распределение свободных концов становится более узким. В плоской “сухой” щетке (коллапсированная щетка в сильном осадителе при не слишком малой плотности прививки; щетка, сжатая непроницаемой плоскостью или встречной щеткой; щетки в ламелярной суперструктуре блок-сополимера) плотность постоянна по всей высоте щетки, тем не менее свободные концы по-прежнему распределены по всей высоте (хотя здесь распределение существенно уже, чем в случае щетки в хорошем растворителе [96]).

Эту закономерность можно понять из достаточно простых соображений [25, 26]. Вернемся к формуле (2.12). Видно, что химический потенциал звеньев щетки  $\mu(x) \neq \text{const}$ , а убывает с расстоянием, хотя, казалось бы, что в состоянии равновесия химический потенциал должен быть постоянным! В действительности величина  $\mu(z)$  представляет собой химический потенциал звеньев при заданном распределении плотности, которое в свою очередь определяется влиянием молекулярного самосогласованного поля  $\mu(z)$  и представляет собой потенциал поля, действующего на звенья цепей, привитых к поверхности. Максимальное поле – у поверхности прививки, оно убывает по мере удаления от поверхности.

Итак, цепи в щетке растянуты. А так как эффективной силой, растягивающей цепи в щетке, является градиент химического потенциала звеньев щетки  $d\mu/dx$ , то чтобы обеспечить растяжение цепей, потенциал  $\mu(x)$  должен быть убывающей функцией расстояния. Известно также, что в термодинамически стабильных системах химический потенциал как функция плотности  $\mu(\Phi)$  является возрастающей функцией плотности. Чтобы совместить это утверждение с предыдущим, необходимо, чтобы плотность звеньев в щетке была бы убывающей функцией расстояния, что соответствует формуле (2.13) и рис. 3а.

Максимально растянуты участки цепей у поверхности прививки, а вблизи свободного конца выбранной цепочки они практически не растянуты. Но тогда плотность отдельно взятой цепочки должна быть минимальна у поверхности прививки и максимальна около свободного конца цепочки. Как это совместить с тем, что плотность щетки в хорошем и  $\theta$ -растворителях убывает с расстоянием

и постоянная в “сухих” щетках? Только утверждением, что свободные концы цепочек в щетке распределены по всей высоте и, в частности, что цепочек, достигающих внешней границы щетки, очень немного. Это утверждение соответствует рис. 3б и формуле (2.14).

Следует отметить, что приведенные выше рассуждения носят достаточно общий характер и применимы, возможно с небольшими модификациями, к щеткам в любых внешних условиях (разные растворители и т.п.), в любой геометрии (не обязательно плоской), подчиняющихся любой статистике (не обязательно гауссовой) и т.д.

В последнее время было предпринято несколько попыток отказаться от гауссового приближения и построить решение для щеток с сильно вытянутыми (негауссовыми) цепями. В основном это были попытки построения приближенной формулы свободной энергии для больших плотностей прививки [27]. К сожалению, формула (2.2) становится здесь исключительно сложной для анализа. В работе [25] был предложен другой подход, основанный на модели нелинейной пружины в неоднородном растягивающем поле, в нашем случае  $\mu$ . Для щетки в хорошем растворителе, составленной из свободносочлененных цепочек, свободной блуждающих на объемно центрированной кубической (ОЦК) решетке, система уравнений для нелинейной пружины может быть решена точно [26]. Химический потенциал и профиль плотности в этой модели имеют следующий вид (обозначения см. в уравнении (2.11))

$$\mu(z) = \text{const} + 3 \ln \cos \frac{\pi z}{2} \quad (2.16)$$

$$\Phi(z) = 1 - \frac{\cos^3 \frac{\pi h}{2}}{\cos^3 \frac{\pi z}{2}} \quad (2.17)$$

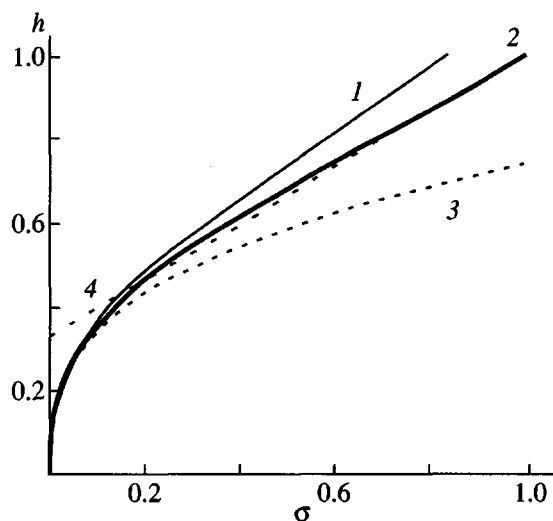
Безразмерная высота щетки  $h$  определяется из следующего уравнения, где  $h' = \pi h/2$ :

$$\pi\sigma = 2h' - \cosh h' \sinh h' - \cos^3 h' \operatorname{arth}(\sinh h'),$$

$$\left( \operatorname{arth} x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \right) \quad (2.18)$$

При малых  $h$  получаем  $\pi\sigma = 2h'^3$ , т.е. формулу (2.15). При больших  $h \rightarrow 1$  можно вычислить другую асимптотику

$$h = \frac{1+2\sigma}{3} \quad (2.19)$$

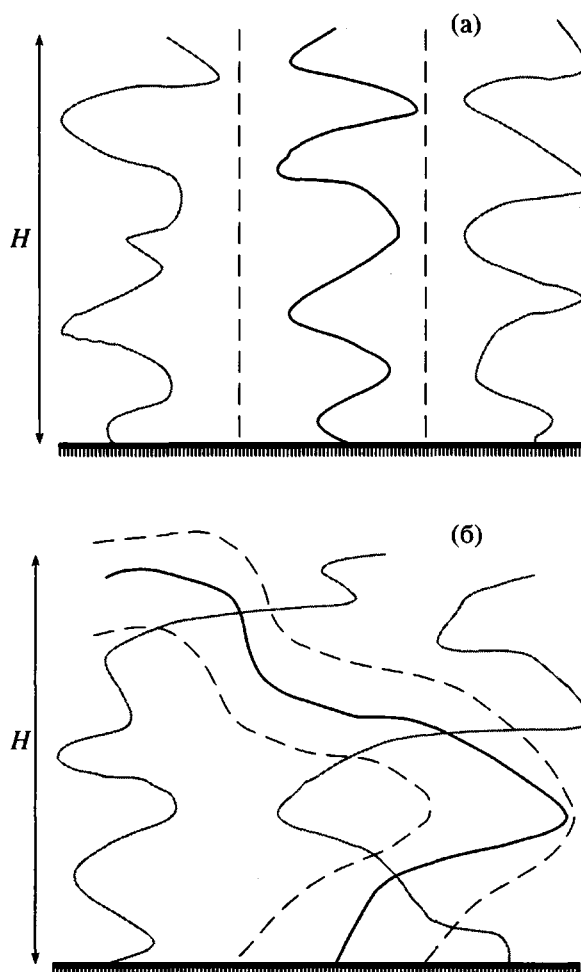


**Рис. 4.** Зависимость высоты плоской щетки от плотности прививки: 1 – модель гауссовой щетки; 2 – модель негауссовой щетки на ОЦК-решетке, формула (2.18); 3 – асимптотика (2.15) для низких плотностей прививки; 4 – асимптотика (2.19) для высоких плотностей прививки.

На рис. 3 приведены графики  $\Phi(z)$  и  $g(z)$  для негауссовых щеток на ОЦК-решетке, а на рис. 4 показаны как кривая (2.18), так и обе асимптотики (2.15) и (2.19). Видно, что эти две простые зависимости практически полностью покрывают весь диапазон плотностей прививок.

Из данных на рисунках ясно, что гауссово приближение работает очень хорошо для  $\sigma < 0.3$ , что более чем достаточно для практического использования. Отметим, что в этом интервале поперечные размеры цепей практически не зависят от степени вытяжки.

Теперь рассмотрим, чем отличается поведение сравнительно коротких цепочек от аналитических решений, полученных в предположении  $N \rightarrow \infty$ . На рис. 3 показаны кривые профилей плотности и распределения свободных концов для сравнительно коротких цепочек с  $N = 100$ , вычисленные методом Схойтенса–Флира (см. ниже) для ОЦК-решетки. (При  $N \rightarrow \infty$  эти кривые переходят в аналитическое решение для ОЦК-решетки [26].) Как хорошо видно из рис. 3а, плоскость прививки обладает отталкивающими свойствами, что связано с уменьшением числа шагов в направлении плоскости прививки. Кроме того, появляется небольшой хвостик у внешней границы щетки. С ростом  $N$  эти эффекты, разыгрывающиеся на не зависящем от  $N$  расстоянии, перестают быть заметными (подробнее см. работу [19]).



**Рис. 5.** Неверная (а) модель щетки с неперекрывающимися цепями и правильная (б) модель щетки с сильно запутанными цепями.

Обратимся теперь к поперечным размерам цепей в щетках. Для плоских щеток это соответствует среднему расстоянию между точкой прививки и проекцией конца цепи на поверхность прививки.

Часто щетку представляют как систему неперекрывающихся цепей, полагая, что каждая цепь, например в плоской щетке, располагается в собственном цилиндре с основанием, равным удельной площади прививки (рис. 5а), но это не так (рис. 5б). Как показывают простейшие оценки, поперечные размеры цепей порядка  $\sqrt{N}$ , и пока степень вытяжки цепей по высоте не слишком велика, т.е. цепочки щетки можно считать гауссовыми, поперечные размеры такие же, как для цепей в полуразбавленном растворе. Особенностью плоских и выпуклых морфологий щеток является то, что степень перекрывания цепей уменьшается

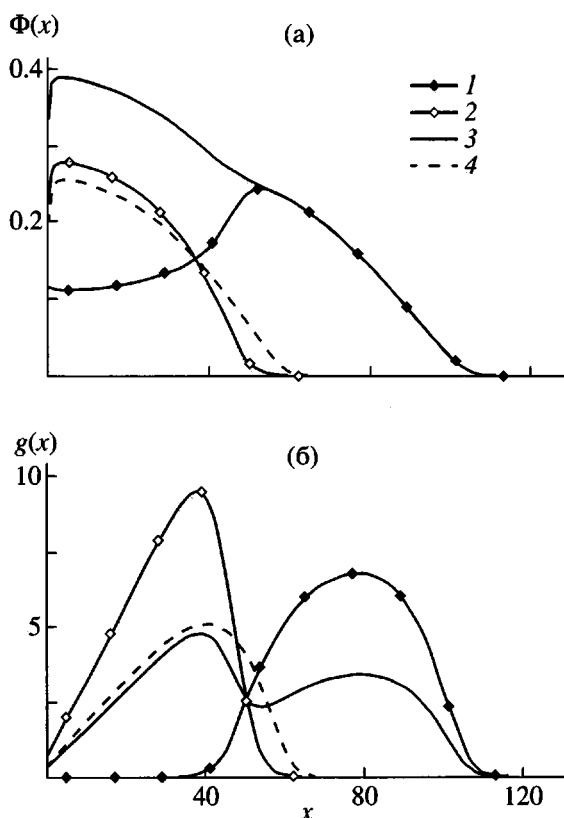


Рис. 6. Профили плотности (а) и функции распределения свободных концов (б) плоской щетки, содержащей цепи разной длины. 1 – длинная субщетка с  $\sigma_1 = 0.05$  и  $N_1 = 400$ ; 2 – короткая субщетка с  $\sigma_2 = 0.05$  и  $N_2 = 200$ ; 3 – вся щетка; 4 – сравнительные данные для монодисперсной щетки при тех же параметрах, что и у короткой субщетки.

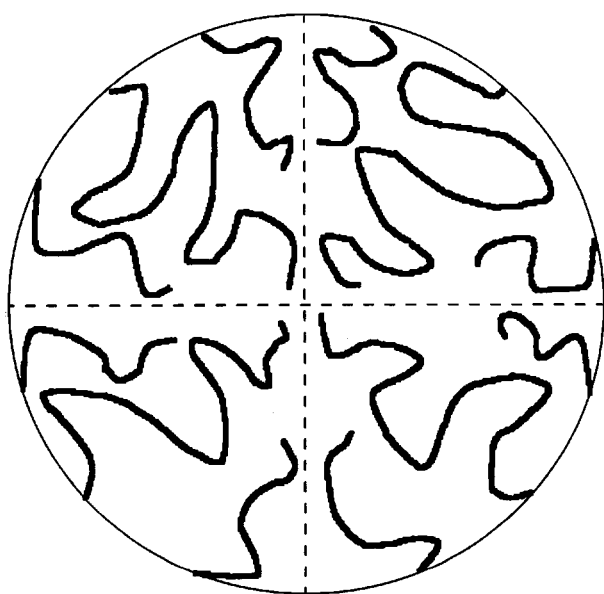


Рис. 7. Иллюстрация выгоды полидисперсности для вогнутых морфологий щетки.

по высоте щетки, так что существуют участки цепей вблизи внешней границы щетки, которые совсем не перекрыты.

Остановимся еще на некоторых свойствах полимерных щеток. До сих пор мы обсуждали свойства щеток, составленных из цепей одной степени полимеризации. Интересно, что щетки из полидисперсных цепей оказываются термодинамически более выгодны, чем щетки из монодисперсных цепей. При этом функция распределения свободных концов уширяется, причем ближе к поверхности прививки лежат концы более коротких цепей, более длинные цепи оказываются на периферии [28–31]. Если щетка состоит из смеси длинных и коротких цепей, то функция распределения свободных концов оказывается бимодальной (рис. 6). Концы коротких цепей, занимая некоторую область по высоте щетки, вытесняют концы длинных цепей в сторону внешней границы щетки. Совмещение длинных и коротких цепей в щетках оказывается особенно выгодным термодинамически в случае неплоских вогнутых морфологий, когда средний объем на цепь уменьшается при удалении от плоскости прививки (рис. 7). Эти свойства щеток оказываются весьма важными для образования супермолекулярных структур в смесях диблок-сополимеров, отличающихся лишь ММ блоков [32–35].

Отметим также свойства щеток, связанные с их деформацией и деформацией матрицы. В случае совместного сжатия двух одинаковых встречных щеток они способны проникать друг в друга лишь периферийными слоями, толщина которых  $\xi$  определяется как  $\xi \sim N^{1/3}$  [36, 37]. Основная часть щеток, исключая эти периферийные слои, остается непокрытой. Если речь идет о щетках в растворителе, то при их сдавливании происходит вытеснение растворителя. Неперекрываемость основной части щеток связана с вытяжкой их цепей. Уменьшение вытяжки при сдавливании термодинамически более выгодно, чем взаимопроникновение цепей. Что касается периферийных слоев, то из-за распределения свободных концов по всей толщине слоя концевые участки малого числа цепей, дошедших до периферии, оказываются невытянутыми, и благодаря этому взаимопроникновение периферийных слоев оказывается возможным.

Привитые цепи в щетке оказывают влияние на матрицу, к которой привиты. Они стремятся растянуть матрицу, уменьшая плотность прививки, а также изогнуть ее, чтобы щетка оказалась привитой к выпуклой поверхности, что привело

бы к увеличению среднего расстояния между цепями вдоль высоты щетки.

Интересно, что тенденция к искривлению матрицы имеет место и в том случае, когда система исходно симметрична: одинаковые плоские щетки располагаются по обе стороны плоской матрицы [38]. Оказывается, что системе термодинамически выгодно приобрести небольшую кривизну сферического типа, если цепи могут переходить с внутренней поверхности на наружную. Свободная энергия при таком изгибе с перераспределением цепей изменяется на величину

$$\Delta F = KF_0 \left( \frac{H}{R} \right)^2, \quad (2.20)$$

где  $H \sim F_0$  – исходная высота каждой щетки и свободная энергия на цепь,  $R$  – радиус кривизны,  $R \gg H$ , а  $K$  – численный коэффициент, для случая щетки в хорошем растворителе  $K \approx -0.15$ . Иными словами, имеется возможность таких изгибов, которые снижают свободную энергию. Отметим, что данная оценка сделана в приближении среднего поля, и что это приближение приводит к завышению рассчитанной свободной энергии.

#### Метод Схойтенса–Флира

Алгоритм численного самосогласования уравнений среднего поля был впервые предложен Scheutjens и Fleer [20] для исследования адсорбции полимерных цепей на поверхности. Метод Схойтенса–Флира успешно применялся при исследовании структуры и термодинамических свойств самых разнообразных систем [5]. Для изучения щеток этот алгоритм был впервые применен в работах [16–19]. Данный метод основан на следующих упрощениях.

Набор возможных положений звеньев цепочки ограничивается узлами пространственной решетки (не обязательно правильной), например простой кубической (ПК). Поверхность прививки заменяется набором узлов, принадлежащих заданной поверхности; так, на ПК-решетке за плоскость прививки можно принять набор целочисленных координат  $y, z$  в плоскости  $x = 0$ .

Если поперечный размер полимерных цепей значительно превосходит расстояние между ними, то плотность распределения звеньев на плоскостях, параллельных плоскости прививки, предполагается постоянной, т.е. плотность распределения звеньев полимера (а с ней и все остальные характеристики щетки) есть функция, зависящая только от одной координаты  $x$ , отсчитываемой в перпендикулярном к плоскости прививки направ-

лении. Тем самым задача становится одномерной. (Это положение без труда распространяется на случай более сложных поверхностей прививки, например цилиндра или сферы.)

Ансамбль цепочек заменяется одной цепочкой со среднестатистическим распределением плотности в ней. Все прочие цепочки служат как бы фоном, влияющим на выделенную цепочку, и это влияние может быть представлено как некий (фиктивный) потенциал. Плотность  $\Phi(x)$  и потенциал  $U(x)$  и являются теми неизвестными функциями, которые подлежат самосогласованию.

Процедура самосогласования состоит в том, чтобы связать друг с другом обе функции  $\Phi(x)$  и  $U(x)$ , т.е. по известной одной функции уметь вычислять другую. Далее, задавшись произвольным начальным распределением  $U_0 = U_0(x)$ , мы, предварительно вычислив  $\Phi(x)$ , находим  $U_1$ , затем  $U_2$ ,  $U_3$  и т.д., пока данный итерационный процесс не остановится.

Когда искомый профиль плотности звеньев  $\Phi(x)$  получен, можно вычислить средневзвешенное значение  $\langle f \rangle$  произвольной функции  $f(x)$

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_x f(x)\Phi(x)}{\sum_x \Phi(x)}, \quad (2.21)$$

и, в частности, средневзвешенное значение  $\langle \Phi \rangle$  самой функции распределения звеньев в щетке

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\sum_x \Phi^2(x)}{\sum_x \Phi(x)} \quad (2.22)$$

Подчеркнем, что изложенный метод вовсе не метод компьютерной симуляции, а метод точного численного решения решеточного (дискретного) варианта уравнений теории самосогласованного среднего поля. Существует также большое число исследований полимерных щеток методами компьютерного моделирования. Эти работы почти не рассматриваются в данном обзоре. Как уже говорилось во введении, мы также не будем рассматривать динамику поведения полимерных щеток.

