

УДК 541.64:536.4

**КОНФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, ПРИВИТЫХ  
К НЕПРОНИЦАЕМОЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

*Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.*

Методом скейлинга рассмотрена система длинных полимерных цепей, привитых одним концом к непроницаемой плоской поверхности. Учтена термодинамическая жесткость привитых цепей и качество растворителя. Построена диаграмма состояний и определены равновесные характеристики системы в каждой из выделенных на диаграмме областей. Обсуждается влияние жесткости макромолекул на форму диаграммы состояний.

Описание структуры макромолекул в сложных полимерных системах в целом ряде случаев сводится к характеристике их структуры вблизи границы раздела фаз, смыкаясь тем самым с задачами теории адсорбции макромолекул. Так, в аморфно-кристаллических полимерах или в блок-сополимерах с одной кристаллизующейся компонентой кристаллический участок образует непроницаемую твердую фазу, от поверхности которой отходят «привитые» к ней аморфные участки цепей. Аналогичным образом липидные слои мембран представляют собой совокупность неполярных участков, привитых к общей поверхности, сформированной полярными группами.

Недавно Александр [1] и де Жен [2, 3] на основе метода скейлинга рассмотрели структуру слоя привитых цепей. Халатур [4] исследовал случай коротких цепей методом машинного эксперимента. Авторы работ [1–3] ограничились исследованием предельно гибких цепей, окруженных хорошим растворителем.

В данной работе исследуется общий случай слоя привитых цепей с учетом их жесткости и влияния качества растворителя.

**Система гибких цепей.** Начнем с обзора результатов, полученных в работах [1–3] методом скейлинга [5] для гибких цепей, состоящих из  $N$  звеньев ( $N \gg 1$ ), привитых к непроницаемой плоской поверхности при средней плотности прививки  $1/\sigma$  ( $\sigma$  — средняя площадь на цепь). В гибких цепях длина сегмента  $a$  (или персистентная длина) близка к длине звена  $a_0$  (симметричный элемент цепи с  $a_0=d$ , где  $d$  — толщина цепи, в дальнейшем примем  $a_0=d=1$ ). Характеристикой сегмента является параметр его асимметрии  $p=a/d$ ; для гибких цепей  $p \approx 1$ .

Если цепи погружены в «хороший» растворитель, т. е. если  $\tau = (T-\theta)/T \approx 1$ , то единственный параметр системы — величина  $\sigma$ , и существуют две области изменения  $\sigma$ , в которых структура и термодинамика системы существенно различаются [1–5].

Если величина  $\sigma$  велика, то приповерхностный слой состоит из отдельных клубков, закрепление концов которых на непроницаемой поверхности не меняет их размеров [6]. Для высоты  $H$  отдельных клубков и их азимутального размера  $D$  имеем

$$H \approx D \approx R_F \sim N^{1/4}$$

Соотношение  $H \approx R_F$  ( $R_F$  — размеры свободной цепи в разбавленном растворе) выполняется с точностью до коэффициента, в частности прививка гауссовой цепи к непроницаемой плоской поверхности приводит к увеличению в 2 раза среднего квадрата компоненты вектора длины цепи, перпендикулярной плоскости [6, 7].

Если  $\sigma^4 < R_F$ , клубки перекрываются. Приповерхностный слой пред-

ставляет собой полуразбавленный полимерный раствор [5], объемная концентрация полимера в котором зависит от высоты слоя  $H$ , равной средней высоте  $H$  отдельных цепей

$$c = \frac{N}{\sigma H} \quad (1)$$

Величины  $c=c(\sigma)$  и  $H=H(\sigma)$  можно определить из условия минимума свободной энергии. Изменение свободной энергии цепи при переходе ее из разбавленного раствора в слой представляется в виде суммы

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\Delta F_k}{kT} + \frac{\Delta F_y}{kT} \quad (2)$$

