

УДК 541.64:539(199+2)

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОЯХ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ. НОВАЯ ТЕОРИЯ

Жулина Е. Б., Прямицын В. А., Борисов О. В.

В приближении среднего поля построена теория, описывающая структуру и конформации цепей в слое, образованном длинными полужесткими полимерными цепями, привитыми к непроницаемой плоской поверхности в условиях сильного перекрывания и погруженными в растворитель. Получены аналитические выражения, описывающие профиль плотности звеньев в слое, распределение концов цепей по высоте слоя и распределение локального растяжения в выделенных цепях. Исследован конформационный переход, связанный с коллапсом слоя при понижении температуры (ухудшение качества растворителя); в отличие от перехода клубок — глобула в изолированной макромолекуле этот переход не является истинно термодинамическим фазовым переходом.

В последние годы в статистической физике полимеров был достигнут значительный прогресс в описании структуры полуразбавленных растворов линейных и разветвленных макромолекул, а также слоев полимерных цепей, привитых одним концом к матрицам различной морфологии и погруженных в растворитель. Для описания таких систем плодотворным оказался метод скейлинга.

В применении к слоям цепей, привитых к непроницаемой плоской поверхности, скейлинговая теория была развита в работах [1—5]. При этом слой рассматривался как целое и характеризовался средней высотой \bar{H} концов цепей или средней концентрацией звеньев в слое. Структура слоя и конформации цепей в нем оставались по существу за пределами рассмотрения. В результате были получены асимптотические степенные зависимости \bar{H} от параметров слоя: степени полимеризации $N \gg 1$ образующих его цепей, площади поверхности σ , приходящейся на одну цепь, относительной температуры $\tau = \frac{T-\theta}{T} \geq 0$, характеризующей качество растворителя и жесткости цепей p .

Основной результат состоял в том, что в условиях густой прививки, обеспечивающей сильное перекрывание отдельных цепей, из-за сильных объемных взаимодействий в слое цепи оказываются вытянуты в направлении, нормальном к матрице в меру своей контурной длины ($\bar{H} \sim N$) при любом качестве растворителя [1—5]. Этот факт иллюстрировался блобной картиной, в которой слой представлялся системой блобов одинакового размера $\xi = \xi(\sigma)$ (что эквивалентно предположению об однородности слоя), а каждая цепь — полностью вытянутой в нормальном направлении последовательностью из блобов [6]. Постепенно сложилось мнение, что эта картина отражает реальную структуру слоя: постоянство концентрации звеньев в слое, одинаковость и равномерность вытяжки всех цепей слоя.

Однако в последнее время появились теоретические работы [7—9], в которых численными методами анализировали структуру плоских слоев привитых цепей. Было показано, что концентрация звеньев в слое монотонно спадает по мере удаления от поверхности, причем различные цепи слоя растянуты неравномерно и по-разному.

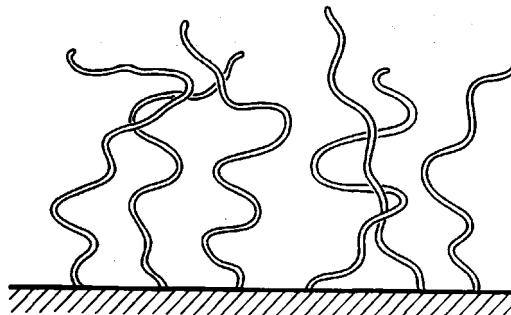


Рис. 1. Слой полимерных цепей, привитых к плоской поверхности

Цель настоящей работы — построение строгой аналитической теории, учитывающей распределение концентрации звеньев и концов цепей в слое и позволяющей дать корректное описание структуры и конформаций отдельных цепей в слое, а также проанализировать структурные перестройки, сопровождающие коллапс слоя при ухудшении качества растворителя. Теоретический анализ соответствующих конформационных перестроек в таких системах необходим для понимания механизмов флокуляции [10], терморегулируемой проницаемости мембран, модифицированных привитым полимером [11], и т. д.