Метод Схойтенса–Флира многократно модернизировался для самых разных применений [5].

### 3. РЕГУЛЯРНЫЕ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Звездообразные и регулярные гребнеобразные молекулы можно рассматривать как химически образованные щетки у выпуклых поверхностей – сферы и цилиндра. Для вывода формул зависимости размеров таких макромолекул от параметров (степени полимеризации, числа ветвей в звезде, плотности прививки и длины гребней) фактически достаточно хорошо известного подхода Флори [11], введенного им для линейных цепей и изложенного в разделе “Однородная плоская щетка”. Поэтому казалось бы, что поставленные задачи могли быть решены по крайней мере в 60–70-х годах.

Тем не менее, две первые корректные работы по конформационным характеристикам регулярной звезды [40, 14] появились практически одновременно и полностью независимо лишь в 80-е годы, причем их авторы базировались либо на концепции блобов, либо на концепции полимерной щетки, в свою очередь базирующейся на концепции блобов.

В этот же период появились и первые работы по гребнеобразным полимерам, однако полного решения для этой системы не получено до сих пор.

#### *Звездообразные полимеры*

Остановимся вначале на звездах (star). Если считать звезду полимерной щеткой сферического типа, то для получения корректного результата необходимо рассмотреть растяжение каждой из ветвей. Между тем в ранних работах (см., например, работу [41]) рассматривалось растяжение цепи как целого, как для случая линейной цепи. Любопытно, что формулу Флори для набухшей цепи ошибочно использовали и в целом ряде работ по переходу клубок–глобула (когда цепь не растягивается, а сжимается), см. обсуждение в работе [39]. По-видимому, более чем высокий научный авторитет Флори приводил в этих случаях к некорректному использованию его результатов.

Регулярные звезды из  $N$  сегментов с большим числом  $f$  одинаковых ветвей по  $N = N/f$  сегментов представляют собой сферически симметричное образование, центр тяжести которого лежит в центре звезды. Все лучи растянуты в радиальном

направлении. Свободная энергия звезды в хорошем и в  $\theta$ -растворителях соответственно равна

$$F_+ = f \frac{R^2}{N/f} + \frac{N^2 \tau}{R^3} \quad (3.1)$$

$$F_\theta = f \frac{R^2}{N/f} + \frac{N^3}{R^6},$$

где  $\tau$  – мера качества растворителя (2.1) и где в обоих случаях использованы среднеполевые выражения, аналогичные выражениям раздела “Однородная плоская щетка”. Рассматриваются только асимптотические скейлинговые результаты. В результате минимизации получаем

$$R_+^2 = N^{6/5} \tau^{2/5} f^{-4/5} \quad (3.2)$$

$$R_\theta^2 = N f^{-1/2}$$

Видно, что при большом числе ветвей  $f$  квадрат радиуса инерции звезды из полного числа звеньев  $N$  в  $f^{4/5}$  или в  $f^{1/2}$  раза меньше, чем радиус инерции такой же линейной цепи.

Выражения (3.1) написаны в грубом приближении, в котором не учитывается радиальный спад плотности в звезде. Покажем, что такой учет можно провести на основе скейлинговых результатов, полученных для плоской щетки (уравнение (2.4)). Как было показано, плотность звеньев  $\Phi$  в рассматриваемом приближении определяется плотностью прививки  $\sigma$ . В хорошем растворителе  $\Phi \sim \sigma^{2/3}$ .

В сферически симметричной системе площадь поверхности, приходящейся на каждую ветвь, растет как  $r^2/f$ , где  $r$  – расстояние от центра звезды. Полный размер звезды  $R$  может быть определен из очевидного условия нормировки

$$\int_0^R \Phi(r) r^2 dr = N,$$

отсюда  $R^{5/3} f^{2/3} \sim N$  и  $R \sim N^{3/5} f^{-2/5} \sim N^{3/5} f^{1/5}$ , что подтверждает уравнение (3.2). В то же время такой анализ дает больше информации. Так, зависимости  $\sigma(r)$  и  $\Phi(r)$  позволяют оценить длину концевых участков ветвей, которые перестают перекрываться, т.е. представляют собой не ветви щетки, а грибы. Оценка [14] показывает, что доля неперекрывающихся звеньев в каждой ветви зависит от общего числа ветвей как  $f^{-1/2}$  для хорошего и для  $\theta$ -растворителя. Это означает, что внешний нерастянутый слой при  $f \geq 10$  можно считать пренебрежимо тонким и описывать звезду асимптотической зависимостью (3.2).



Рассматривая плоскую полимерную щетку, мы отмечали, что среднеполевая и скейлинговая оценки свободной энергии  $F$  отличаются, однако это отличие не затрагивает зависимость  $F$  от  $N$ . Для звезды указанные различия оказываются более существенными.

Действительно, свободная энергия звезды может быть определена как

$$F \sim \int_0^R \Phi^\alpha(r) r^2 dr,$$

где для хорошего растворителя  $\alpha = 2$  и  $9/4$  в приближении среднего поля и с учетом корреляции плотности. Учитывая, что  $\Phi(r) \sim \sigma^{2/3} \sim r^{-4/3}$  и  $R \sim N^{3/5} f^{1/5}$ , получаем

$$F \sim \begin{cases} f^{7/5} N^{1/5} \\ f^{3/2} \ln N \end{cases}$$

при  $\alpha = 2$  и  $9/4$  соответственно.

Видно, что учет корреляций плотности делает свободную энергию звезды практически не зависящей от длины ветвей  $N$ , существенным является лишь число ветвей. Это в свою очередь определяет практическую независимость от  $N$  энергии перекрывания двух звезд, поскольку при предельном перекрывании систему можно рассматривать как одну звезду с удвоенным числом ветвей.

При малых  $f$  в  $\theta$ -растворителе звезда, как и линейная цепь, обладает характеристиками невозмущенной гауссовой цепи. Для регулярной звезды из  $f$  ветвей выражение для размеров было получено еще в 1949 г. [42]

$$R^2 = N a^2 \left( \frac{1}{2f} - \frac{1}{3f^2} \right)$$

Здесь первое слагаемое в скобках отвечает радиусу инерции относительно точки ветвления, а второе, которым мы пренебрегли выше при больших  $f$ , – среднее расстояние центра инерции звезды от точки ветвления. Анализ показывает, что это выражение справедливо для звезд с  $f \leq 5-6$  в  $\theta$ -условиях, поскольку в данном случае ветви практически не перекрываются, т.е. единая щетка не образуется.

#### Гребнеобразные полимеры

Перейдем теперь к гребням (comb, bottle-brush). Гraft-полимер может трактоваться как выпуклая щетка на выпуклой цилиндрической поверхности. Для цепей из  $N$  сегментов, привитых

к жесткому цилиндру, их длина в случае атермического растворителя представляется как

$$H \sim N^{3/4} h^{-1/4}$$

( $h$  – расстояние по оси цилиндра между точками прививки цепей) и предполагается, что диаметр цилиндра и  $h$  малы сравнительно с размерами боковых цепей.

Особенностью graft-полимера, в котором число звеньев  $m$  основной цепи между точками прививки не слишком мало, является то, что сама поверхность прививки (остов цепи) обладает упругостью, т.е. способна растягиваться благодаря взаимному отталкиванию привитых боковых цепей. Пусть длина боковых цепей  $N$  много больше числа  $m$  звеньев основной цепи между точками прививки. Учитывая, что основную роль в определении конформации цепи на расстоянии порядка  $H$  играют взаимодействия боковых цепей, что на таких расстояниях сохраняется цилиндрическая симметрия системы, и учитывая гибкость участков остова между точками прививки, получаем в условиях атермического растворителя, что линейное расстояние между точками прививки [43]

$$h \sim m^{3/5} \left( \frac{N}{m} \right)^{3/25},$$

вместо  $m^{3/5}$  для участка цепи из  $m$  звеньев в отсутствие длинных боковых групп и

$$H \sim N^{3/5} \left( \frac{N}{m} \right)^{3/25} \sim N^{0.72} m^{-0.12} \quad (3.3)$$

Симметричный участок цепи с длиной  $H$ , равной его толщине (суперглоб), можно уподобить звезде из  $f = H/h$  ветвей, где

$$f = \frac{H}{h} = \left( \frac{N}{m} \right)^{3/5}$$

Тогда формула (3.3) оказывается подобной формуле (3.2) для звезды

$$H = R = N^{3/5} f^{1/5},$$

где  $N$  – длина луча.

На этом задача структуры гребня на масштабах порядка  $H$  решена. Очевидно, что учет качества растворителя, переход к  $\theta$ -растворителю не приводят к принципиальным трудностям.

Принципиальные затруднения вызывает, однако, оценка гибкости гребня как целого, т.е. определение длины жесткого участка и размеров цепи как целого. Как ни удивительно – эта задача не нашла полного решения до сих пор.

В упомянутой работе [43] предполагалось, что гребнеобразную цепь можно представить как линейную последовательность свободно сочлененных непроницаемых суперблобов. Иными словами, персистентная длина цепи  $l$  имеет порядок ее толщины  $H$ :  $l \sim H$ , а вся цепь представляется набухшим клубком. Если полное число звеньев в макромолекуле  $N = n(1 + N/m) = nN/m$  ( $n$  – число звеньев в основной цепи, а число звеньев в суперблобе равно  $fm(1 + N/m) = fN$ ), то число суперблобов в цепи  $N/Nf$  и размер цепи

$$R \sim \left(\frac{N}{Nf}\right)^{3/5} H \sim N^{3/5} \left(\frac{m}{N}\right)^{3/25}$$

Заметим, что исходная посылка о свободном сочленении суперблобов основана на кажущемся очевидным предположении, что длина  $l$  жесткого участка “толстой” цепи (толщина больше длины жесткого участка свободного остова) совпадает с толщиной цепи, т.е. пропорциональна  $H$ ,  $l \sim H$ .

В более поздней работе [44] был сделан вывод о существенно большей жесткости гребней. Автор рассмотрел слабый изгиб толстой bottle-brush в тороидальную структуру, рассчитал изменение свободной энергии по формуле, аналогичной (2.20), и получил, используя приближение среднего поля, что коэффициент  $K > 0$ . Это может означать невыгодность слабых изгибов, т.е. большую персистентную длину,  $l \sim H^\alpha$ , где  $\alpha > 2$ .

Таким образом, по этой оценке персистентная длина bottle-brush должна быть много больше эффективной толщины цепи.

Две столь резко различных теоретических оценки инициировали большое количество работ по моделированию графт-полимеров и изучению их размеров и жесткости [46–48]. Все полученные данные подтверждают результаты работы [43].

Нам представляется, что вывод работы [44] может быть ошибочным. Вернемся к цитированному выше данным по изгибанию плоской двойной щетки [38], где было показано, что при возможности перераспределения цепей можно найти термодинамически выгодный способ изгиба (сферический изгиб, т.е. изгиб с двумя радиусами кривизны). Коэффициент  $K$  в уравнении (2.20) в этом случае оказывается отрицательным. В то же время изгиб цилиндрического типа термодинамически невыгоден,  $K > 0$ . Не исключено, что способ изгиба bottle-brush, рассмотренный в работе [44], не является единственно возможным и существует возможность термодинамически выгодного слабого изгиба, так что невыгодность изгибания

проявляется лишь при радиусе кривизны порядка толщины щетки, что и приводит к  $l \sim H$ .

Более того, оценка свободной энергии изгиба по формуле (2.20) проведена в приближении среднего поля. Как обсуждалось, выше симметричные участки цепи bottle-brush (суперблобы) могут трактоваться как звезды, а свободная энергия перекрывания звезд практически не зависит от длины их ветвей. С учетом этого обстоятельства можно ожидать, что должна иметь место зависимость  $l \sim H$ , где  $H$  – толщина щетки.

Интересно, что аналогичная проблема жесткости эффективно толстой цепи возникает в случае полиэлектролитных цепей. В данном случае эффективная толщина определяется радиусом экранировки электростатических взаимодействий, т.е. радиусом Дебая–Хюккеля  $r_D$  и в литературе имеются как теоретические работы, согласно которым персистентная длина имеет порядок эффективной толщины  $l \sim r_D$  [49], так и работы, согласно которым  $l \sim r_D^2$  [50]. Моделирование и эксперимент приводят в основном к оценке  $l \sim r_D$  (см. главу 4).

#### 4. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЩЕТКИ

Первые 10 лет изучения полимерных щеток были посвящены изучению незаряженных систем и лишь позднее в рассмотрение были включены системы, содержащие заряженные группы – полиэлектролитные щетки [51–61].

Разнообразие взаимодействий в таких щетках (стерические взаимодействия сегментов полимерных цепей, кулоновские взаимодействия между заряженными группами цепей и нейтрализующими систему низкомолекулярными ионами, энтропийная упругость цепей) обогатило общую картину структуры и термодинамики щеток, расширило набор различных режимов их поведения, увеличило возможности варьирования внешних параметров. Для незаряженных цепей этими параметрами были плотность прививки цепей, их длина, жесткость, качество растворителя, в который помещена щетка, состав многокомпонентного растворителя; для заряженных щеток к ним добавились степень ионизации цепей, pH раствора и его ионная сила, валентность низкомолекулярных ионов.

Можно выделить два типа полиэлектролитных щеток. В щетках первого типа число и распределение зарядов фиксировано и не меняется при изменении внешних условий. Во втором случае степень ионизации является функцией внешних условий и может меняться при их вариации.

Привитые цепи в щетках первого типа – статистические сополимеры, в которых определенная доля звеньев является сильным электролитом (например, включает сульфогруппы), а другая часть звеньев не способна к ионизации. Эти щетки можно назвать “ионизованными” или “замороженными” (с замороженным зарядом). Во втором случае элементами щетки являются цепи слабых полиэлектролитов (например, полиакриловой кислоты), все звенья которых в равной степени способны к ионизации. Эти щетки можно назвать “ионизуемыми” или “равновесными” (с равновесным зарядом). Следуя работе [62], мы будем говорить о данных системах, как о системах с “закаленными” и “отожженными” (quenched and annealed) зарядами соответственно.

Более ранние теоретические исследования полиэлектролитных щеток были посвящены “закаленным” системам, позднее выполнены работы по “отожженным” системам [58–61].

Для вывода ряда закономерностей поведения полиэлектролитных щеток начнем с анализа модели однородной щетки.

#### Модель ящика

Для полиэлектролитных щеток необходимо учитывать, что в системе, помимо связанных зарядов, находящихся на ионизированных группах полимерной цепи, обязательно должны присутствовать свободные заряды, делающие систему щетка + растворитель электронейтральной. Распределение свободных и связанных зарядов взаимозависимы. Заряженная щетка обеспечивает повышенную концентрацию ионов внутри щетки и вблизи нее. Для установления этой связи, как уже говорилось выше, нужно, минимизируя свободную энергию, решать одновременно уравнение Пуассона.

Однако для скейлинговых оценок в рамках простой модели ящика можно воспользоваться хорошо известными результатами для аналогичных систем и выделить различные режимы поведения в зависимости от соотношения основных масштабов, представленных в системе.

Характерным масштабом для раствора электролитов является радиус экранирования электростатических взаимодействий, т.е. радиус Дебая–Хюккеля

$$r_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi l_B I}},$$

где  $l_B = e^2/\epsilon kT$  – Бьермовская (Bjerrum) длина, а ионная сила растворителя  $I$  определяется моль-

ными концентрациями  $c_i$  и валентностями  $z_i$  ионов в растворе

$$I = \sum \frac{1}{2} c_i z_i^2$$

Для водного раствора  $l_B \approx 8 \text{ \AA}$ ,  $r_D \approx 3/\sqrt{I} \text{ \AA}$ . В грубом приближении можно считать, что электростатические взаимодействия проявляются лишь на расстояниях меньше  $r_D$ .

В случае заряженной плоскости имеется еще один масштаб – радиус экранирования заряда плоскости

$$\lambda = \frac{1}{\rho l_B},$$

где  $\rho$  – число зарядов на единицу поверхности. В наивной картине система из заряженной поверхности и заряженного слоя противоионов высотой  $\lambda$  электронейтральна, т.е. число противоионов в слое задается поверхностным зарядом. Концентрация заряженных противоионов в слое связана с его толщиной, которая равна дебай-хюккелевскому радиусу экранирования в слое при этой концентрации. Очевидно, что  $\lambda < r_D$ , где  $r_D$  определено для раствора.

Наконец, для полимерной щетки имеются еще два масштаба: толщина щетки  $H$  и расстояние между привитыми цепями  $\sigma^{-1/2}$ . Соотношение между масштабами определяет различные режимы поведения полиэлектролитной щетки.

На рис. 8 представлены типичные скейлинговые диаграммы состояний плоской полиэлектролитной щетки с закаленным зарядом, помещенной в бессолевого раствор (рис. 8а) и раствор с низкой и высокой концентрацией соли (рис. 8б, 8в). Диаграмма построена в двойном логарифмическом масштабе, поскольку скейлинговые оценки дают лишь степенные зависимости. Различные области (асимптотики) на диаграмме отвечают разным режимам поведения щетки, границы между областями – линии кроссовера режимов [53, 57].

Диаграмма построена путем минимизации свободной энергии щетки, представленной в виде

$$F = F_{el} + F_{int} + F_{e.s.},$$

т.е. в уравнение (2.2) добавляется третье слагаемое  $F_{e.s.}$  – энергия электростатических взаимодействий. Условие минимизации  $F$  можно переписать также следующим образом:

$$\frac{\partial F}{\partial H} = f_{el} + f_{int} + f_{e.s.} = 0,$$

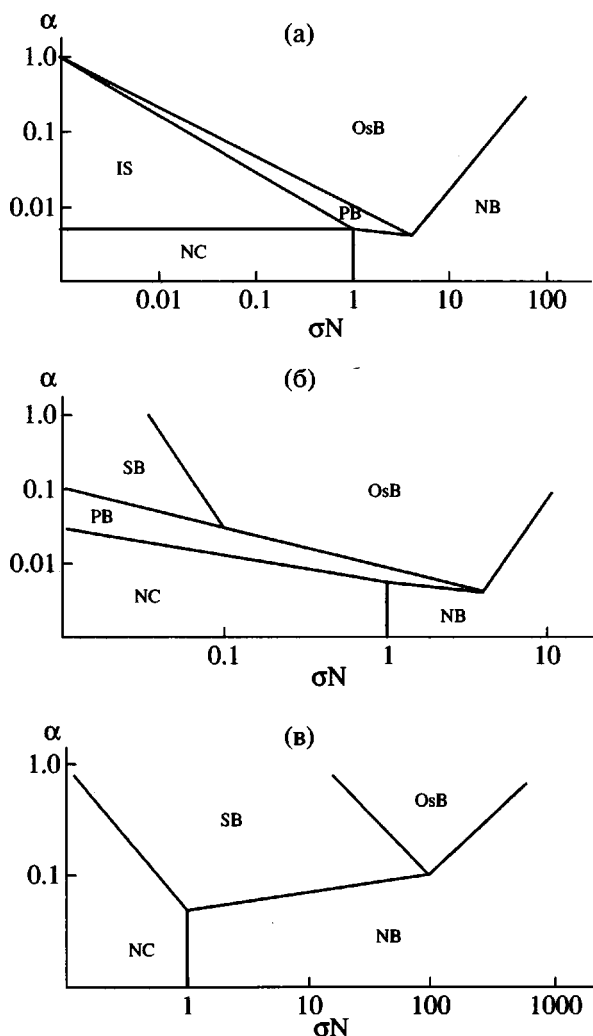


Рис. 8. Фазовая диаграмма полиэлектролитной щетки для бессолевого (а) режима щетки и режимов с малой (б) и с большой (в) концентрацией соли.