Слагаемое

$$\frac{\Delta F_k}{kT} \sim N c^{5/4} \quad (3)$$

характеризует [5] изменение свободной энергии цепи при переходе ее в полуразбавленный раствор концентрации  $c$ , где цепь приобретает равновесные размеры [5]

$$\overline{R^2}(c) \sim N c^{-1/4} \quad (4)$$

Слагаемое  $\Delta F_y$  учитывает растяжение цепи в слое от  $R(c)$  до  $H$

$$\frac{\Delta F_y}{kT} \sim \frac{H^2}{\overline{R^2}(c)} \quad (5)$$

Минимизируя уравнения (2)–(5) по  $H$  при учете уравнения (1), получаем равновесную высоту слоя

$$H \sim N \sigma^{-1/4} \quad (6)$$

и среднюю концентрацию полимера в слое

$$c \sim \sigma^{-2/3} \quad (7)$$

Как видно из уравнения (6), привитые цепи при  $\sigma < R_p^2$  вытягиваются перпендикулярно плоскости прививки, так что их длина становится пропорциональной степени полимеризации  $N$ . Коэффициент пропорциональности

$$\alpha = \frac{H}{N} \sim \sigma^{-1/4}$$

зависит от густоты прививки. В случае  $\sigma \gg 1$ , к которому, собственно, и применимо рассматриваемое приближение, растяжение цепей меньше предельно возможного и концентрация полимера в слое отлична от единицы:  $\alpha < 1$ ,  $c \approx \alpha^2 < 1$ . Лишь при предельно плотной прививке, когда  $\sigma \approx 1$ , цепи полностью выпрямлены ( $\alpha \approx 1$ ) и плотно упакованы ( $c \approx 1$ ).

Уравнения (2)–(6) не накладывают никаких ограничений на средние поперечные размеры макромолекул  $D$ . Они должны определяться из дополнительного условия максимума энтропии при заданной степени растяжения цепи  $\alpha$ . Решим эту задачу для простейшего случая решеточной модели цепи. Рассмотрим растянутую цепь из  $N$  звеньев на простой кубической решетке. Степень вытяжки цепи  $\alpha = H/N = R_z/N$  определяет разность чисел звеньев, направленных параллельно и антипараллельно оси  $z$ , перпендикулярной плоскости прививки,  $N_{+z} - N_{-z} = \alpha N$ .

Тогда доля звеньев  $\beta$ , лежащих в плоскостях  $(xy)$ , равна

$$\beta = \frac{N_{\perp}}{N} = \frac{N - N_{+z} - N_{-z}}{N}$$

В условиях одноосной вытяжки эти звенья распределены по четырем направлениям ( $\pm x, \pm y$ ), и их число определяет средний поперечный размер цепи

$$\overline{D^2} = \overline{R_x^2} \approx \beta N$$

Записав энтропию цепи по формуле Больцмана ( $W_i$  – вероятность размещения звена в  $i$ -том направлении,  $i=\pm x, \pm y, \pm z$ )

$$\begin{aligned}\frac{S}{k} &= -N \sum_i W_i \ln W_i = \\ &= N \left( \frac{1+\alpha-\beta}{2} \ln \frac{1+\alpha-\beta}{2} + \frac{1-\alpha-\beta}{2} \ln \frac{1-\alpha-\beta}{2} + \beta \ln \frac{\beta}{4} \right),\end{aligned}$$

находим равновесное значение  $\beta$  из условия максимума энтропии ( $\partial S / \partial \beta = 0$ )

$$\beta = \beta_0 (2 - \sqrt{1+3\alpha^2}) \simeq \begin{cases} \beta_0 (1 - \alpha^2 / \beta_0) & \alpha^2 \ll 1 \\ 1 - \alpha & 1 - \alpha \ll 1, \end{cases}$$

где  $\beta_0 = \frac{1}{3}$  – доля звеньев, лежащих в плоскостях  $(xy)$  в нерастянутой цепи ( $\alpha=0$ ).