Модель и метод. Будем рассматривать слои полимерных цепей из $N \gg 1$ звеньев, привитых одним концом к непроницаемой плоской поверхности с густотой $1/\sigma$, обеспечивающей сильное перекрывание полимерных клубков ($\sigma \ll R^2$, где R — характерный размер изолированной цепи, а σ — площадь поверхности, приходящейся на одну цепь), и погруженных в растворитель при температуре T , причем $\tau = \frac{T-\theta}{T} \geq 0$ (рис. 1). В качестве звена выбран участок цепи с длиной, равной толщине цепи a , и объема $V_0 \sim a^3$; параметр асимметрии сегмента $p = \frac{l}{a} \geq 1$, где l — длина куновского сегмента цепи ($p=1$ для гибкой цепи и $p>1$ для полужесткой, $N/p \gg 1$).

Равновесная структура слоя определяется из условия минимума его свободной энергии. Конформационная свободная энергия ΔF цепей в слое толщины H

$$\Delta F = \Delta F_{el} + \Delta F_{conc} \quad (1)$$

включает в себя вклады от упругого растяжения цепей (ΔF_{el}) и объемных взаимодействий (ΔF_{conc}). В расчете на одну цепь слоя

$$\Delta F_{conc} = \frac{\sigma}{a^3} \int_0^H f[\varphi(x)] dx, \quad (2)$$

где $f[\varphi]/a^3$ — плотность свободной энергии объемных взаимодействий звеньев в слое, $\varphi(x)$ — безразмерная концентрация (объемная доля) звеньев в точке x (x — координата в направлении, нормальному к поверхности). Здесь и ниже все энергетические величины выражены в единицах kT . Для расчета энтропии растяжения ($-\Delta F_{el}$) воспользуемся гауссовым приближением для свободной энергии δF_{el} локального растяжения за концы участка цепи из δn звеньев на расстояние δx

$$\delta F_{el} = \frac{3}{2pa^2} \frac{\delta x^2}{\delta n}$$

Переходя к континуальному пределу, можем записать свободную энергию

тию растяжения всей цепи в виде интеграла

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

где x' — высота свободного конца цепи над плоскостью, а функция $E(x, x') = \frac{dx}{dn}$ характеризует локальное растяжение цепи в точке x . Физический смысл функции $E(x, x')$ достаточно прост: она определяет величину упругой силы $f = \frac{3}{pa^2} E(x, x')$, действующей в растянутой цепи на высоте $x \leq x'$.

Чтобы учесть возможность неодинакового растяжения цепей в слое, введем функцию распределения свободных концов цепей $g(x')$ по высоте слоя. Тогда $g(x')dx'$ есть доля цепей, концы которых расположены в слое толщины dx' на высоте x' от поверхности $\left(\int_0^H g(x') dx' = 1 \right)$. Для энтропийного вклада в свободную энергию слоя в расчете на цепь получаем

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

Приближение (3) для энтропии растяжения было предложено в работе [12] при анализе структуры плотно упакованных доменов в блок-сополимерных системах и предполагает сильное растяжение цепей по направлению нормали к поверхности.

Равновесные характеристики слоя могут быть получены из условия минимума свободной энергии ΔF , определяемой соотношениями (1)–(3) как функционал от $E(x, x')$ и $g(x')$ с учетом дополнительных нормировочных условий

$$\int_0^{x'} \frac{dx}{E(x, x')} = N \quad (4)$$

$$\frac{\sigma}{a^3} \int_0^H \varphi(x) dx = N, \quad (5)$$

где безразмерная концентрация (объемная доля) звеньев $\varphi(x)$ связана с функциями $E(x, x')$ и $g(x')$ соотношением

$$\varphi(x) = \frac{a^3}{\sigma} \int_x^H \frac{g(x') dx'}{E(x, x')} \quad (6)$$