где  $f_i = \partial F_i / \partial H$  – соответствующая сила, приложенная к цепи в щетке.

Диаграммы построены для конкретного случая слабо заряженной щетки, однако их общая структура не зависит от степени ионизации цепей. Рассмотрим различные режимы в щетке.

В нижней части диаграммы расположены режимы квазинейтральных систем, в которых  $f_{int} > f_{e.s}$ : режим NC – квазинейтральные индивидуальные “грибы” при редкой прививке и NB – квазинейтральная щетка, характеристики которой рассмотрены выше.

Остальные режимы отвечают доминированию электростатических взаимодействий  $f_{e.s} > f_{int}$ . В режиме IS цепи сохраняют индивидуальность,

но так как  $f_{e.s} > f_{int}$ , они растянуты из-за электростатических взаимодействий. Большую часть диаграмм занимают два режима щетки, в которых  $\lambda < H$ , – режимы OsB (osmotic brush) и SB (salt-dependent brush). Ниже мы обсудим эти режимы, отметим лишь, что имеется также узкий переходной режим PB (Pincus brush) с  $\lambda > H$ . В режимах OsB и SB щетка электронейтральна, т.е. выполняется условие

$$\alpha \Phi_p + \Phi_-^{inn} = \Phi_+^{inn}, \quad (4.1)$$

где  $\alpha$  – степень ионизации полиэлектролитной щетки (заряд на сегмент),  $\Phi_p$  – мольная концентрация полимерных сегментов, а  $\Phi_-^{inn} = \sum \Phi_{-,i}^{inn}$  и  $\Phi_+^{inn} = \sum \Phi_{+,i}^{inn}$  – суммарные концентрации ко-ионов (co-ions) и противоионов (counter-ions) соответственно. (Для определенности рассматривается только случай щетки, образованной молекулами поликислоты (polyacid). Переход к щетке, образованной молекулами полиоснования (polybase), совершенно тривиален и связан лишь с заменой знаков зарядов в уравнениях, подобных (4.1).) Область OsB отвечает условию  $\alpha \Phi_p \gg \Phi^{bulk}$ , область SB – условию  $\alpha \Phi_p \ll \Phi^{bulk}$ , где  $\Phi^{bulk} = \Phi_-^{out} = \Phi_+^{out}$  – концентрация мобильных ионов в растворе вне щетки. Индекс *inn* относится к данным внутри щетки, а индекс *out* – к внешнему по отношению к щетке раствору. Учитывая условие донановского (Donan) равновесия (для простоты рассматриваем лишь одновалентные мобильные ионы)

$$\frac{\Phi_{-,i}^{inn}}{\Phi_{-,i}^{out}} = \frac{\Phi_{+,j}^{out}}{\Phi_{+,j}^{inn}}, \quad \text{для любых } i, j,$$

где  $\Phi_{+,j}^{out}$  и  $\Phi_{-,i}^{out}$  – концентрации мобильных ионов в растворе вне щетки, для двух указанных режимов нейтральной щетки получаем

$$(\Phi_+^{inn} - \Phi_-^{inn})^2 = (\alpha \Phi_p)^2 + 4(\Phi_+^{out} \Phi_-^{out}) \quad (4.2)$$

Обозначим

$$\Delta \Phi = (\Phi_+^{inn} + \Phi_-^{inn}) - (\Phi_+^{out} + \Phi_-^{out}),$$

тогда решение уравнения (4.2) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \Phi_+^{inn} &= \alpha \Phi_p \\ \Phi_-^{inn} &\approx 0 \\ \Delta \Phi &\approx \alpha \Phi_p \end{aligned} \right\} \text{ режим OsB, } \alpha \Phi_p \gg \Phi^{bulk} \quad (4.3)$$

$$\left. \begin{aligned} \Phi_+^{inn} = \Phi_-^{inn} = \Phi^{bulk} \\ \Delta\Phi = (\alpha\Phi_p)^2 / \Phi_+^{out} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{режим SB,} \\ &\alpha\Phi_p \ll \Phi^{bulk} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Таким образом, в режиме OsB отрицательно заряженная щетка содержит главным образом лишь противоионы, но их концентрация значительно выше, чем во внешней среде и мало зависит от этой величины. Дебай-Хюккелевский радиус экранирования  $r_D^{in}$  внутри щетки намного меньше, чем во внешней среде.

В режиме SB содержание мобильных ионов в щетке оказывается примерно таким же, как и во внешней среде, лишь слегка превышая это значение.

И в том и в другом режиме электростатические взаимодействия обеспечивают электронейтральность щетки на масштабах  $\sim r_D^{in} \ll H$ , т.е. локальную электронейтральность. Основным же вклад в свободную энергию связан с избыточной концентрацией  $\Delta\Phi$  мобильных ионов внутри щетки. Это создает пропорциональное  $\Delta\Phi$  осмотическое давление, которое обуславливает набухание щетки в режимах ее электронейтральности.

Полагая упругое сопротивление растяжению гауссовым,  $f_{conf} = H/N$ , (т.е. рассматривая  $\theta$ -условия для объемных взаимодействий) и приравнявая его силе растяжения  $f_{el} = S\Delta\Phi$ , получаем

$$H = \begin{cases} N\alpha^{1/2}a & \text{OsB, осмотический режим} \\ N\left(\frac{\alpha^2}{\Phi^{bulk}S}\right)^{1/3} a & \text{SB, солевой (salt dependent)} \\ \text{режим} & \end{cases} \quad (4.5)$$

Отметим, что при выводе этих соотношений мы рассматривали цепь полиэлектролита, сохраняющего гибкость в заряженном состоянии. Строго говоря, соотношения справедливы при  $\alpha \ll (a/l_b)^2 \approx 1$ , хотя можно ожидать, что зависимости  $H = \text{const}(\Phi^{bulk})$  и  $H \sim (S\Phi^{bulk})^{-1/3}$  будут выполняться и при больших значениях  $\alpha$ .

Интересно, что выражения (4.5) могут быть получены также, если исходить из иного способа рассмотрения. Начнем, следуя работе [49], с анализа размера изолированной полиэлектролитной цепи в разбавленном растворе при практически нулевой ионной силе, когда радиус Дебая-Хюккеля много больше среднего расстояния между

концами цепи. Тогда цепь растягивается незаэкранированным кулоновским взаимодействием, и ее свободная энергия (примем  $a$  за единицу длины) равна

$$F = \frac{H^2}{N} + \frac{N^2\alpha^2}{H}l_B,$$

минимизируя которую получаем

$$H_0 = N\alpha^{2/3}l_B^{1/3}$$

Если ионная сила в растворе повышается настолько, что радиус Дебая-Хюккеля становится меньше расстояния между концами цепочки:  $r_D < H$ , то цепь приобретает жесткость, причем электростатическое взаимодействие далеких звеньев мешает им сблизиться на расстояние, меньшее  $r_D$ . Цепь может трактоваться как "толстая", толщиной  $d \sim r_D$ . Очевидно, что на некотором масштабе, зависящем от  $r_D$ , изгибание цепи не может иметь место и поэтому длина жесткого участка  $l$  должна быть функцией  $r_D$ . Положим  $l \sim r_D^\beta$  (см. обсуждение в разделе про графт-полимеры). В щетке непроницаемость жестких участков приводит к растяжению цепей, и соответствующее выражение для свободной энергии может быть записано в виде

$$F = \frac{H^2}{H_0 l} + \frac{\left(\frac{H_0}{l}\right)^2 l^2 d}{HS}$$

Здесь  $l^2 d$  – исключенный объем жесткого участка. Минимизируя это выражение, получаем

$$H = H_0 \left(\frac{l r_D}{S}\right)^{1/3} = N \left(\frac{\alpha^2 l_B}{S} r_{D(in)}^{1+\beta}\right)^{1/3} \quad (4.6)$$

Нетрудно убедиться, что это выражение сводится к соотношениям (4.5), если считать, что длина жесткого участка, как и его толщина, пропорциональны радиусу экранирования внутри щетки  $l \approx d \sim r_D^{in}$  (т.е.  $\beta = 1$ ) и, который в свою очередь определяется концентрацией мобильных ионов в щетке, уравнения (4.3), (4.4). В режимах OsB и SB имеем

$$l_B r_{D(in)}^2 = (\alpha\Phi_p)^{-1} = \frac{HS}{\alpha N},$$

$$r_D^2 l_B = 1/\Phi^{bulk},$$

что и приводит к соотношениям (4.5).

Как уже отмечалось при обсуждении конформаций графт-полимеров, вопрос о зависимости жесткости полиэлектролитной щетки от радиуса

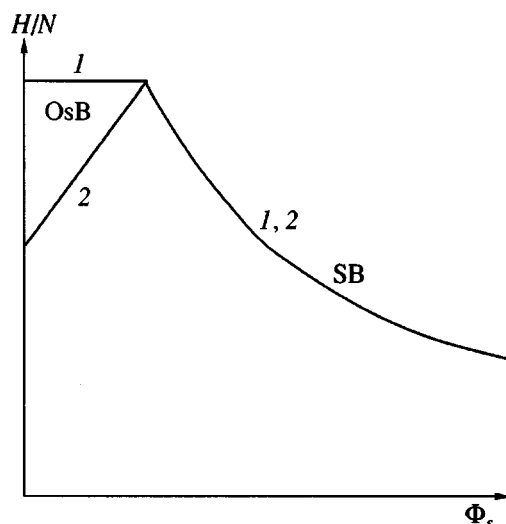


Рис. 9. Зависимость высоты полиэлектrolитной щетки от концентрации одно-одновалентной соли: 1 – щетка с закаленным зарядом, 2 – щетка с отожженным зарядом.

экранирования до сих пор продолжает оставаться дискуссионным. Для соотношения  $l \sim r_D^\beta$  предлагались как значения  $\beta = 1$  [49], так и  $\beta = 2$  [50]. Как следует из изложенного выше, предположение о том, что только осмотическое давление противоионов растягивает цепи в щетке, оказывается согласованным с существованием единого радиуса корреляции  $r_{D(in)}$  для взаимодействий как вдоль, так и поперек остова полимерной цепи  $l = d \sim r_D$ .

Обратим внимание на некоторые особенности поведения полиэлектrolитной щетки в режиме OsB. Высота щетки в этом режиме оказывается не зависящей от плотности прививки, соответственно плотность звеньев становится пропорциональной плотности прививки цепей

$$\Phi_p = \frac{N\sigma}{H} = \frac{N\sigma}{N\alpha^{1/2}a} = \frac{\sigma}{\alpha a} \quad (4.7)$$

и может достигать весьма малых значений.

Интересно, что в этом режиме толщина щетки оказывается не зависящей также и от геометрии поверхности прививки [63]. С учетом лишь степенных членов (скейлинговое приближение) длина луча полиэлектrolитной звезды оказывается не зависящей от числа лучей  $f$  и равной длине цепи в плоской щетке. Действительно, в случае звезды мы имеем эффективный рост площади на цепь ( $S(r)$ ) при движении по радиусу. Однако, как следует из выражения (4.7), произведение  $S\Phi_p$  в интеграле оказывается не зависящим от  $r$ , и в ре-

зультате для полиэлектrolитной звезды в режиме OsB получаем

$$H = N\alpha^{1/2}a$$

Подчеркнем, что для звезды в SB режиме, как и для незаряженной звезды,

$$H \sim N^{3/5}f^{1/5}$$

(см. подробнее работу [89]). Такое различие в зависимости размера звезды от  $N$  в условиях низкой и высокой ионной силы существенно при обработке экспериментальных данных по размерам полиэлектrolитных звезд [64, 65, 10].

До сих пор мы рассматривали щетку из закаленных полиэлектrolитных цепей, в которых степень ионизации была фиксирована. В отожженных цепях степень ионизации становится также функцией внешних условий. Эффект оказывается особенно существенным при низкой ионной силе раствора и наибольший в случае бессолевого раствора. Тогда, как было показано выше, в режиме OsB заряд полиэлектrolитной щетки полностью компенсировался зарядом мобильных противоионов, вовлеченных в щетку. В бессолевого растворе единственными противоионами для поликислоты являются ионы  $H^+$ . В результате кислотность среды внутри щетки оказывается заметно более высокой, чем во внешнем растворе. Это в свою очередь приводит к уменьшению степени ионизации цепей по сравнению со степенью ионизации в условиях внешнего раствора.

Для щетки с закаленным зарядом, как было показано выше, добавление соли сказывается на размерах лишь в режиме SB и приводит к привычному эффекту – уменьшению высоты щетки. В рассматриваемом случае отожженного заряда влияние соли (для определенности NaCl) начинает сказываться при очень низких концентрациях соли, сопоставимой с концентрацией ионов  $H^+$  во внешнем растворе. Относительное содержание ионов  $H^+$  и  $Na^+$  в щетке равно их относительному содержанию во внешнем растворе, в том числе при добавлении  $Na^+$  эти ионы замещают ионы  $H^+$  в щетке, кислотность среды в щетке убывает и степень ионизации  $\alpha$  растет. Это приводит к дополнительному набуханию щетки за счет электростатических взаимодействий.

Аномальный эффект роста набухания щетки с увеличением ионной силы развивается в рамках режима OsB, пока концентрация  $Na^+$  не начнет заметно превосходить концентрацию  $H^+$ . При большой ионной силе щетка переходит в нормальный режим уменьшения набухания с повышением концентрации соли. На рис. 9 схематично представлена немонотонная зависимость размеров поли-

электролитной щетки при росте концентрации одно-одновалентной соли в растворе.

Отметим, что, как видно из уравнений (4.2), (4.4), даже в режиме SB концентрация противоионов в щетке выше, чем во внешней среде. Соответственно и pH внутри щетки отличается от кислотности внешнего раствора. Это вызывает некоторое уменьшение степени ионизации  $\alpha$  полиэлектролитных цепей. Интересно, что такой эффект обсуждался в работах по влиянию мембраны на перестройку структуры белковых глобул.

В случае добавления соли, содержащей ионы большей валентности, к уже обсужденным закономерностям добавляются новые эффекты [66].

До сих пор мы обсуждали поведение полиэлектролитной щетки в условиях, когда и неэлектростатические и электростатические взаимодействия приводят к ее набуханию. В полиэлектролитных цепях обычно есть гидрофобные группы, для которых вода – осадитель, так что неэлектростатические взаимодействия носят характер притяжения. Рост такого притяжения (ухудшение качества растворителя для неэлектростатических взаимодействий, т.е. увеличение параметра Флори  $\chi$ ) или уменьшение электростатических взаимодействий (уменьшение  $\alpha$  или повышение концентрации соли в растворе) могут приводить к коллапсу щетки.

В случае незаряженных щеток к этому же ведет ухудшение качества растворителя. Переход плоской щетки в коллапсированное состояние осуществляется постепенно по мере ухудшения качества растворителя и не носит характера фазового перехода.

Иная картина получена для полиэлектролитной щетки [55, 57]. В рамках модели однородной щетки при не слишком высокой плотности прививки коллапс происходит путем скачкообразного изменения плотности щетки и ее высоты, т.е. как фазовый переход первого рода. Это в равной мере верно и для закаленных и для отоженных полиэлектролитных щеток.

Ниже мы покажем, что данный результат, полученный в рамках простейшей модели, отражает лишь один из аспектов проблемы. При строгом рассмотрении возникают дополнительные эффекты, такой, например, как существование двух различных фаз, отвечающих набухшему и коллапсированному состояниям. Неоднородность щетки и возможность перераспределения в ней цепей приводят, однако, к более сложному характеру перехода между фазами, чем это следует из модели однородной щетки.

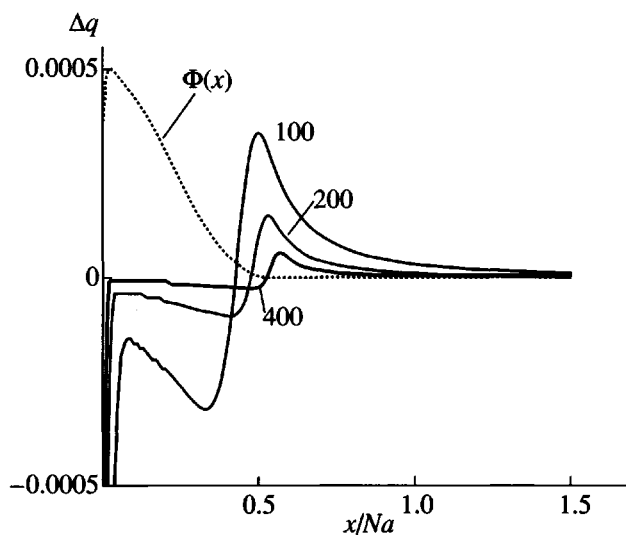


Рис. 10. Распределение нескомпенсированного заряда в полиэлектролитной щетке, вычисленное для разных степеней полимеризации  $N$  (цифры у кривых). Штриховая линия – общий для всех  $N$  профиль плотности звеньев  $\Phi_p(x)$ , данные  $\Phi_p(x)$  домножены на коэффициент  $6 \times 10^{-3}$  для приведения к общему масштабу.  $\sigma = 1/40$ ,  $\Phi_s = 0$ ,  $\alpha = 1/5$ .

#### Теория самосогласованного поля

Наиболее детальная картина поведения полиэлектролитной щетки получается при численном моделировании методом Схойтенса–Флира. Строго говоря, в полимерных щетках из заряженных длинных полиэлектролитных цепей химический потенциал является нелокальным функционалом плотности заряженных полимерных звеньев и плотности противоионов [54]. Учет распределения заряда возможен включением скалярного электростатического потенциал  $\Psi(x)$  в формулу для свободной энергии системы. Это усложняет анализ, ведь потенциал  $\Psi(x)$  существенно нелокален, поскольку очень медленно убывает с расстоянием. В рамках алгоритма Схойтенса–Флира потенциал  $\Psi(x)$  находится на каждой итерации численным интегрированием одномерного уравнения Пуассона (подробнее об этом см. работу [52] и монографию [5]).