Последняя формула показывает, что вытягивание цепи осуществляется в первую очередь за счет перераспределения звеньев между  $+z$  и  $-z$  направлениями, тогда как доля звеньев в перпендикулярной плоскости сохраняет почти постоянное значение вплоть до значительной степени вытяжки. Соответственно не слишком сильное растяжение цепи ( $\alpha^2 \ll 1$ ) реализуется при сохранении поперечных размеров нерастянутой цепи:  $\bar{R}_x^2 \simeq \bar{R}_{x_0}^2 \sim N$ . При дальнейшем растяжении величина  $\bar{R}_x^2$  несколько уменьшается, оставаясь, однако, пропорциональной  $N$ . Лишь при растяжении, близком к предельному, когда  $1-\alpha \ll 1$ , величина  $\beta$  стремится к нулю, а  $\bar{R}_x^2$  стремится к собственным поперечным размерам звеньев  $\bar{R}_x^2 \sim 1$ . Отметим, что эта картина никак не связана с механизмом растяжения цепи и в равной степени относится к цепям, растянутым приложенной внешней силой, и к интересующим нас привитым цепям в приповерхностном слое.

Размеры свободных нерастянутых цепей определяются концентрацией  $c$  (уравнение (4)), а поперечные размеры цепей в слое определяются соотношением

$$\bar{D}^2 \sim \beta N c^{-\frac{1}{2}} \sim \beta N \sigma^{1/2}$$

Полученная общая картина структуры слоя привитых цепей становится особенно наглядной, если включить в рассмотрение радиус корреляции плотности звеньев и использовать концепцию блобов как естественных единиц полуразбавленного раствора [5, 8, 9]. Напомним, что для полуразбавленного раствора гибких полимерных цепей в хорошем растворителе размер блоба (корреляционный радиус) определяется концентрацией раствора

$$\xi \sim c^{-1/4} \quad (8)$$

Каждый блоб – набухший клубок из  $n_B$  звеньев одной цепи, так что  $\xi \sim n_B^{1/2}$ . Полуразбавленный раствор представляется системой плотно упакованных блобов, а отдельные цепи содержат по  $N_B$  блобов

$$N_B = \frac{N}{n_B} \sim N \xi^{-1/2} \sim N c^{1/4} \quad (9)$$

и являются гауссовыми клубками из блобов.

$$R^2 \simeq N_B \xi^2 \sim N \xi^{1/2} \sim N c^{-1/4} \quad (10)$$

Для слоя привитых цепей концентрация  $c$  определяется плотностью прививки по уравнению (7), и соответственно из уравнения (8) получаем

$$\xi \sim \sigma^{1/2} \quad (11)$$

Таким образом, радиус корреляции оказывается равным среднему расстоянию между привитыми цепями. Из уравнений (6), (9), (11) видно, что высота  $H$  цепи над поверхностью отвечает полному вытягиванию цепи из  $N_B$  блобов

$$H \sim N_B \xi \sim N \xi^{-1/2} \quad (12)$$

Как уже обсуждалось, это не означает, что каждая цепь целиком располагается в своей прямой «трубе» — цилиндре с основанием  $\sigma$ . Несмотря на полное растяжение цепи из блобов в  $z$ -направлении, эта цепь, как было показано, сохраняет свойства гауссова клубка в поперечном направлении, и ее размеры лишь множителем  $\beta$  отличаются от величины, определяемой по уравнению (10). Такую структуру привитых цепей можно проиллюстрировать, расположив систему плотно упакованных блобов на объемно центрированной кубической решетке с постоянной решетки  $\xi \sim \sigma^{\eta_2}$ . Как показано на рис. 1 (в плоском варианте), цепь из блобов на