Обсудим данные для щеток с фиксированным зарядом (закаленные щетки). Анализ показывает, что в соответствии с выводами модели ящика в широком интервале условий в полиэлектролитной щетке выполняется условие локальной электронеutrальности. Это условие соблюдается тем точнее, чем длиннее щетка. Данный факт мы хотим проиллюстрировать на рис. 10, где представлено распределение нескомпенсированного про-



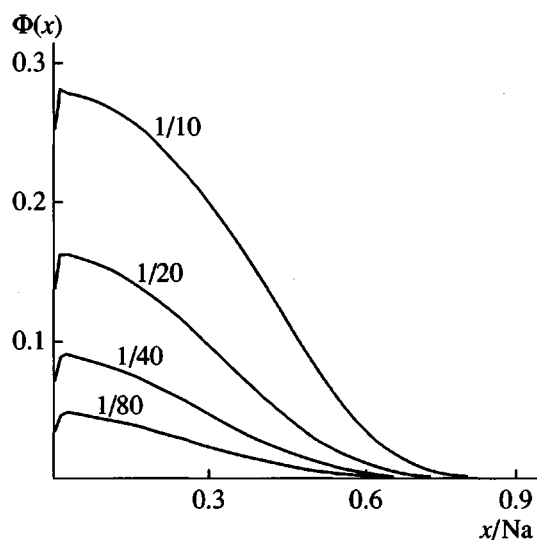


Рис. 11. Профили плотности полиэлектролитной щетки для разных плотностей прививки  $\sigma$  (цифры у кривых);  $N = 200$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ ,  $\alpha = 1/5$ .

тивоинами заряда щетки  $\Delta q(x) = -\alpha\Phi(x) + \Phi_+(x)$ , где  $\Phi_+(x)$  – функция распределения протонированных и заряд протонированного равен единице. Распределения вычислены методом Схойтенса–Флира. На рисунке профиль плотности звеньев щетки, масштабированный надлежащим образом по оси  $Y$ , показан штриховой линией, он практически одинаков для всех  $N$ . Видно, что внутри щетки отрицательного заряда больше, а около внешней границы щетки больше протонированных. Однако с ростом длины цепочек щетки эффект наличия нескомпенсированного заряда быстро исчезает.

Аналитическая теория полиэлектролитных щеток использует условие локальной электронейтральности [61], в работе [68] была сделана попытка отказаться от этого условия. Энергия растяжения обычно вводится согласно теории параболической щетки, в статье [67] цепи считались негауссовыми, расположенными на ОЦК-решетке (см. раздел “Обыкновенная плоская щетка”).

В целом результаты более строгой теории подтверждают выводы, полученные для модели однородной щетки. Как видно из рис. 11, высота щеток при небольших плотностях прививки и низкой концентрации соли действительно не зависит от плотности прививки. В то же время высота щетки сильно зависит от заряда на ней. Это видно из рис. 12, где показаны профили плотности и распределения свободных концов полиэлектролитных щеток с ростом расстояния между зарядами  $m = 1/\alpha$ . Данные получены по формуле

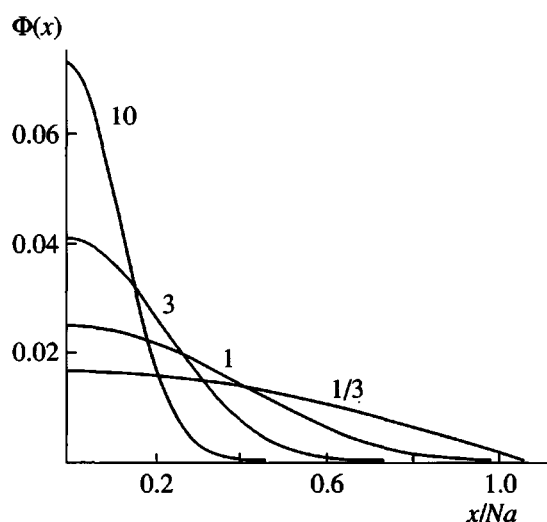


Рис. 12. Профили плотности полиэлектролитной щетки для разных расстояний  $m = 1/\alpha$  между зарядами (цифры у кривых), вычисленные для негауссовой полиэлектролитной щетки на ОЦК-решетке.  $\sigma = 1/10$ .

$\Phi(z) = C \cos^3 m(\pi z/2)$  для негауссовой полиэлектролитной щетки на ОЦК-решетке [26]. Пока концентрация соли  $\Phi_s$  мала по сравнению с зарядом в щетке, профиль плотности щетки не зависит от  $\Phi_s$  (рис. 13). Дальнейшее повышение концентрации соли ослабляет влияние электростатических взаимодействий (рис. 13, на котором хорошо видно уменьшение растяжения полиэлектролитной щетки (уменьшение высоты щетки) с увеличением объемной концентрации соли).

Рассмотрим теперь коллапс полиэлектролитных щеток при ухудшении качества растворителя, т.е. росте параметра  $\chi$  [67, 69].

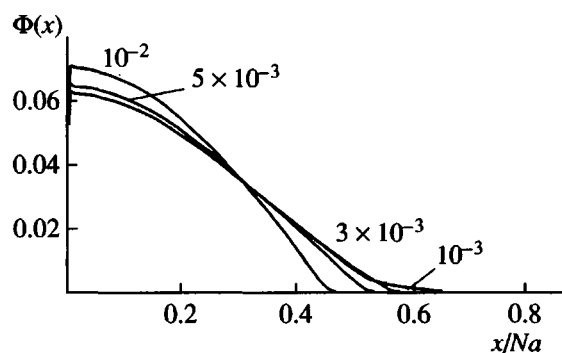


Рис. 13. Профили плотности полиэлектролитной щетки для разных концентраций соли  $\Phi_s$  (цифры у кривых).  $\sigma = 1/100$ ,  $N = 500$ ,  $\alpha = 1/2$ .

На рис. 14 представлены профили плотности звеньев полимера при изменении энергии  $\chi$ . Видно, что в некотором интервале значений  $\chi$  в системе одновременно присутствуют обе фазы – коллапсированная и набухшая. Из-за сильной вытянутости щеток очень трудно подобрать масштаб изображения, чтобы были видны одновременно и вытянутый и коллапсированный слой. Поэтому на рис. 14а данные приведены в масштабе, удобном для представления коллапсировавшего слоя, а на рис. 14б – те же данные, но в масштабе, удобном для представления вытянутого слоя. Для удобства полностью вытянутые щетки показаны сплошными линиями, а щетки, имеющие плотный субслой, – штриховыми.

При относительно небольших  $\chi$  профили плотности близки к профилю для  $\chi = 0$ . Для случая  $\chi = 0$  уже отмечалось, что влияние энтропии противоионов приводит к сильному растяжению щетки. Хорошо видно, что эта же картина наблюдается и при небольших  $\chi$ . При определенном  $\chi$  щетка становится двухфазной, появляется внутренний плотный субслой, который продолжает расширяться с ростом  $\chi$ , поглощая наружный вытянутый субслой пока щетка целиком не перейдет в плотную фазу. Иными словами, в конечном интервале внешних условий щетка находится в микрофазно сегрегированном состоянии (MSB).

При довольно низких плотностях прививки наблюдаются интересные особенности данного перехода (рис. 14). Можно заметить существование интервала значений параметра  $\chi$ , где обнаруживается решение, соответствующее как набухшей щетке, так и двухфазной.

Вычислим для каждого полученного на рис. 14 распределения значение свободной энергии и построим соответствующий график  $F(\chi)$ . На рис. 15 левая ветвь  $F(\chi)$  отвечает набухшей щетке, а правая ветвь – как двухфазной щетке, в которой присутствует коллапсировавший субслой, так и полностью коллапсировавшей щетке. Пересечение ветвей на данном графике свидетельствует о фазовом переходе первого рода из набухшего состояния в двухфазное. Видно существование характерных для фазовых переходов метастабильных состояний (как правило, это “переохлажденная” вытянутая щетка). Таким образом, имеются две фазы, что и предсказывает теоретическая модель. Однако сосуществование фаз наблюдается не только в одной точке (точке фазового перехода), но и в целом интервале внешних условий.

На рис. 16 представлены распределения свободных концов  $g(x)$  в полиэлектролитной щетке. Хорошо видно, что в двухфазной щетке функция  $g(x)$  имеет два максимума. Первый, очень резкий,

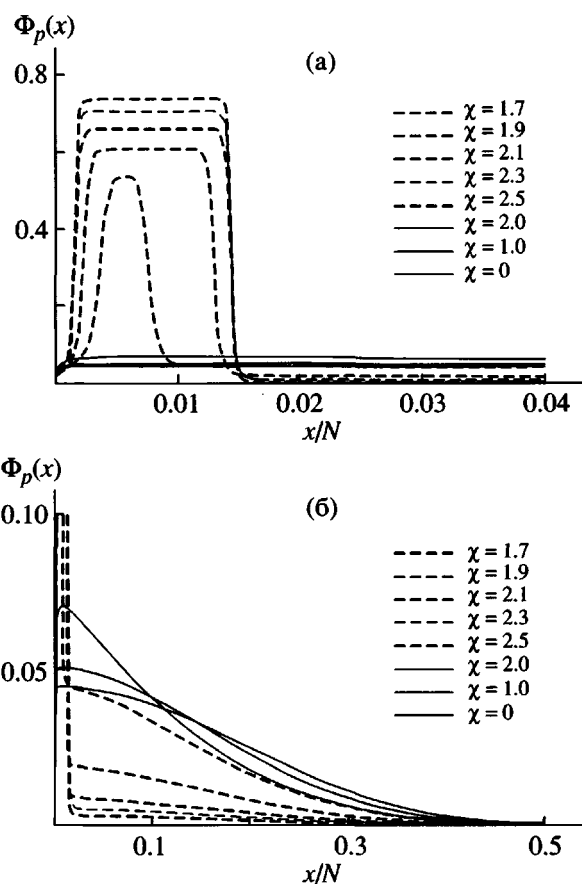


Рис. 14. Профили плотности полиэлектролитной щетки при изменении качества растворителя  $\chi$  в двух разных масштабах изображения, удобных для представления коллапсированной (а) (штриховые линии) и набухшей (б) (сплошные линии) фаз.  $N = 500$ ,  $\sigma = 0.01$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ ,  $\alpha = 1/5$ .

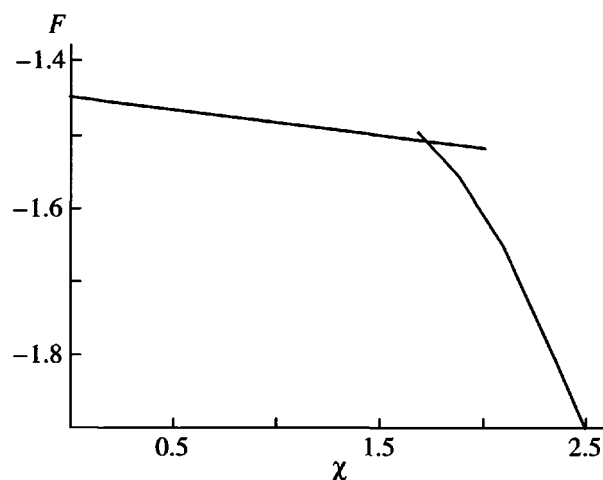


Рис. 15. Зависимость свободной энергии полиэлектролитной щетки от качества растворителя при небольших плотностях прививки.  $\sigma = 0.01$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ ,  $\alpha = 1/5$ ,  $N = 500$ .

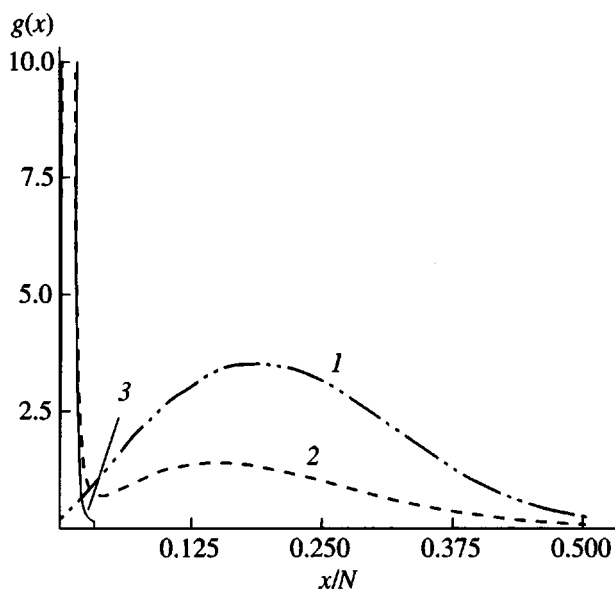


Рис. 16. Распределение свободных концов в набухшей (1), двухфазной (2) и коллапсированной полиэлектролитной (3) щетке;  $N = 500$ ,  $\alpha = 1/5$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ .  $\chi = 0$  (1), 1.9 (2) и 2.5 (3).

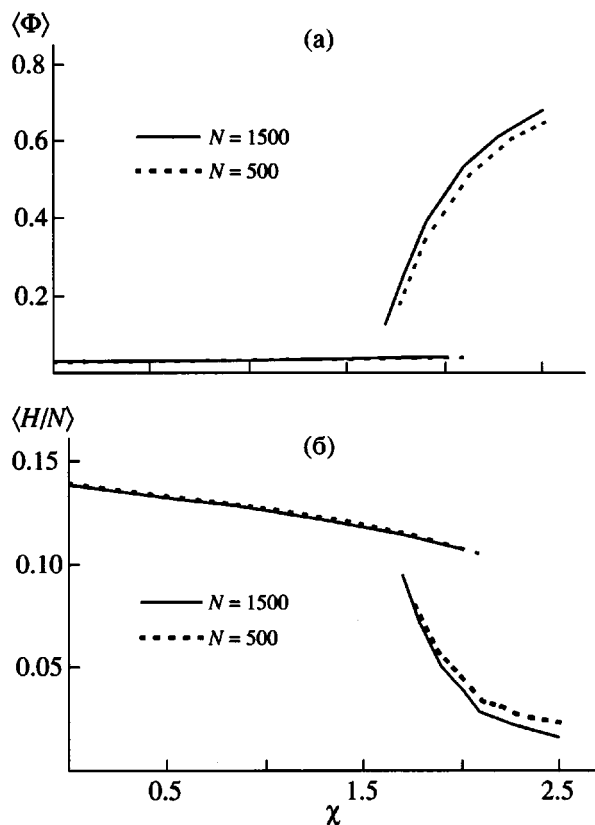


Рис. 17. Средневзвешенные плотность (а) и высота (б) полиэлектролитной щетки в зависимости от параметра Флори  $\chi$  для двух степеней полимеризации  $N$ .  $\sigma = 0.01$ ,  $\alpha = 1/5$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ .

соответствует цепочкам коллапсированного субслоя, а второй – оставшимся цепям, по-прежнему составляющим обыкновенную набухшую щетку.

На рис. 17 представлены средние характеристики щетки: средняя плотность щетки  $\langle \Phi \rangle$  и средняя безразмерная высота щетки  $\langle h \rangle$  как функция от  $\chi$  для двух значений  $N = 500$  и  $1500$ . Видно, что в точке фазового перехода наблюдаются скачки этих характеристик, величина скачка с ростом  $N$  уменьшается, стремясь к нулю при  $N \rightarrow \infty$ .

Этот результат становится более понятным при анализе рис. 18, где показана серия профилей плотности полиэлектролитной щетки для трех значений  $N$ . Все графики построены в “своей” точке перехода для каждого  $N$ . Рисунок 18а, где по оси  $x$  отложена обычная величина  $x/N$ , показывает, что относительный размер коллапсированной зоны в точке перехода уменьшается. По данным рис. 18б, на котором по оси  $x$  отложена величина  $x/\sqrt{N}$ , можно сделать предположение, что первоначальный размер коллапсированного слоя

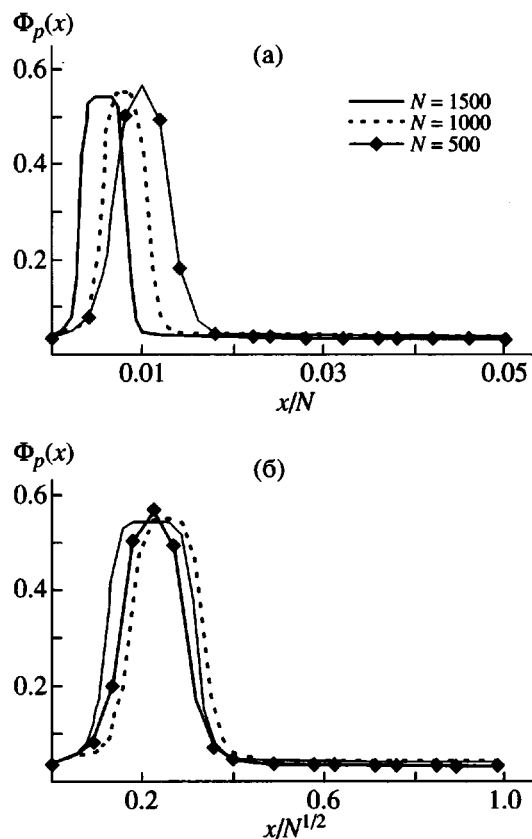


Рис. 18. Профили плотности полиэлектролитных щеток в точке фазового перехода при разных  $N$ . Данные представлены в двух масштабах.  $x/N$  (а) и  $x/N^{1/2}$  (б).  $\alpha = 1/5$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ ,  $\sigma = 0.01$ .

в точке фазового перехода – величина порядка  $1/\sqrt{N}$ , поскольку при таком масштабе размер сколлапсированной зоны примерно одинаков для всех  $N$ . Таким образом микрофазное разделение совершается путем фазового перехода первого рода. Однако этот переход осуществляется в малой (при  $N \rightarrow \infty$  – исчезающе малой) части щетки и поэтому при  $N \rightarrow \infty$  проходит непрерывно, как фазовый переход второго рода.

Рассмотрим теперь сжатие полиэлектролитной щетки непроницаемой для полимерных цепей плоскостью, параллельной плоскости прививки и расположенной от нее на расстоянии  $H$  [69].

Если сжимать полиэлектролитную щетку при небольших значениях  $\chi$ , то структура щетки меняется постепенно: щетка сжимается и уплотняется как целое. Если сжимать щетку, уже находящуюся в двухфазном состоянии, то можно увидеть, что сжатие приводит к перераспределению между внутренним и наружным субслоями в пользу внутреннего сколлапсированного слоя.

Интерес представляет промежуточный случай, когда несжатая щетка находится в вытянутом состоянии. Пока сжимающая плоскость расположена достаточно далеко, щетка сжимается подобно случаю  $\chi = 0$ . При некотором  $H$  наблюдается несколько более быстрый рост плотности вблизи плоскости прививки, чем на периферии щетки. Последующее сжатие еще более усиливает этот процесс и щетка становится двухфазной. Дальнейшее сжатие повторяет сценарий сжатия двухфазной щетки. Полиэлектролитные щетки сильно вытянуты, поэтому графики сжатия, как и рис. 14, не совсем удобны для восприятия и мы их не приводим [69]. В следующем разделе будет представлена аналогичная серия графиков для ЖК-щеток (рис. 23), где данный эффект более “фотогеничен”.

Представление о поведении щеток при сдавливании дает рис. 19, на котором приведены данные по средневзвешенной плотности звеньев полиэлектролитной щетки (выражение (2.22)). Хорошо видно, что имеют место три режима.

1. При относительно малых  $\chi$  щетка при любом сдавливании остается вытянутой однофазной, средняя плотность при сжатии быстро растет.

2. При достаточно больших  $\chi$  щетка с самого начала находится в двухфазном состоянии, сжатие приводит к перераспределению между слоями, значение  $\langle \Phi_p \rangle$  при всех  $H$  больше, чем в случае 1, а рост  $\langle \Phi_p \rangle$  сильно замедлен по сравнению с вытянутыми щетками.

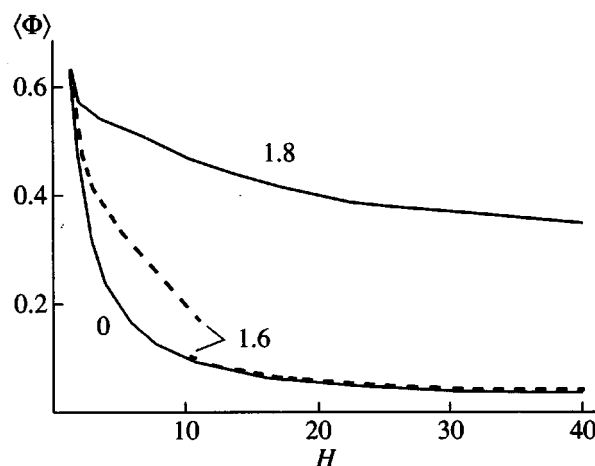


Рис. 19. Средневзвешенная плотность полиэлектролитной щетки при ее сжатии непроницаемой плоскостью, находящейся на расстоянии  $H$  от плоскости прививки, для разных энергий  $\chi$  (цифры у кривых).  $N = 500$ ,  $\sigma = 0.01$ ,  $\alpha = 1/5$ ,  $\Phi_s = 10^{-5}$ .

3. При средних  $\chi$  щетка изначально находится в растянутом состоянии. Начальная фаза сжатия в принципе повторяет картину сжатия вытянутой щетки, кривая  $\langle \Phi_p \rangle$  точно лежит на кривой для  $\chi = 0$ . С появлением внутреннего субслоя на графике зависимости  $\langle \Phi_p \rangle$  появляется скачок, что указывает на фазовый переход первого рода, особенности которого при конечных  $N$  (а также его исчезновение при  $N \rightarrow \infty$ ) обсуждались выше.

## 5. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЩЕТКИ

До последнего времени “нетронутой целиной” была тема ЖК-упорядочения в полимерных щетках.

Как известно, имеются два основных механизма ЖК-упорядочения. При лиотропном упорядочении ориентационный ЖК-порядок появляется при росте концентрации мезогенных групп, обладающих асимметрией формы.

При термотропном упорядочении ЖК-порядок наступает по термодинамическим причинам при уменьшении температуры. Термотропное упорядочение будет основной темой этой главы.

### Анизотропные щетки

Будем называть анизотропными щетками привитые полимерные монослои, образованные макромолекулами с мезогенными группами в главной цепи. Такое название подчеркивает сильную ориентационную анизотропию взаимодействий. Энергия анизотропного взаимодействия вводится согласно теории Maier-Saupe [73] через слагае-

мое  $-0.5\eta\Phi^2s_2^2$  ( $\eta$  – энергия анизотропных взаимодействий), обозначающая степень выгодности двух звеньев быть направленными параллельно друг другу по сравнению с крестообразным их положением. Функция  $s_2$  играет здесь роль параметра порядка, она равна второму полиному Лежандра по косинусу угла между направлением сегмента и направлением директора, которым всегда является нормаль к поверхности

$$s_2 = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \vartheta \rangle - \frac{1}{2}$$

Таким образом, слагаемое  $F_{int}$  в уравнении (2.2) имеет следующий вид:

$$F_{int} = (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) - \chi \Phi^2 - \frac{1}{2} \eta \Phi^2 s_2^2 \quad (5.1)$$

Термотропные переходы в щетках привлекли к себе внимание после появления статьи [74], где исследовались анизотропные щетки без растворителя на основе модели однородной щетки. Работы, в которых проанализировано поведение анизотропных щеток с самых разных позиций [75–82], выявили исключительно богатую картину возможных состояний в таких системах и переходов между ними.

Pickett, Witten [74] показали, что щетка при достаточно больших по сравнению с тепловой энергией межсегментных ориентационных взаимодействиях (т.е. при низкой температуре) должна иметь в равновесном состоянии типичную ЖК-структуру с большим значением параметра порядка  $s_2$ . Это ЖК-состояние гомеотропно, т.е. сегменты преимущественно ориентированы по оси директора, где директором является нормаль к плоскости прививки. Наиболее важный результат работы [74] – вывод о том, что для случая низких плотностей прививки появление в обыкновенной щетке ЖК-состояния при росте энергии анизотропных взаимодействий (уменьшении температуры) происходит как фазовый переход первого рода. Если же плотность прививки превышает некоторое критическое значение  $\sigma^*$ , параметр порядка возрастает непрерывно, и появление ЖК-состояния не носит характера фазового перехода. Как обычно, при использовании модели однородной щетки (например, для полиэлектролитных щеток) система целиком находится либо в неупорядоченном состоянии, либо в ЖК-состоянии. Промежуточные состояния исключаются.

Щетка является неоднородным объектом, поэтому сразу возник вопрос, каким образом происходит ЖК-коллапс в щетке: сразу во всей систе-

ме, как это следовало из работы [74], или нет. На этот вопрос можно ответить, только изучив в деталях механизм ЖК-упорядочения.

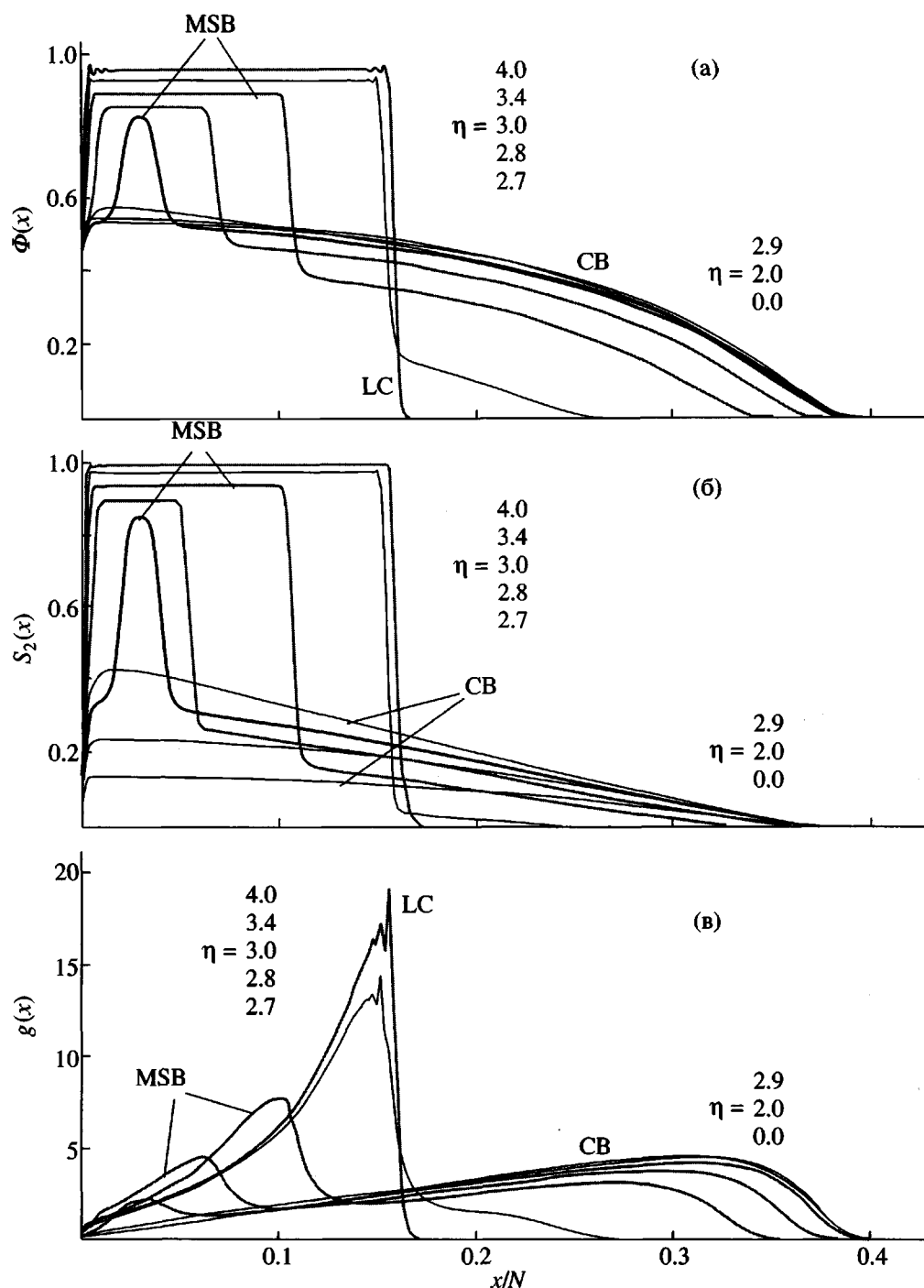
Часть результатов была получена с помощью алгоритма Схойтенса–Флира, который был модифицирован для учета ориентационного взаимодействия звеньев цепей [75]. Другая часть результатов была получена с помощью модификации модели однородной щетки [76] на основе модели двух ящиков, каждый из которых независимо мог выбирать свою высоту.

Типичные результаты вычислений представлены на рис. 20. Видны три возможных режима поведения щетки, которые можно назвать как режим обыкновенной (набухшей) щетки (CB), жидкокристаллической щетки (LC) и микросегрегированной щетки (MSB).

Режим CB реализуется при достаточно малых  $\eta$ , т.е.  $\eta < \eta_{cb}$ , где  $\eta_{cb}$  – функция плотности прививки  $\sigma$  и параметра изотропного взаимодействия  $\chi$ , убывающая при увеличении  $\sigma$  и  $\chi$ . В этом режиме профили плотности и распределения свободных концов практически не зависят от  $\eta$ , наблюдается слабая зависимость, эквивалентная зависимости только от  $\chi$  при  $\eta = 0$ . Изменение  $\eta$  влияет на параметр порядка  $s_2$ , но величина его остается сравнительно небольшой.

Режим LC реализуется при очень больших  $\eta$ , т.е.  $\eta > \eta_{lc}$ , где  $\eta_{lc} > \eta_{cb}$  – функция от  $\sigma$  и  $\chi$ , убывающая с ростом  $\sigma$  и  $\chi$ . В этом режиме профиль плотности ступенчатый ( $\Phi = 1$ ), и параметр ориентационного порядка  $s_2 \approx 1$ . Это режим соответствует ЖК-состоянию в модели однородной щетки [74, 76]. Однако распределение свободных концов отличается от однородной модели: свободные концы распределены по всей высоте щетки. Форма  $g(x)$  соответствует форме для коллапсированных щеток в плохом растворителе [22]. В обоих случаях максимум распределения локализован у верхнего края щетки.

Режим MSB, расположенный между предельными значениями режимов CB и LC,  $\eta_{cb} < \eta < \eta_{lc}$ , представляет особенный интерес. Две предельные структуры оказываются объединенными в одной щетке: вблизи плоскости прививки располагается ЖК-субслой, за ним располагается набухший субслой. Граница между слоями ярко выражена скачком на кривых плотности и параметра порядка. Распределение свободных концов имеет два максимума: первый, как в режиме LC, вблизи верхнего края плотного субслоя, второй максимум соответствует ситуации в обыкновен-



**Рис. 20.** Профили плотности (а) параметры порядка (б) и распределения свободных концов (в) ЖК-щеток при увеличении энергии анизотропного взаимодействия  $\eta$ , т.е. при охлаждении,  $\eta = 0 \dots 2.9$  – обыкновенная щетка;  $\eta = 4.0$  – полностью ЖК-щетчатка;  $\eta = 2.7 \dots 3.4$  – MSB-щетчатка.  $N = 500$ ,  $\sigma = 0.1$ ,  $\chi = 0$ .

ной щетке. Эти результаты дают основание утверждать, что внутри щетки сформировались две различных фазы, разделенные четкой межфазной границей. Иными словами, щетка получилась микросегрегированной.

Из рис. 20 следует, что как плотность сколлапсированного субслоя, так и его ширина – возрастающие функции  $\eta$ . При  $\eta = \eta_{cb}$  внутренний субслой только начинает формироваться, а при  $\eta = \eta_{lc}$  он уже вообрал в себя всю щетку.

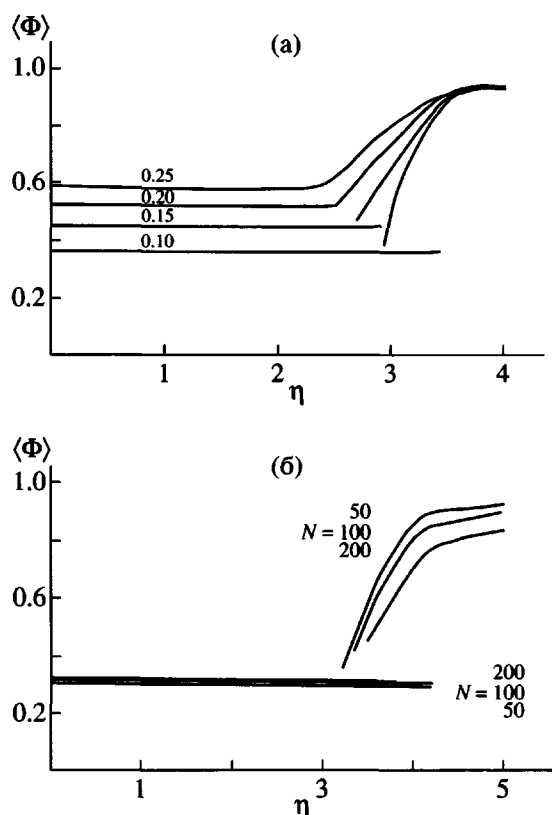


Рис. 21. Средние плотности ЖК-щеток при изменении энергии анизотропных взаимодействий  $\eta$ , вычисленные при  $N = 500$  для разных плотностей прививки  $\sigma$  (цифры у кривых) (а) и при  $\sigma = 0.1$  для разных степеней полимеризации  $N$  (б).  $\chi = 0$ .

Переход от набухшей щетки к MSB имеет особенность. Как видно из рис. 20, в случае малых плотностей прививки результат вычислений становится неоднозначным в небольшом интервале значений  $\eta$ . С похожей ситуацией мы сталкивались в полиэлектролитных щетках (рис. 14). При одном и том же  $\eta$  в зависимости от начального приближения можно получить как обычную щетку, так и микросегрегированную. Данные результаты указывают на наличие двух минимумов свободной энергии – глобального, отвечающего стабильной равновесной структуре, и локального, соответствующего метастабильной структуре. Вне указанного интервала и при больших  $\sigma$  решение всегда только одно. Анализ показывает, что зависимость свободной энергии системы от энергии анизотропного взаимодействия  $F(\eta)$  весьма напоминает рис. 15 для полиэлектролитных щеток с естественной заменой  $\chi \rightarrow \eta$ . Зависимость  $F(\eta)$  распадается на две ветви, причем при малых  $\sigma$  эти ветви не переходят плавно одна в другую, а пересекаются в некоторой точке  $\eta_c$ , что типично

для фазовых переходов первого рода. При  $\eta < \eta_c$  щетка находится в равновесии в режиме СВ и метастабильна в режиме MSB, а при  $\eta > \eta_c$  – наоборот. При дальнейшем росте  $\eta$  щетка переходит в LC-режим, в котором свободная энергия почти не зависит от  $\sigma$  и является линейной функцией  $\eta$ . Гистерезисные эффекты уменьшаются с увеличением плотности прививки и полностью пропадают при некотором  $\sigma \approx 0.2$ .

На рис. 21а показана средневзвешенная плотность сегментов ( $\langle \Phi \rangle$ , см. уравнение (2.22)), как функция  $\eta$  при разных значениях  $\sigma$  и фиксированной длине цепей  $N$ . При малых  $\sigma$  наблюдается скачок  $\langle \Phi(N) \rangle$  в точке перехода. С ростом  $\sigma$  скачки уменьшаются. При некотором значении  $\sigma$  скачки пропадают, но остается излом. При больших  $\sigma$  эти кривые являются гладкими. Аналогично ведет себя средневзвешенный параметр порядка  $\langle s_2 \rangle$ .

Как видно из рис. 21б, скачок средних характеристик щетки, полученный для конечных  $N$ , является, по-видимому, следствием конечности  $N$ ; он пропадет при  $N \rightarrow \infty$ . Тем не менее фазовый переход из СВ  $\rightarrow$  MSB сохраняется и при  $N \rightarrow \infty$ , но он становится переходом второго рода. Это заключение можно также проиллюстрировать зависимостью  $\Phi(x)$  и  $g(x)$  для разных  $N$ , вычисленных в соответствующей этому  $N$  точке перехода (рис. 22). Рисунки 22б, 22г имеют обычный масштаб  $x/N$ , на рис. 22а, 22в этот масштаб увеличен в  $\sqrt{N}$  раз. Видно, что толщина внутреннего субслоя в точке перехода масштабируется как  $\sqrt{N}$ , в то время как толщина всей щетки пропорциональна  $N$ . Это означает, что относительная доля плотного субслоя – величина порядка  $1/\sqrt{N}$  и стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Можно еще раз отметить подобие картины фазового перехода в случае полиэлектролитных и анизотропных щеток (ср. с рис. 18).

#### Перестройка структуры щеток при сжатии

Мы уже обсуждали перестройку полиэлектролитных щеток при сжатии. Для анизотропных щеток эффекты оказываются аналогичными.