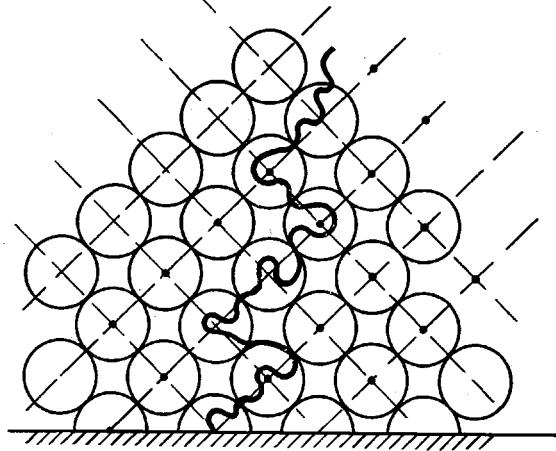


Рис. 1. Схематическое изображение типичной конформации макромолекулы в плоском приповерхностном слое, представляющем собой систему плотно упакованных блобов

каждом шаге удаляется от плоскости прививки, но сохраняет возможность переместиться в любой из четырех узлов верхнего слоя. Это и обеспечивает вытягивание по координате  $z$  с неупорядоченностью по координатам  $x$  и  $y$  и соответствующим перепутыванием различных цепей по этим координатам.

**Диаграмма состояния.** До сих пор следуя работам [1, 2], мы рассматривали систему привитых цепей в случае гибких цепей в хорошем растворителе:  $p=1$ ,  $\tau=1$ . Для цепей произвольной жесткости  $p \geq 1$  (при  $p > 1$  и  $N/p \gg 1$  будем называть их полужесткими) в растворителях различного качества  $\tau \leq 1$  состояние полимерного раствора определяется температурно-концентрационной ( $\tau - c$ ) диаграммой [10–13], на которой мы ограничимся интервалом температур выше  $\theta$ -точки ( $\tau > 0$ ). При  $\tau > 0$  диаграмма для гибких цепей ( $p \approx 1$ ) содержит 4 области [10], а для полужестких цепей ( $p > 1$ ) [13] — 5 областей с различными степенными зависимостями характеристик от  $c$ ,  $p$  и  $\tau$ . Две области  $I_+$  и  $I_0$  соответствуют разбавленным растворам, в которых сохраняется индивидуальное поведение макромолекул; остальные области II соответствуют нерастворенным растворам. Скейлинговая область  $II_+$  соответствует проявлению объемных эффектов внутри блобов и взаимодействию блобов; область среднего поля  $II_m$ , существует лишь для цепей с  $p > 1$  и соответствует парным взаимодействиям сегментов, область  $II_0$  соответствует преимущественному вкладу тройных взаимодействий сегментов [13]. Для достаточно жестких цепей  $p > 1$  в правой части диаграммы появляется дополнительная область жидкокристаллического состояния, достижение которой осуществляется через фазовый переход.

В данной работе мы не будем рассматривать переход в это состояние.

При малой плотности прививки размеры привитых цепей сохраняют зависимости от параметров, характерные для свободных цепей в разбавленных растворах: область  $I_+$  и  $I_0$  ( $\tau - c$ )-диаграммы

$$H_{I_+} \sim D_{I_+} \sim R_F \sim N^{1/\nu} (\tau p)^{1/\nu}$$

$$H_{10} \sim D_{10} \sim R_0 \sim N^{1/2} p^{1/2}$$

Здесь, как и ранее,  $N$  — число звеньев длиной  $a_0=d$  в цепи.

При увеличении плотности прививки  $1/\sigma$  цепи перекрываются, образуется сплошной слой привитых цепей (области II диаграммы). Для определения характеристик цепей в слое нужно минимизировать свободную энергию  $\Delta F$ , содержащую согласно уравнению (2), слагаемые  $\Delta F_k$  и  $\Delta F_y$ . Выражения  $\Delta F_k$  и  $R^2$ , определяющего  $\Delta F_y$  по уравнению (5), во всех областях II ( $\tau - c$ )-диаграммы приведены в работах [12, 13]. В результате минимизации суммарной свободной энергии  $\Delta F = \Delta F_k + \Delta F_y$  при учете уравнения (1) находим высоту слоя привитых цепей  $H$ , концентрацию с полимера в слое и другие характеристики системы, представленные в табл. 1.