При  $\eta = 0$  профиль плотности как целое сжимается, плотность звеньев в щетке растет. Если сжать двухфазную (микросегрегированную) щетку, у которой в несжатом состоянии имеется небольшой ЖК-субслой, то сжатие приводит к перераспределению материала между фазами в пользу ЖК-фазы. Внешний, набухший субслой постепенно тает, тогда как внутренний ЖК-субслой растет. Картина дальнейшего сжатия полно-



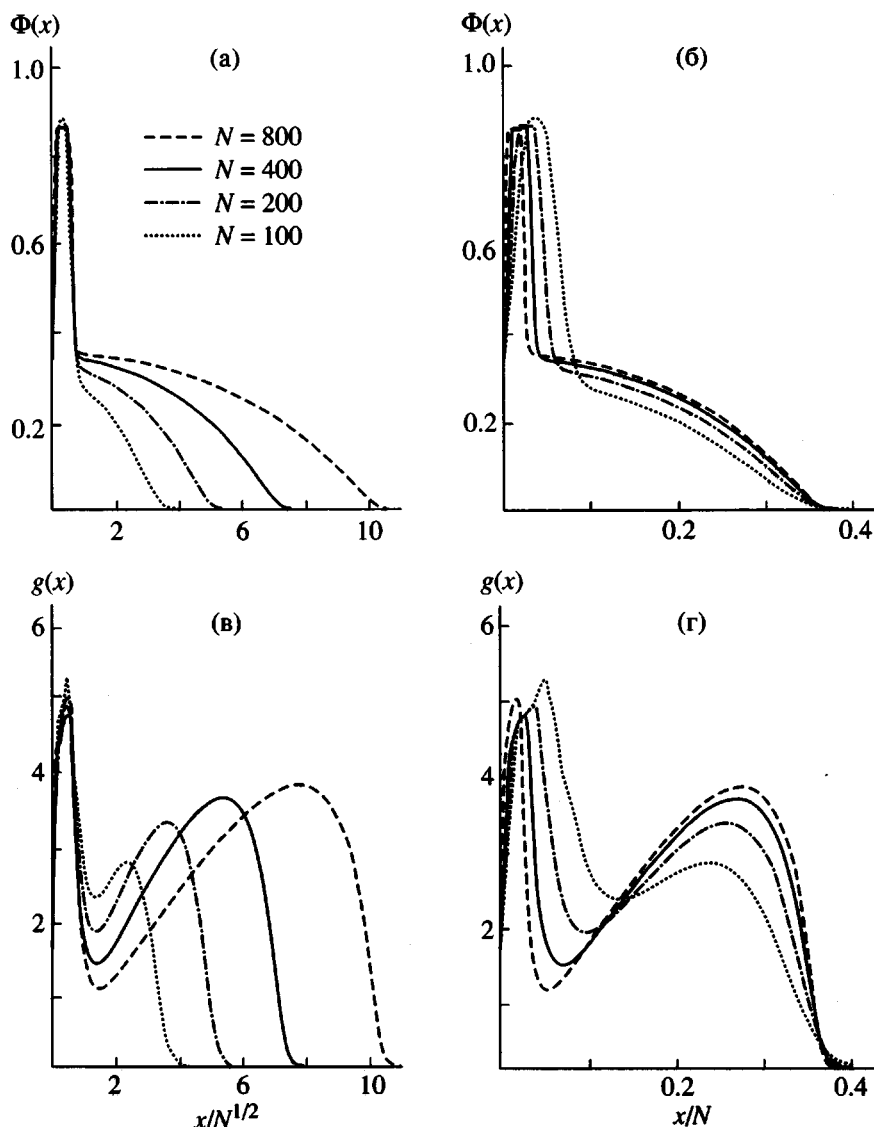


Рис. 22. Профили плотности (а, б) и распределения свободных концов (в, г) ЖК-щетке в точке фазового перехода при разных  $N$ , данные представлены в двух масштабах:  $x/N^{1/2}$  (а, в) и  $x/N$  (б, г).  $\sigma = 0.1$ ,  $\chi = 0$ .

стью ЖК-щетке достаточно очевидна, толщина ЖК-слоя из-за давления уменьшается, вследствие чего растет плотность заполнения ЖК-слоя. При больших сжатиях плотность распределения сегментов стремится к своему пределу, когда плотность заполнения ЖК-слоя  $\Phi \rightarrow 1$ , а высота щетки  $H \rightarrow \sigma N$ .

Наконец, сжатие щетки при промежуточных значениях энергии, когда  $\eta$  больше нуля, но несколько меньше значения  $\eta_c$  для несжатой щетки и, следовательно, в несжатом виде щетка стабильна в режиме СВ (рис. 23), приводит к формированию ЖК-субслоя и последующая картина сжатия аналогична уже рассмотренной. Еще более

наглядна серия аналогичных графиков для параметра порядка. Как хорошо видно из рис. 23б, параметр порядка при небольшом сжатии уменьшается аналогично случаю  $\eta = 0$ . Однако при некотором сжатии уменьшение параметра порядка сменяется его ростом, щетка становится двухфазной и последующая картина повторяет картину сжатия щетки с ЖК-субслоем.

Двухфазная щетка, по сравнению с набухшей щеткой, обладает одним дополнительным параметром – толщиной ЖК-субслоя, и можно ожидать, что увеличение свободной энергии при сжатии в ней будет меньшим: за счет игры между фазами щетка сможет частично компенсировать,

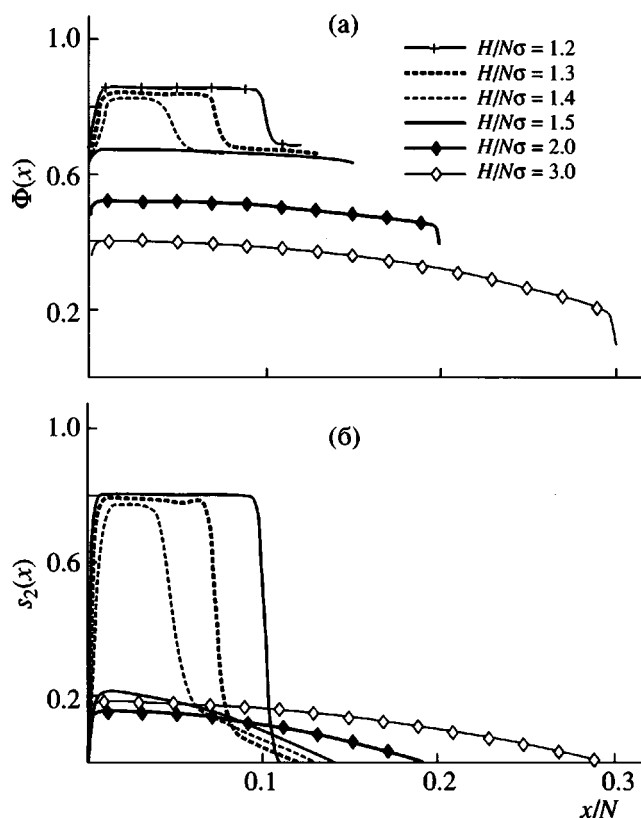


Рис. 23. Профили плотности (а) и параметр порядка (б) ЖК-щеткой, сжатой непроницаемой плоскостью, расположенной на расстоянии  $H$  от плоскости прививки.  $\sigma = 0.1$ ,  $N = 500$ ,  $\chi = 0$ ,  $\eta = 2.5$ .

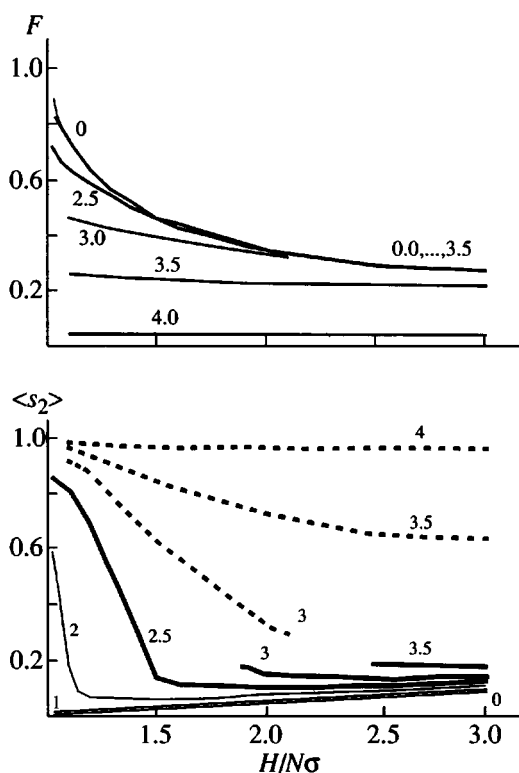


Рис. 24. Свободная энергия (а) и средний параметр порядка (б) ЖК-щеткой, сжимаемой плоскостью  $x = H$  для разных значений  $\eta$  (цифры у кривых).  $\sigma = 0.1$ ,  $N = 500$ ,  $\chi = 0$ .

смягчить результаты сжатия. Этот вывод полностью подтверждается данными по свободной энергии щетки при сжатии (рис. 24а). Сжатие набухшей щетки (кривая  $\eta = 0$ ) приводит к быстрому росту свободной энергии. Из-за малости параметра порядка в обыкновенной щетке положение кривых  $F(H)$  для всех  $\eta$  практически совпадает.

В некотором промежуточном интервале по  $\eta$  (кривые  $\eta = 2, 2.5, 3$ ), где в несжатой системе метастабильные состояния СВ отсутствуют, сжатие приводит к возникновению ЖК-субслоя и переходу щетки в режим MSB (рис. 23). На графике  $F(H)$  это выражается в отходе кривой  $F(H)$  для данного  $\eta$  от кривой  $F(H)$  для  $\eta = 0$  и замедлению роста свободной энергии.

Интересно поведение усредненного значения ориентационного параметра порядка  $\langle s_2 \rangle$  (формула (2.21) с  $f(x) = s_2(x)$ ) при сжатии (рис. 24б).

При  $\eta = 0$ , когда щетка находится в СВ-режиме, сжатие вызывает уменьшение параметра порядка. Это связано с ограничением степени растяжения цепей в щетке. При небольших  $\eta$ , напри-

мер  $\eta = 1$ , щетка ведет себя практически так же, как и щетка с  $\eta = 0$ . Поэтому при движении справа налево по кривым с  $\eta = 0$  и  $\eta = 1$   $\langle s_2 \rangle$  стремится к нулю.

При достаточно больших энергиях анизотропного взаимодействия, например  $\eta = 3.5$ , когда несжатая щетка находится в MSB-режиме, сжатие приводит к утолщению ЖК-слоя, так что при сжатии  $\langle s_2 \rangle \rightarrow 1$ .

В промежуточном случае, например  $\eta = 2.5$ , когда несжатая щетка находится в режиме СВ, первоначальное сжатие вначале напоминает сжатие щетки с  $\eta = 0$ ,  $\langle s_2 \rangle$  уменьшается. Когда  $H$  становится меньше некоторого значения, появляется ЖК-субслой, и  $\langle s_2 \rangle$  начинает расти (см. также рис. 23б).

При этом давление переводит щетку в режим MSB при средних значениях  $\eta$  либо непрерывно (кривые  $\eta = 2, 2.5$ ), либо скачком (кривая  $\eta = 3$ ). В последнем случае мы имеем фазовый переход первого рода при конечных  $N$ . В том случае, когда происходит фазовый переход первого рода,

имеется небольшой интервал  $H$ , где имеются сразу два решения (кривая  $\eta = 3$  на рис. 24б).

Таким образом, в ЖК-щетках, как и в полиэлектролитных щетках, сжатие является фактором, благоприятствующим возникновению ЖК-порядка в щетке. Этот вывод не связан с конкретным механизмом сжатия, например, сжатие двух ориентированных навстречу друг другу щеток приводит к полностью аналогичным результатам.

Любое сжатие вызывает повышение концентрации полимера в приграничной области, что и является фактором, благоприятствующим появлению ЖК-порядка. Другие способы повышения концентрации полимера вблизи плоскости прививки (ухудшение качества растворителя, увеличение плотности прививки) также уменьшают значение критической энергии  $\eta_c$ , при которой появляется ЖК-порядок.

#### *Взаимопроникновение двух щеток*

Поскольку взаимопроникновение обыкновенных щеток мало, сценарий сжатия двух щеток обычно похож на сценарий сжатия щетки непроницаемой стенкой. Однако есть и исключение – взаимное сжатие двух анизотропных щеток, образованных цепями с жесткостью, индуцированной ЖК-полем, – когда поведение всей системы становится весьма необычным [78]. Моделью цепей в такой системе являются решеточные цепи при запрете шага назад, так как шаг вбок становится с ростом  $\eta$  все более термодинамически невыгодным и жесткость цепей растет. Анизотропные щетки с индуцированной жесткостью упакованы в ЖК-слое в виде длинных негнущихся складок и мы их будем называть в дальнейшем складчатыми ЖК-щетками (FLC).

На рис. 25а–25в представлена эволюция профилей плотности FLC-щетке при уменьшении расстояния  $2H$  между плоскостями прививки щеток. Энергия анизотропного взаимодействия взята достаточно большой ( $\eta = 5$ ) для того, чтобы щетка уже в начальном состоянии была в LC (точнее, в FLC) состоянии с плотностью сегментов в ней  $\Phi \sim 1$ . Возьмем две далеко отстоящие щетки (рис. 25а, штриховые линии) и начнем их сжимать, сокращая расстояние между ними. Вплоть до момента касания щеток, показанного на рис. 25а сплошными линиями, не происходит практически ничего, поскольку взаимодействие ничтожно мало.

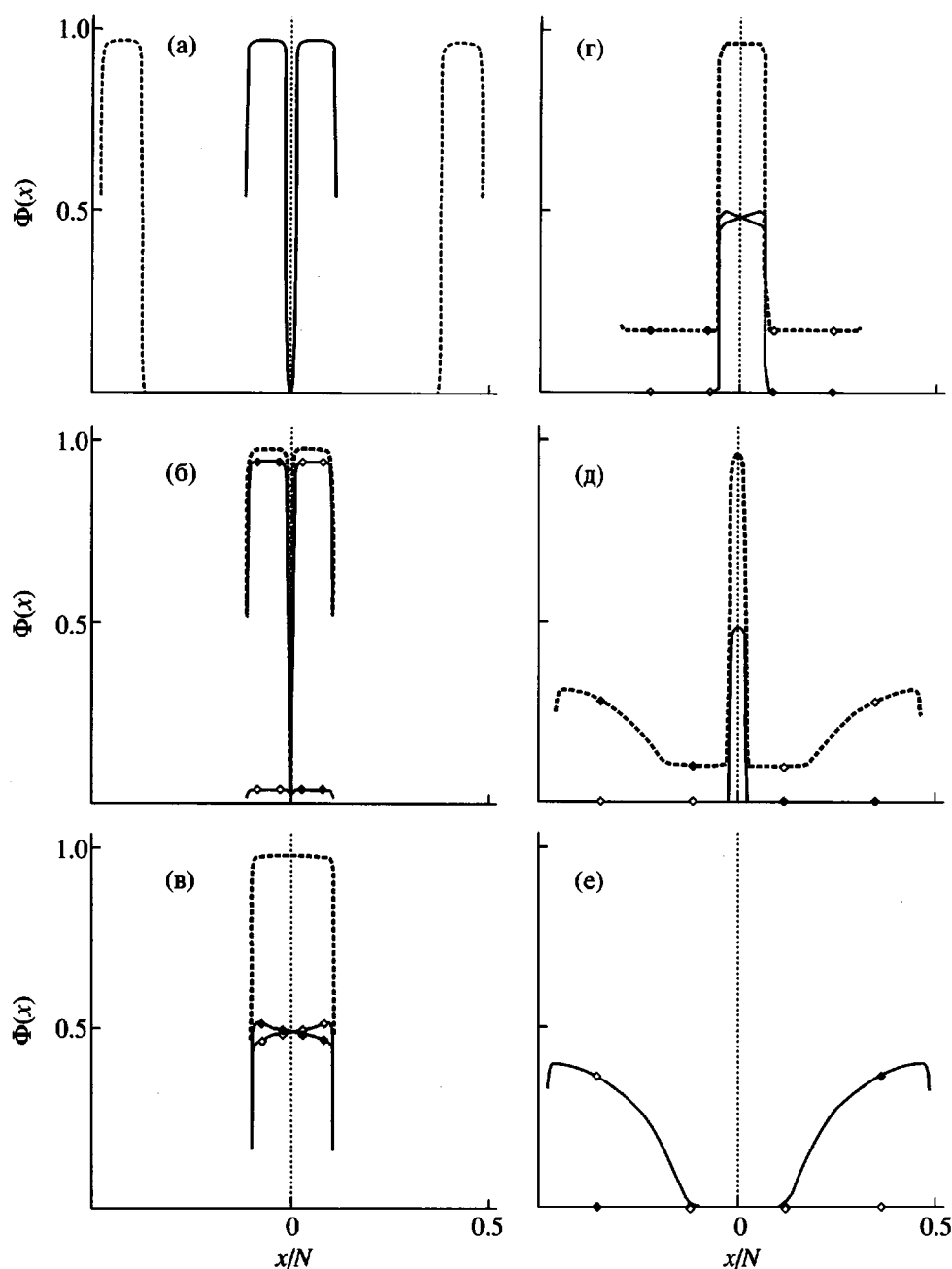
Однако уже слабый контакт щеток приводит к их перестройке, рис. 25б. При слабом сжатии большая доля сегментов каждой щетки проника-

ет сквозь другую щетку вплоть до плоскости прививки другой щетки. При дальнейшем сжатии, рис. 25в, щетки проникают друг в друга полностью, формируя объединенную систему из двух щеток. В этой системе каждая щетка вносит вклад порядка  $\Phi \sim 0.5$  в суммарную плотность  $\Phi \sim 1$ . Согласно проведенным расчетам, щетки не распадаются при растяжении, т.е. являются как бы “склеенными”, система склеенных щеток (GB), рис. 25г–25д.

Однако теперь склеенное состояние остается неоднородным. При небольшом растяжении, рис. 25г, плотный субслой, в котором сконцентрированы свободные концы, остается лишь в средней части щетки, а вблизи обеих плоскостей прививки образуются сильно вытянутые субслои, имеющие небольшую постоянную плотность. При этом каждая из щеток уже не достает до плоскости прививки противоположной щетки, а заканчивается в среднем (плотном) субслое. При росте растяжения толщина среднего плотного субслоя уменьшается, а приграничных субслоев увеличивается. Незадолго до разрыва, рис. 25д, часть цепочек отрывается от центрального субслоя, формируя вблизи обеих поверхностей прививки обыкновенную набухшую щетку. Поэтому когда происходит окончательный разрыв, рис. 25е, обе независимые щетки остаются в режиме СВ даже в том случае, если этот режим является метастабильным. Равновесной конфигурацией при данном расстоянии между щетками является пара ЖК-щеток, показанная пунктиром на рис. 25а. На рис. 25 положение плоскости прививки левой (правой) щетки совпадает с крайней левой (правой) точкой соответствующей кривой распределения плотности.

Сосуществование компактной и вытянутой микрофаз типично при растягивании сколлапсированных полимерных систем. Например, это имеет место при растяжении за свободные концы сколлапсированной в плохом растворителе щетки [83, 84, 103]. В исследуемой системе (щетке, сформированные из мезогенных цепей) этот тип фазового разделения дополняет фазовое разделение при росте анизотропного взаимодействия или при сжатии.

Разнообразие состояний, которые обнаруживаются в исследуемой системе, показывает наличие не только одного глобального минимума, но и локальных минимумов, отвечающих метастабильным состояниям. Как видно из рис. 26, график зависимости свободной энергии от расстояния между щетками содержит три ветви, соответствующие режимам СВ, MSB/FLC и GB. Кривые для режимов СВ и MSB/FLC похожи на аналогич-

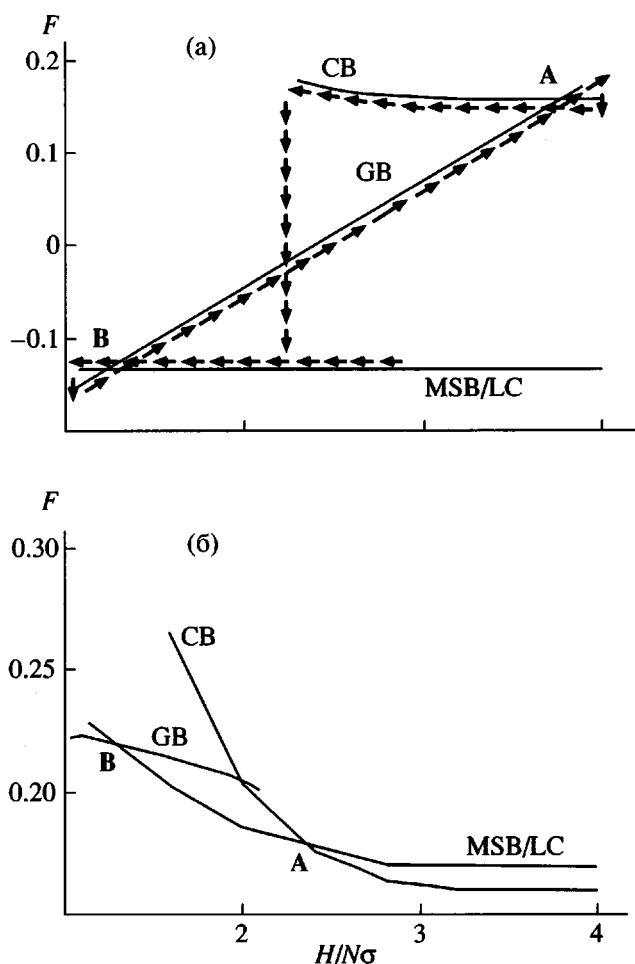


**Рис. 25.** Профили плотности двух встречных ЖК-щеток с индуцированной жесткостью при их сжатии (уменьшении  $H$ , а–в) и растяжении (возрастании  $H$ , г–е).  $\sigma = 0.1$ ,  $N = 500$ ,  $\chi = 0$ ,  $\eta = 5$ . Данные для левой щетки помечены черными маркерами, а для правой – белыми; суммарная плотность показана пунктиром.

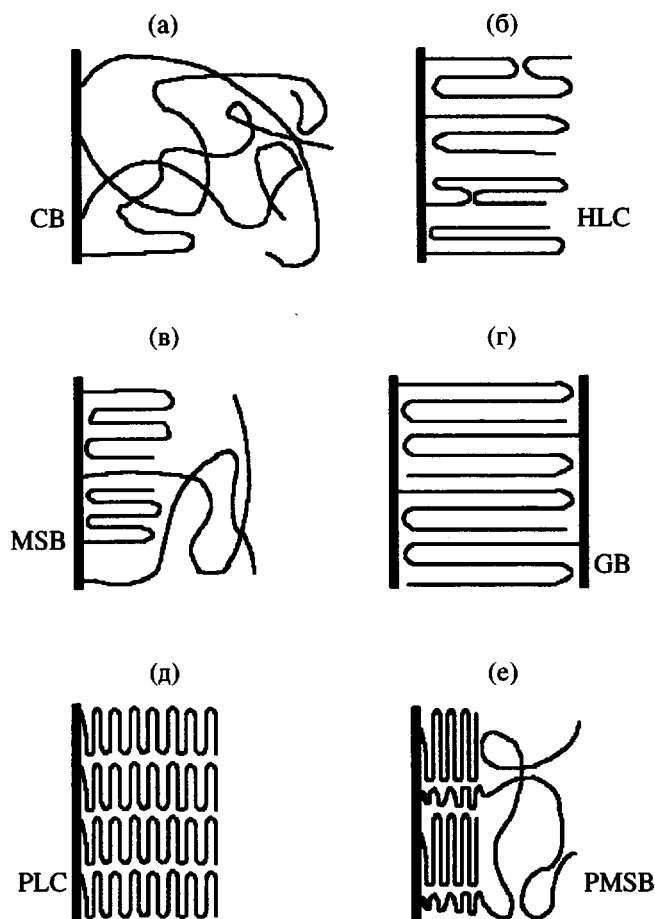
ные кривые, полученные в случае сжатия щетки непроницаемой стенкой, рис. 24а.

Третья ветвь на графике свободной энергии соответствует режиму GB. Видно, что при достаточно сильных сжатиях у этого режима наименьшая свободная энергия при всех  $\eta$ , т.е. он является стабильным, тогда как режим LC – метастабильным. Пересечение этих кривых происходит в

некоторой точке, являющейся, следовательно, точкой фазового перехода первого рода  $LC \rightarrow GB$ . При растяжении система GB становится метастабильной, но тем не менее может не разрушиться вплоть до сильных растяжений. Интересно отметить, что во всех случаях кривая для GB пересекает и кривую для СВ, после чего практически сразу происходит разрыв системы на две стабильные или метастабильные обыкновенные щетки.



**Рис. 26.** Свободная энергия  $F(H)$  системы сдавливаемых щеток как функция степени сдавливания  $H/N\sigma$ . а:  $\eta = 5.0$ , в свободном состоянии равновесна ЖК-структура; б:  $\eta = 4.15$ , в свободном состоянии равновесна СВ-структура; ход изменения  $H$  показан стрелками.  $\sigma = 0.1$ ,  $N = 500$ ,  $\chi = 0$ .



**Рис. 27.** Условные изображения возможных состояний в ЖК-щетках. а – обыкновенная набухшая щетка СВ; б – гомеотропная жидкокристаллическая щетка HLC; в – (гомеотропная) микро-сегрегированная щетка MSB; г – система склеенных щеток GB; д – планарная жидкокристаллическая щетка PLC; е – планарная микро-сегрегированная щетка PMSB.

#### Другие направления изучения анизотропных щеток

Завершая обсуждение ЖК-щеток, отметим, что мы ограничились лишь щетками с гомеотропным ЖК-порядком. В сухих щетках возможно появление метастабильного планарного ЖК-порядка [81]. В работе [82] также показано существование двухфазной микро-сегрегированной планарной щетки. На рис. 27 условно изображены состояния, теоретически полученные в анизотропных щетках.

Интересно протекает ЖК-коллапс в анизотропных щетках, состоящих из цепей разной длины. Вспомним тот факт (рис. 6), что если в щетке присутствуют цепочки разной длины, то концы бо-

лее длинных цепочек оказываются выдавленными на периферию щетки и оказывают давление на более короткие. Это верно и в случае анизотропных щеток. На рис. 28 представлены три стадии ЖК-коллапса в щетке с разной длиной составляющих ее цепей. На рис. 28а изображен сам момент коллапса системы, показанной на рис. 6. Хорошо видно, что первыми кристаллизуются более короткие цепочки (кривая 1). С ростом  $\eta$ , рис. 28б, ЖК-слой начинает заполняться более длинными цепочками (кривая 2). На рис. 28в показана финальная стадия ЖК-коллапса – щетка коллапсировала вся, но обратите внимание, что более короткие цепочки (кривая 1) как бы набух-

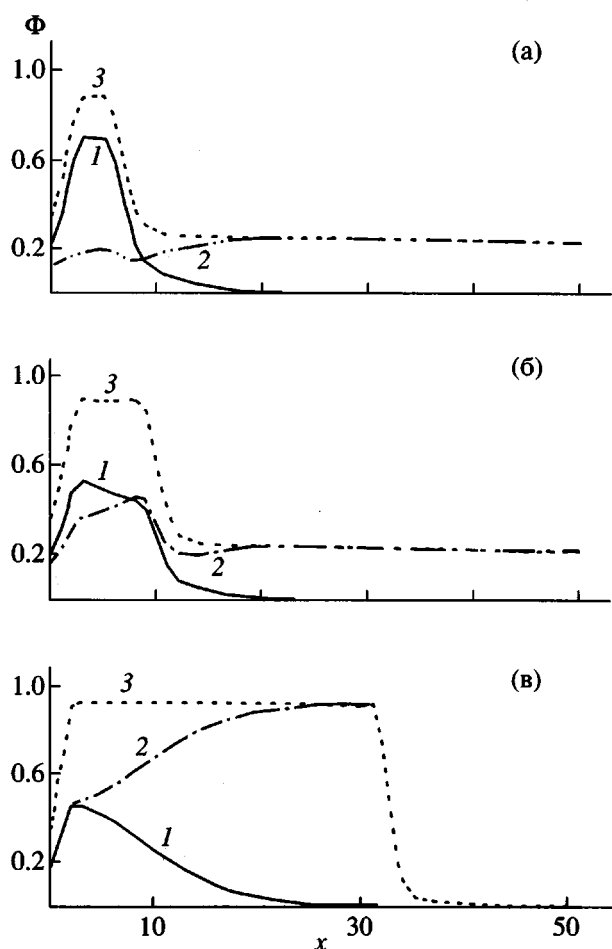


Рис. 28. Профили парциальных (1, 2) и суммарной (3) плотностей ЖК-щеточки, состоящей из цепей разной длины в точке фазового перехода  $\eta = \eta_c = 3.45$  (а), при  $\eta_c < \eta = 3.6$  (б) и при достаточно большом значении  $\eta = 4$ , когда щетка целиком находится в ЖК-состоянии (в); 1 – короткая субщетка с  $\sigma_2 = 0.05$  и  $N_2 = 200$ ; 2 – длинная субщетка с  $\sigma_1 = 0.05$  и  $N_1 = 400$ ; 3 – вся щетка.

ли в ЖК-слое, образованном более длинными (кривая 2).

Успехи в исследовании термотропного упорядочения ЖК-щеток снова поставили в повестку дня изучение лиотропного упорядочения. Стало ясно, что первые неудачи в поиске фазовых переходов при лиотропном упорядочении щеток [70–72] были связаны с отсутствием в этих теориях второго параметра, типа параметра Флори  $\chi$  или степени сжатия щетки непроницаемой стенкой, поэтому можно ожидать появления новых работ на эту тему.

## 6. ЩЕТКИ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Выше мы обсудили фазовые переходы в полимерных щетках при наличии специфических взаимодействий между группами, входящими в полимерные цепи (электростатические взаимодействия и взаимодействия мезогенных групп). Покажем в этом разделе, что свойства растворителя также оказывают сильное влияние на характеристики и способ перестройки щеток. Речь пойдет о смешанном растворителе. В случае смеси осадитель–растворитель (назовем компоненты А и В) состояние щетки, очевидно, зависит от содержания смеси. В осадителе А щетка находится в коллапсированном состоянии, а по мере добавления осадителя В она набухает, как это было исследовано экспериментально [85] и теоретически [86–88].

Анализ показал, что в случае совместимых растворителей переход осуществляется плавно и не носит фазовый характер. Более того, зависимость набухания щетки от состава растворителя приблизительно описывается зависимостью набухания щетки в однокомпонентном растворителе с эффективным параметром Флори  $\chi_{eff}$ , меняющимся от состава растворителя [88]

$$\chi_{eff} = \chi_A \Phi_A^{out} + \chi_B \Phi_B^{out} - \chi_{AB} \Phi_A^{out} \Phi_B^{out}, \quad (6.1)$$

где  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  и  $\chi_{AB}$  – параметры Флори–Хаггинса для взаимодействия компонент растворителя с полимером и друг с другом, и  $\chi_{AB} \leq 2$  для совместимости растворителей. Подчеркнем, что выражение, связывающее  $\chi_{eff}$  с составом внешнего растворителя (6.1), получено в предположении об отсутствии избирательной сольватации лучшего растворителя В щеткой. Вместе с тем, хотя этот эффект имеет место, выражение (6.1) неплохо описывает изменение толщины щетки при переходе коллапс–набухание. В то же время существование эффекта избирательной сольватации приводит к тому, что состав растворителя внутри щетки сильно отличается от состава внешнего растворителя в сторону преобладания лучшего растворителя В. В итоге, как было отмечено в эксперименте [85] и подтверждено теоретически [88], растворитель внутри щетки может быть преимущественно хорошим, а степень ее набухания оставаться малой, как в коллапсированном состоянии.

Этот эффект может стать особенно сильным в случае несмешивающихся растворителей,  $\chi_{AB} > 2$  [90–93]. Более того, согласно теории, “аномальный” коллапс щетки должен иметь место при высоком содержании в ней лучшего растворителя. Отметим, что такой коллапс может наблюдаться

лишь при выполнении достаточно специфических условий: обе несмешивающиеся компоненты растворителя должны быть именно растворителями для щетки ( $\chi_B < \chi_A < 0.5$ ). Тем не менее такая система возможна, известным примером является раствор в воде и органике полиоксиэтилена. Анализ показывает, что все изменения состава щетки осуществляются в условиях малого содержания лучшего растворителя в условиях гомогенной внешней среды.

Рассмотрим рис. 29, где показаны профили плотности и распределения свободных концов щетки, находящейся в худшем из двух растворителей А ( $\chi_A = 0.3$ ), по мере увеличения объемной доли лучшего растворителя В ( $\chi_B = 0$ ). Хорошо видно, что с ростом концентрации растворителя В щетка слегка прижимается к плоскости прививки, оставаясь однофазной (кривые 1, 2). При дальнейшем повышении концентрации  $\Phi_B$  щетка расслаивается на две фазы: внутреннюю, богатую В (В-rich фаза), и наружную, богатую А (А-rich фаза). Функция распределения свободных концов становится бимодальной (кривая 3). Дальнейший рост концентрации  $\Phi_B$  приводит к тому, что внутренняя субфаза занимает всю щетку (кривая 4), а затем она постепенно начинает набухать (кривая 5), пока снова не набухнет (кривая 6). Разница между кривыми 1 и 6 состоит в том, что кривая 1 соответствует набуханию щетки в худшем из двух растворителей, поэтому степень ее вытянутости меньше, чем у кривой 6. При небольшой плотности прививки появление двухфазной щетки происходит как фазовый переход первого рода. Свободная энергия в этом случае ведет себя схоже с рис. 15, с естественной заменой  $\chi \rightarrow \Phi_B$ .

Изменение средневзвешенной плотности щетки (формула (2.22)) для разных  $\sigma$  аналогично рис. 21а для ЖК-щеток, а также аналогичным результатам для полиэлектролитных щеток: фазовый переход первого рода проходит только при низких плотностях прививки, при больших  $\sigma$  переход непрерывен. Изменение длины цепей в щетке приводит к результатам, аналогичным рис. 17а для полиэлектролитных щеток и рис. 21б для ЖК-щеток: величина скачка при повышении  $N$  уменьшается. В точке фазового перехода относительная величина более плотного слоя при увеличении длины цепочек уменьшается, аналогичную картину поведения мы видели на рис. 18а и рис. 22б. Эти данные здесь для краткости опущены.

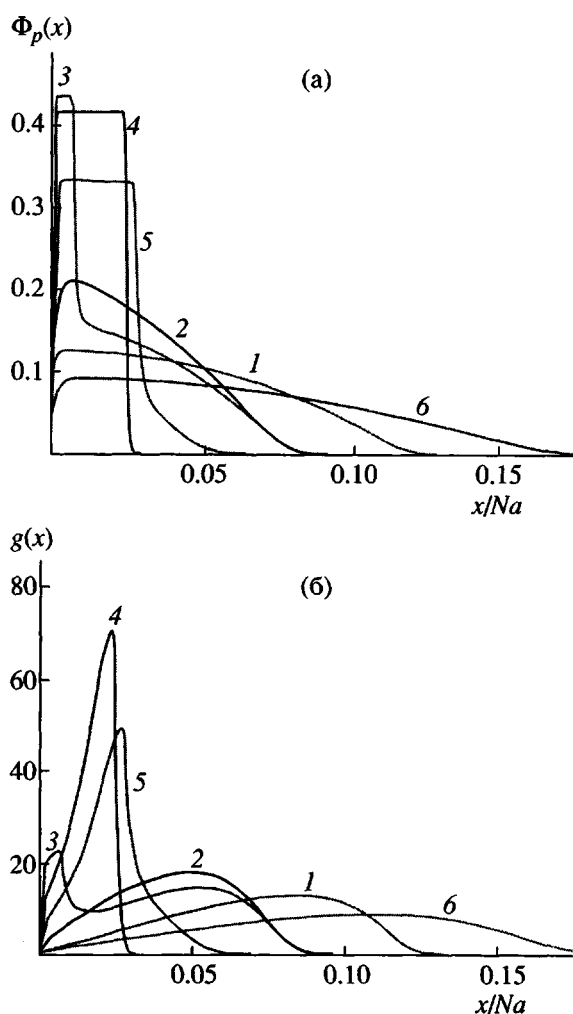


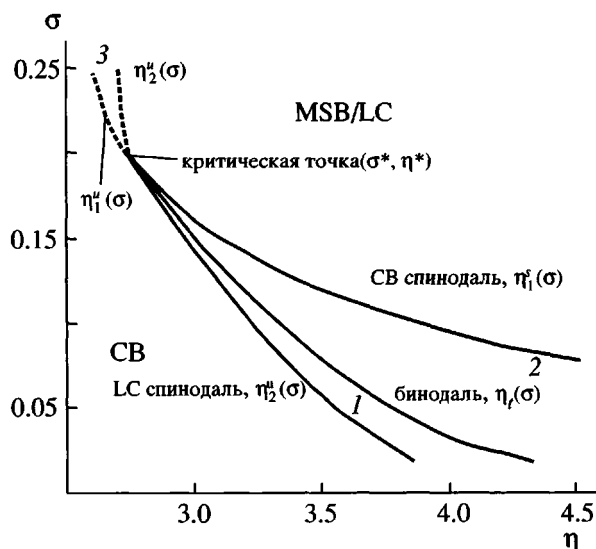
Рис. 29. Профили плотности (а) и распределения свободных концов (б) щетки в растворителе, состоящем из двух несмешивающихся компонент. Концентрация  $\Phi_B$  возрастает от кривой 1 до кривой 6.  $\sigma = 0.01$ ,  $N = 1000$ ,  $\chi_B = 0$ ,  $\chi_A = 0.3$ ,  $\chi_{AB} = 3.5$ .