Полученное соотношение между концентрацией  $c$  и плотностью прививки  $1/\sigma$  позволяет перестроить исходную ( $c - \tau$ )-диаграмму [13] в координаты  $1/\sigma - \tau$  (рис. 2, табл. 2).

**Растяжение цепей.** Общей чертой структуры привитых цепей в слое в областях II диаграммы является растяжение цепей, так что  $H \approx \alpha N$ , где  $\alpha$  — возрастающая функция плотности прививки  $1/\sigma$ , жесткости цепей  $p$  и качества растворителя  $\tau$  (последнее в областях  $II_+$  и  $II_{mf}$ , но не в области  $II_0$ ). Причина растяжения — межмолекулярное взаимодействие звеньев, носящее характер отталкивания и приводящее к росту свободной энергии  $\Delta F_k$  с увеличением концентрации звеньев в слое (уравнение (2), табл. 1). Удлинение цепей увеличивает толщину слоя и приводит к уменьшению концентрации звеньев в соответствии с уравнением (1).

Подчеркнем, что величины  $\Delta F_k$  в табл. 1 отвечают взаимному отталкиванию звеньев не только в областях  $II_+$  и  $II_{mf}$ , где оно связано с парными взаимодействиями звеньев, но и в области  $II_0$ , где в основном проявляются тройные столкновения. Отталкивание звеньев за счет положительного третьего вириального коэффициента  $B_3$  реализуется во всей области  $II_0$ , включая значение  $\tau=0$ , когда второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев  $B_2$  строго обращается в нуль. Такое поведение отражает самые общие свойства реальных цепей, звенья которых сохраняют взаимную непроницаемость и при  $\tau=0$ , а обращение в нуль  $B_2$  есть следствие компенсации этого отталкивания на малых расстояниях притяжением звеньев на ван-дер-ваальсовых расстояниях. вне зависимости от точной формы потенциала взаимодействия звеньев при температуре, отвечающей инверсии знака  $B_2$ , третий  $B_3$  (и старшие) вириальные коэффициенты сохраняют положительное значение. В общем виде это можно

Таблица 1

Степенные зависимости характеристик привитых цепей

Область	$\frac{H}{Na_0}$	$\frac{D^2}{a_0^2 N \beta}$	$c$	$\frac{\xi^2}{\sigma}$	$\frac{\Delta F_k}{NkT} \approx \frac{\Delta F_y}{NkT} \approx \frac{1}{n_B}$
$II_+$	$(\tau p)^{1/2} \sigma^{-1/2}$	$(\tau p)^{1/2} \sigma^{1/2}$	$(\tau p)^{-1/2} \sigma^{-1/2}$	1	$(\tau p)^{1/2} \sigma^{-1/2}$
$II_{mf}$				$\tau^{-1/2} p^{1/2} \sigma^{-1/2}$	$\tau^{1/2} p^{-1/2} \sigma^{-1/2}$
$II_0$	$p^{1/2} \sigma^{-1/2}$	$p$	$p^{-1/2} \sigma^{-1/2}$	$p^{1/2}$	$p^{-1/2} \sigma^{-1}$

Таблица 2

Границы между областями диаграммы рис. 2 ( $x=N/\sigma$ ,  $y=\tau N^{1/2}$ )

Границающие области	Уравнения границ	Границающие области	Уравнения границ
$I_0$	$I_+$	$I_+$	$x \sim (py)^{-2/5}$
$I_0$	$I_{mf}$	$I_+$	$x \sim p^{-4/5} y^2$
$I_0$	$II_0$	$II_{mf}$	$x \sim p^{1/2} y^2$