Отметим, что в такой системе существует еще дополнительный эффект – адсорбция полимера на границе раздела А-rich и В-rich фаз, который приводит к увеличению  $\Phi_p$  на границе между фазами (см. подробное работу [93]).

## 7. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЩЕТКАХ

Первые исследования фазовых переходов в плоских полимерных щетках появились около 10 лет назад [94–96], в них обсуждался вопрос, возможны ли вообще фазовые переходы в плоских щетках. Первоначальный отрицательный ответ связан с тем, что коллапс щеток в плохом растворителе проходит постепенно, т.е. не является фазовым переходом.





**Рис. 30.** Фазовая диаграмма ЖК-щетki в переменных  $(\sigma, \eta)$ . Сплошными линиями указаны бинадаль  $\eta_b(\sigma)$  и спинодали набухшей однофазной  $\eta_1^s(\sigma)$  и двухфазной микросегрегированной  $\eta_2^s(\sigma)$  щеток. В области СВ возможны только набухшие состояния; в области MSB/LC – могут быть обнаружены только MSB-состояния (при больших  $\eta$  – ЖК-состояния). 1 – СВ-состояние равновесно, но может быть обнаружено метастабильное двухфазное MSB-состояние с LC-субслоем; 2 – MSB-состояние равновесно, но может быть обнаружено метастабильное СВ-состояние; 3 – закритический переходный режим, где нет разницы между однофазной и двухфазной щетками. Штриховые линии – примерные границы  $(\eta_1^u(\sigma) \text{ и } \eta_2^u(\sigma))$  области 3.

Тем не менее, вскоре были обнаружены по крайней мере три типа систем в щетках – полиэлектролитные и анизотропные щетки и щетки в двухкомпонентном растворителе, – в которых было доказано существование фазовых переходов. Феноменология фазовых переходов в таких системах изложена в трех предыдущих главах. Здесь же мы постараемся подчеркнуть общие черты фазовых переходов в плоских щетках. Управляющий параметр фазового перехода в каждом конкретном случае свой: энергия анизотропного взаимодействия  $\eta$  в ЖК-щетках; качество растворителя  $\chi$  или электростатические параметры в полиэлектролитных щетках; концентрация лучшего растворителя для случая щетки в смешанном растворителе; во всех случаях управляющим параметром перехода может также быть

степень сжатия щетки непроницаемой для полимера плоскостью. Дадим управляющему параметру общее обозначение  $\eta$ , имея в виду, что иллюстрировать результаты мы будем на примере ЖК-щеток (рис. 30), но все выводы остаются верными и для любого другого управляющего параметра перехода. Незначительные изменения управляющего параметра  $\eta$  вблизи точки перехода приводят к фазовому переходу из одного состояния в другое. Будем также всегда считать, что появление плотной микрофазы в обыкновенной набухшей щетке (conventional brush, CB) происходит при росте управляющего параметра, в противном случае (например, при сжатии щетки плоскостью  $x = H$ ) за управляющий параметр всегда можно принять обратную величину (например,  $\eta = 1/H$ ).

Общая картина фазового перехода в щетках выглядит следующим образом.

1. При маленьких значениях управляющего параметра щетка существует только в вытянутом (набухшем) СВ-состоянии (рис. 14, 20а и 29а). При больших значениях управляющего параметра в случаях 1 и 2 (полиэлектролитная и ЖК-щетki) единственно возможным состоянием является коллапсированная щетка (рис. 14 и 20а). В случае 3 картина коллапса разыгрывается в узкой области состава растворителя вблизи точки перехода, при дальнейшем изменении состава щетка снова набухает (рис. 29а).

2. Есть область промежуточных значений управляющего параметра, где сосуществуют две микрофазы, т.е. щетка является двухфазной или микросегрегированной (MSB). Плотная фаза всегда располагается вблизи плоскости прививки. Набухшая фаза всегда располагается во внешней части щетки (рис. 14, 20а, 29а). В MSB-режиме функция распределения свободных концов становится двугорбой (рис. 16, 20б, 29б).

3. В двухфазной щетке отдельные цепочки щетки никогда не бывают частично коллапсированными и частично вытянутыми, напротив, они четко разделяются на две группы: полностью коллапсированные (без набухших “хвостов”) и полностью вытянутые (без особенностей профиля плотности в приграничном слое). Каждая из этих групп цепочек отвечает за “свой” субслой в щетке. Соотношение объемов субслоев (или микрофаз) меняется при изменении управляющего параметра (увеличение управляющего параметра приводит к увеличению коллапсированной фазы и наоборот). Таким образом меняется доля цепочек, отвечающих за соответствующий субслой в щетке. Коллапсировавшие цепочки не участвуют

в формировании набухшего слоя и тем самым понижают эффективную плотность прививки для оставшихся цепочек, позволяя им оставаться набухшими. Процесс роста плотного субслоя за счет набухшего не может продолжаться бесконечно. При некотором значении управляющего параметра набухший субслой полностью исчезает и щетка становится однофазной коллапсированной со ступенькообразным распределением плотности в ней. (Для щетки в смешанном растворителе это состояние не является конечным, так как при дальнейшем повышении концентрации лучшего растворителя щетка снова начинает набухать, но уже в лучшем растворителе. Вначале она опять становится двухфазной, а затем и набухшей однофазной (рис. 29).)

4. При достаточно малых плотностях прививки  $\sigma < \sigma^*$  и конечных значениях степени полимеризации  $N$  новая фаза появляется скачкообразно при некотором значении управляющего параметра  $\eta$ , что типично для фазовых переходов первого рода. Соответственно скачкообразно меняются средние характеристики щетки (рис. 17 и 21). Точка  $\eta$  имеет смысл точки фазового перехода и принадлежит бинадали  $\eta_c(\sigma)$ , показанной на рис. 30 сплошной линией.

5. При достаточно малых плотностях прививки  $\sigma < \sigma^*$  и конечных значениях  $N$  при переходе от однофазной щетки к двухфазной наблюдается еще ряд особенностей. Вблизи точки перехода  $\eta$ , существует целый интервал значений  $[\eta_2^s, \eta_1^s]$ , где могут быть обнаружены оба типа состояний, из которых одно является равновесным, а другое – метастабильным. Такое положение типично для фазовых переходов первого рода. Как правило, двухфазная щетка бывает метастабильной лишь в очень узком интервале значений управляющего параметра  $\eta_2^s < \eta < \eta_1$ , тогда как диапазон метастабильности однофазной вытянутой щетки  $\eta_1 < \eta < \eta_1^s$  заметно больше. Точки  $\eta_1^s$  и  $\eta_2^s$  принадлежат спинодалям (т.е. кривым, где заканчиваются области метастабильности) однофазной и двухфазной щеток соответственно, что мы подчеркиваем индексом “s”. Обе спинодали  $\eta_1^s(\sigma)$  и  $\eta_2^s(\sigma)$  показаны на рис. 30 сплошными линиями.

6. При росте плотности прививки  $\sigma$  к  $\sigma^*$  фазовый характер перехода от однофазной щетки к двухфазной ослабевает: уменьшается гистерезис (т.е. длина отрезка  $[\eta_2^s, \eta_1^s]$ ); в точке перехода уменьшаются скачки средних характеристик щетки. При  $\sigma = \sigma^*$  диапазон значений управляющего параметра, где возможно обнаружение обоих состояний щетки, вырождается в точку  $\eta^*$ . Точка  $(\sigma^*, \eta^*)$  является точкой окончания кривой фазовых переходов первого рода  $\eta_c(\sigma)$  (а также обеих спинодалей  $\eta_1^s(\sigma)$  и  $\eta_2^s(\sigma)$ ) и, следовательно, критической точкой [104].

7. С ростом степени полимеризации цепей в щетке  $N$  происходит ослабление фазового характера перехода от однофазной щетки к двухфазной. Именно: уменьшается диапазон значений управляющего параметра, где обнаруживается гистерезис (сокращается длина отрезка  $[\eta_2^s, \eta_1^s]$ ); уменьшается, стремясь к нулю, относительная доля коллапсированной фазы в точке фазового перехода и, как следствие, уменьшается величина скачков средних характеристик щетки в точке перехода. Уменьшение с ростом  $N$  относительной доли коллапсированной фазы означает, что высота этой фазы,  $H_f \sim N^\delta$ , растет медленнее, чем высота всей щетки  $H \sim N$ , т.е.  $\delta < 1$ . Для нескольких изученных случаев (см. рис. 18 для полиэлектролитных щеток и рис. 22 для ЖК-щеток)  $\delta = 0.5$ , т.е. относительная доля коллапсированной фазы уменьшается как  $N^{-0.5}$ . При очень больших  $N$ , хотя этот переход остается фазовым переходом первого рода, он становится почти неотличим от фазового перехода второго рода. В пределе  $N \rightarrow \infty$  переход становится непрерывным. Это означает, что точка  $N = \infty$  является критической точкой для всех  $\sigma < \sigma^*$ .

8. При плотностях прививки  $\sigma > \sigma^*$  переход от однофазной набухшей щетки к двухфазной щетке при изменении управляющего параметра также имеет место, но проходит непрерывно. В некотором интервале значений управляющего параметра  $\eta_1''(\sigma) < \eta < \eta_2''(\sigma)$  плотная фаза возникает постепенного в тонком слое вблизи плоскости прививки путем постепенного уплотнения приграничного слоя. В этом интервале неопределенности довольно затруднительно отнести щетку к СВ- или MSB-режимам. Границы этого интервала не являются строго определенными, так как проводятся субъективно как границы областей,

где щетку можно вполне считать набухшей или микросегрегированной, на рис. 30 эти границы показаны штриховыми линиями. При достижении некоторой плотности щетки в данном приграничном слое начинается "экспансия" вширь: плотная фаза растет в основном по высоте щетки. Средние характеристики щетки (плотность звеньев, параметр порядка и др.) изменяются непрерывно, но разница значений этих величин для двух сосуществующих микрофаз конечна. Утверждения, приведенные в пп. 1, 2, 3, остаются в силе и для случая  $\sigma > \sigma^*$ .

9. Проведенное в этой работе рассмотрение коллапса плоских щеток базировалось на предположении о гомогенности системы в латеральных направлениях. В случае очень малой плотности прививки данное предположение может не выполняться в условиях коллапса. Существенным, однако, и в этом случае является сосуществование фаз (коллапсированной и вытянутой) внутри щетки. Меняется и форма коллапсировавшего домена, которая становится не плоской, а сферической. Такие структуры были впервые обнаружены методом симуляции [97], а затем подробно исследованы в ряде работ [98–103].

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы очень признательны И.Я. Ерухимовичу, Е.Б. Жулиной, А.М. Скворцову, В.А. Прямыцыну и А.А. Полоцкому, прочитавшим статью в рукописи и высказавшим много ценных замечаний.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander S. // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. № 8. P. 977.
2. de Gennes P.-G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
4. Halperin A., Tirrel M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
5. Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T. // Polymer at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
6. Prucker O., R  he J. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 592.
7. Prucker O., R  he J. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 602.
8. Prucker O., Schimmel M., Tovar G., Knoll W., R  he J. // Adv. Mater. 1999. V. 10. P. 1073.
9. Guo X., Weiss A., Ballauff M. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 6043.
10. Guo X., Ballauff M. // Langmuir. Special Issue "Colloid Science Matured".
11. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New-York: Cornell Univ. Press, 1953.
12. де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М: Мир, 1982.
13. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
14. Birshstein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1953.
15. Бирштейн Т.М., Караев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1882.
16. Cosgrove T., Heath T., van Lent B., Leermakers F., Scheutjens J.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1692.
17. Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
18. Скворцов А.М., Горбунов А.А., Павлушков И.В., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
19. Wijmans C.M., Scheutjens J.M., Zhulina E.B. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 2657.
20. Scheutjens J.M., Fleer G.J. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 12. P. 1619.
21. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. С. 1242.
22. Жулина Е.Б., Прямыцын В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
23. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 413.
24. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
25. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 889.

26. Амосков В.М., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1198.
27. Shim D.F.K., Cates M.E. // J. Phys. (Paris). 1989. V. 50. P. 3535.
28. Milner S.T., Witten T.A., Cates M. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 853.
29. Birshstein T.M., Lyatskaya Y.V., Zhulina E.B. // Polymer. 1990. V. 31. № 11. P. 2185.
30. Бирштейн Т.М., Ляцкая Ю.В., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. N.8. С. 1704.
31. Curie E.P.K., Wagemaker M., Cohen Stuart M.A., van Well A.A. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 9041.
32. Zhulina E.B., Birshstein T.M., Lyatskaya Y.V. // Polymer. 1991. V. 32. № 7. P. 1299.
33. Zhulina E.B., Birshstein T.M., Lyatskaya Y.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 332.
34. Zhulina E.B., Birshstein T.M., Lyatskaya Y.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 343.
35. Zhulina E.B., Birshstein T.M., Lyatskaya Y.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 13. P. 2750.
36. Жулина Е.Б., Семенов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 177.
37. Wijmans C.M., Zhulina E.B., Fleer G.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 3238.
38. Birshstein T.M., Zhulina E.B. // Macromol.Theory Simul. 1997. V. 6. № 6. P. 1169.
39. Birshstein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1554.
40. Daoud M., Cotton J.P. // J. Phys. (Paris). 1982. V. 43. P. 531.
41. Candau F., Rempp R., Beniot H. // Macromolecules. 1972. V. 5. P. 627.
42. Zimm B., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.
43. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
44. Fredrickson G.H. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 2825.
45. Rouault Y., Borisov O.V. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2605.
46. Saariaho M., Ikkala O., ten Brinke G. // J. of Chem. Phys. 1999. V.110. № 2. P.1180.
47. Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.
48. Khalatur P.G., Shirvanyanz D.G., Starovitova N.Yu., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
49. Barrat J.L., Joanny J.F. // Europhys. Lett. 1993. V. 24. P. 333.
50. Fixman M., Skolnik J. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 843.
51. Misra S., Varausi S., Varausi P.P. // Macromolecules. 1989. V.22. № 11. P. 4173.
52. Böhmer M.R., Evers O.A., Scheutjens J.M.H.M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2288.
53. Pincus P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2912.
54. Borisov O.V., Birshstein T.M., Zhulina E.B. // J. Phys. (Paris)II. 1991. V. 1. P. 512.
55. Ross R., Pincus P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1503.
56. Zhulina E.B., Borisov O.V., Birshstein T.M. // J. Phys. (Paris)II. 1992. V. 2. P. 63.
57. Borisov O.V., Birshstein T.M., Zhulina E.B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4795.
58. Misra S., Varausi S. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 146. № 1. P. 251.
59. Israels R., Leemakers F., Fleer G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3087.
60. Zhulina E.B., Birshstein T.M., Borisov O.V. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1491.
61. Lyatskaya Y.V., Leermaker F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B., Birshstein T.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3562.
62. Raphael E., Joanny J.F. // Europhys.Lett. 1990. № 13. P. 623.

63. Zhulina E.B., Borisov O.V. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 2618.
64. Biver C., Hariharan R., Mays J., Russel W.B. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 1787.
65. Hariharan R., Biver C., Mays J., Russel W.B. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 1787.
66. Zhulina E.B., Borisov O.V., Birshtein T.M. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 24. P. 8189.
67. Pryamitsyn V. A., Leermaker F. A. M., Fler G. J., Zhulina E. B. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 25. P. 8260.
68. Zhulina E.B., Borisov O.V. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 5952.
69. Амосков В.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. С.-Петербург: ИВС РАН, 1998.
70. Колегов В.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1983.
71. Wijmans C. M. // *Copolymers at the Solid – Liquid Interface*, Thesis Wageningen, 1994.
72. Wijmans C.M., Leermakers F.A.M., Fler G.J. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 8214.
73. Maier W., Saupe A. // *Z. Naturforsch. A*. 1959. V. 14. № 10. P. 882.
74. Pickett G.T., Witten T.A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4569.
75. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
76. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A., Polotskij A.A. // *Macromol. Theory Simul.* 1996. V. 5. № 2. P. 215.
77. Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 151.
78. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 11. P. 3720.
79. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.I., Polotsky A.A. // *Computational and Theoretical Polymer Science*. 1998. V. 8. № 1/2. P. 179.
80. Klushin L.I., Birshtein T.M., Mercurieva A.A. // *Macromol. Theory Simul.* 1998. V. 7. № 5. P. 483.
81. Birshtein T.M., Amoskov V.A. // *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000. V. 10. P. 159.
82. Амосков В.М., Бирштейн Т.М. // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 4. С. 612.
83. Halperin A., Zhulina E.B. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 5393.
84. Zhulina E.B., Halperin A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 5730.
85. Auroy P., Auvray L. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 4134.
86. Lai P.-Y., Halperin A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 4134.
87. Marko J.F. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 313.
88. Birshtein T.M., Lyatskaya Yu.V. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 1256.
89. Wolterink J.K., Leermaker F.A.M., Fler G.J., Koopal L.K., Zhulina E.B., Borisov O.V. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. N. 7.
90. de Gennes P.-G., *C.R.Acad.Sci. Paris, Ser.II*. 1996. V. 322. P. 819.
91. Lyatskaya Yu., Balazs A. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 7588.
92. Birshtein T.M., Zhulina E.B., Mercurieva A.A. // *Macromol. Theory Simul.* 2000. V. 9. P. 47.
93. Mercurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M., Fler G.J., Zhulina E.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 1072.
94. Борисов О.В., Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1988. Т. 30. № 4. С. 767.
95. Halperin A. // *J. Phys. (Paris)*. 1988. V. 49. P. 547.
96. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
97. Lai P.Y., Binder K. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 586.
98. Williams D.R.M. // *J. Phys. II*. 1993. V. 3. P. 1313.
99. Ross R.S., Pincus P. // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. P. 79.

100. Yeung C., Balazs A.C., Jasnow D. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 1914.
101. Tang H., Szleifer I., Preprint. 1994.
102. Soga K.G., Guo H., Zuckermann M.J. // *Europhys. Lett.* 1993. V. 29. P. 531.
103. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A., Klushin L.I. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 8612.
104. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. М.: Наука, 1976. Т. 5.

## Polymer Brushes

T. M. Birshtein and V. M. Amoskov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—The existing theories of equilibrium polymer brushes are reviewed and the main theoretical methods employed for describing these systems are presented. Some new results on the theory of branched polymers, polyelectrolyte brushes (anisotropic brushes containing mesogenic chains capable of liquid-crystalline ordering), and brushes in mixed solvents are reported. Special attention is devoted to the collapse of brushes in a solvent and the related problem of phase transitions in polymer brushes.