илюстрировать уравнением Ван-дер-ваальса

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

приведенным к форме вироального разложения

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{V} + \frac{1}{V^2} \left( b - \frac{a}{RT} \right) + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{b^k}{V^{k+1}}$$

Здесь  $B_2 = b - a/RT$ ;  $B_k = b^{k-1} > 0$ ;  $k = 3, 4, \dots$

Как известно, для описания поведения полимерных цепей в  $\theta$ -точке часто используют модель самопересекающихся цепей. Особенность этой

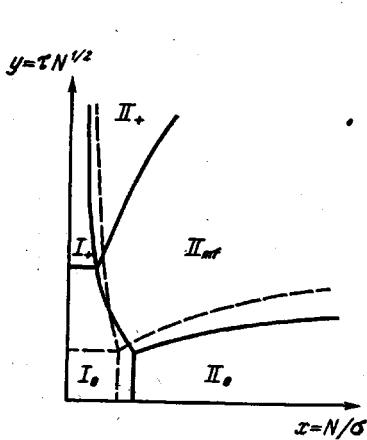


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма состояний привитых цепей в координатах  $(x=N/\sigma, y=\tau N^{1/2})$  для гибких ( $p=1$ ) (штриховые линии) и полужесткокоценных ( $p>1$ ) (сплошные линии) макромолекул. Область  $II_{mf}$  имеется лишь при  $p>1$

Рис. 3. Зависимость высоты приповерхностного слоя  $H$  от густоты прививки  $1/\sigma$  для цепей разной жесткости

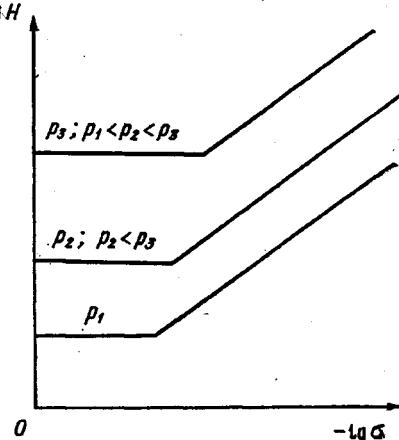


Рис. 3

модели — полное отсутствие взаимодействия звеньев, т. е. равенство нулю всех вироальных коэффициентов ( $B_2 = B_3 = \dots = 0$ ) и свободной энергии взаимодействия ( $\Delta F_k = 0$ ). Соответственно в модели самопересекающихся цепей, привитых к общей поверхности, цепи сохраняют гауссовые размеры по всем координатам при любой густоте прививки. Модель не в состоянии описать эффект растяжения цепей. Это — проявление общей неадекватности модели самопересекающихся цепей при описании полимерных систем конечной концентрации. К числу таких систем могут принадлежать и индивидуальные макромолекулы в присутствии внешних ограничений, т. е. молекулы в щели, трубе и т. п., а также макромолекулы в глобулярном состоянии.

Область среднего поля в слое полужестких цепей  $p>1$ . Полученная в данной работе  $(\tau - \sigma)$ -диаграмма состояния слоя привитых цепей и опубликованная ранее [13]  $(\tau - c)$ -диаграмма показывают, что для цепей с вытянутыми сегментами  $p>1$  значительную часть диаграмм занимает область среднего поля  $II_{mf}$ , тогда как площадь скейлинговой области  $II_+$  убывает с ростом жесткости.

Как видно из табл. 1 и 2, для полужестких цепей в области  $II_{mf}$  и в соседней с ней области  $II_0$  радиус корреляции плотности  $\xi$  больше среднего расстояния между цепями  $\sigma^2$ . Это свидетельствует об уменьшении экранирующего влияния соседних цепей [13].

Из табл. 1 следует также, что высота каждой цепи по-прежнему отвечает полному вытягиванию цепи из блобов ( $H \sim \xi N_B$ ), а ее азимутальный размер  $D \sim \xi N_B^{1/2}$  (уравнения (9), (10), (12)). Таким образом, структура отдельной цепи произвольной жесткости во всех областях  $II$  может быть

пройллюстрирована рис. 1. Этот рисунок полностью характеризует также расположение корреляционных сфер (блобов) для всех областей II в случае полностью гибких цепей  $p=1$  и для скейлинговой области  $\Pi_+$  в случае полужестких цепей  $p>1$ . Корреляционный радиус — размер блобов совпадает в этом случае со средними расстояниями между цепями  $\sigma^{\frac{1}{2}}$ . Для областей  $\Pi_{mf}$  и  $\Pi_\theta$  полужестких цепей ( $p>1$ ) радиус корреляционных сфер на рис. 1 превышает  $\sigma^{\frac{1}{2}}$  (табл. 1), а общее расположение корреляционных сфер для всех макромолекул в растворе отвечает наложению ряда рисунков, аналогичных рис. 1, сдвинутых друг относительно друга в горизонтальной плоскости.

**Область  $\Pi_\theta$  в слое полужестких цепей.** Рассмотрим привитые к поверхности полужесткие цепи при условии  $0<\tau<N^{-\frac{1}{2}}$ , когда при малой плотности прививки  $1/\sigma$  состояние цепей отвечает области  $I_\theta$ , а с ростом  $1/\sigma$  осуществляется переход  $I_\theta \rightarrow \Pi_\theta$ , сопровождающийся растяжением цепей.

Для цепей с  $p>1$  переход  $I_\theta \rightarrow \Pi_\theta$  сдвинут в сторону больших плотностей прививки сравнительно с началом перекрывания полужестких клубков (табл. 2). Более того, с ростом жесткости  $p$  (при фиксированной длине цепи  $N$ ) переход смещается к большим значениям плотности прививки  $1/\sigma$ . На рис. 3 представлена зависимость высоты  $H$  цепей разной жесткости от плотности прививки. Чем жестче цепи, тем больше их нерастянутые размеры  $\bar{R}^2 \sim Np$ , и это приводит к малой плотности звеньев в слое без дополнительного растяжения вплоть до достаточно высоких плотностей прививки  $1/\sigma \sim N^{-1} p^{\frac{1}{2}}$ , в  $p^{\frac{1}{2}}$  раза больших, чем значение, отвечающее перекрыванию клубков  $1/\sigma \sim 1/\bar{R}^2 \sim N^{-1} p^{-1}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander S. J. phys., 1977, v. 38, № 8, p. 983.
2. De Gennes P. G. J. phys., 1976, v. 37, № 11, p. 1445.
3. De Gennes P. G. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1069.
4. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2061.
5. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit M., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
6. DiMarzio E. A. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 6, p. 2101.
7. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947, с. 168.
8. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Структура растворов полимеров. Скейлинг и моделирование на ЭВМ.— Пущино, 1981. 25 с. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).
9. Daoud M., de Gennes P. G. J. phys., 1977, v. 38, № 1, p. 85.
10. Daoud M., Jannink G. J. phys., 1976, v. 37, № 7—8, p. 973.
11. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2754.
12. Schaefer D. W., Joanny J. F., Pincus P. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1280.
13. Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2110.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15.III.1982

#### CONFORMATIONS OF POLYMER CHAINS GRAFTED TO UNPERMEABLE PLANE SURFACE

Birshstein T. M., Zhulina Ye. B.

#### Summary

The system of long polymer chains grafted by one end to unpermeable plane surface has been studied by scaling method. The thermodynamic rigidity of grafted chains and quality of the solvent are taken into account. The diagram of the states and equilibrium characteristics of the system in each distinguished region of the diagram are determined. The influence of rigidity of macromolecules on the form of the diagram of the states is discussed.