Эта вариационная задача сводится к решению системы уравнений Эйлера для функций $E(x, x')$ и $g(x')$

$$\frac{3}{2pa^2} g(x') - \frac{1}{E^2(x, x')} \{ \mu[\varphi(x)] g(x') - \lambda_1(x') - \lambda_2 g(x') \} = 0 \quad (7)$$

$$\int_0^{x'} dx \left\{ E(x, x') + \frac{2pa^2}{3E(x, x')} (\lambda_2 + \mu[\varphi(x)]) \right\} = 0, \quad (8)$$

где $\mu[\varphi(x)] = \delta f[\varphi]/\delta \varphi(x)$ — химический потенциал, а $\lambda_1(x')$ и λ_2 — не

определенные множители Лагранжа. Введя обозначения

$$\frac{2pa^2}{3}\lambda_1(x')/g(x')=\psi_1(x'), \quad \frac{2pa^2}{3}\{\lambda_2+\mu[\varphi(x)]\}=-\psi_2(x), \quad (9)$$

можно представить уравнение (7) в виде $E^2(x, x') = \psi_1(x') - \psi_2(x)$, причем из условия исчезновения локального растяжения на свободном конце цепи следует $\psi_1 = \psi_2 = \psi$. Рассматривая соотношение (4) как интегральное уравнение относительно неизвестной функции ψ , получаем

$$\psi(x) = \frac{\pi^2}{4N^2}x^2 \quad (10)$$

Тогда окончательное выражение для $E(x, x')$ имеет вид

$$E(x, x') = \frac{\pi}{2N}\sqrt{x'^2 - x^2} \quad (11)$$

Легко убедиться, что с учетом соотношений (9), (10) оно удовлетворяет и уравнению (8). Таким образом, каждая полимерная цепь в слое сильнее всего растянута около поверхности (при $x=0$); по мере удаления от нее локальное растяжение монотонно уменьшается, обращаясь в нуль на свободном конце цепи. Обратим внимание на универсальный характер описываемого функцией $E(x, x')$ распределения локального растяжения по высоте: оно не зависит от вида плотности свободной энергии объемных взаимодействий $f[\varphi(x)]$, явный вид $E(x, x')$ определяется лишь гауссовым характером локального растяжения цепи.

Для определения профиля плотности звеньев в слое $\varphi(x)$ и функции распределения концов цепей по высоте $g(x')$ необходимо знать явный вид зависимости химического потенциала $\mu(\varphi)$ от концентрации φ . В условиях не слишком густой прививки ($\sigma/a^2 \gg 1$) воспользуемся вириальным разложением для плотности свободной энергии объемных взаимодействий

$$f[\varphi(x)] \approx v\varphi^2(x) + w\varphi^3(x) + \dots, \quad (12)$$

где v и w — безразмерные второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия звеньев. Тогда, используя соотношения (9), (10) и (12), получаем профиль плотности звеньев в слое

$$\varphi(x) = \frac{v}{3w} [\sqrt{1+\kappa^2(\lambda-x^2)} - 1], \quad (13)$$

$$\text{где } \lambda = -\lambda_2 \frac{8a^2N^2p}{3\pi^2} \quad \text{и} \quad \kappa^2 = \frac{9\pi^2w}{8v^2a^2N^2p}.$$

Значение входящего в формулу (13) неопределенного множителя λ определяется из условия нормировки (5); подставляя выражение (13) в соотношение (5), получаем трансцендентное уравнение для λ при фиксированном H

$$\frac{Na^3}{\sigma H} = \frac{v}{3w} \left[\frac{1}{2} \sqrt{1+\kappa^2(\lambda-H^2)} - 1 \right] + \frac{1+\kappa^2\lambda}{2\kappa^2} \frac{\pi}{\sqrt{8wp}aNH} \arcsin \sqrt{\frac{\kappa^2 H^2}{1+\kappa^2\lambda}} \quad (14)$$

Для вычисления функции $g(x')$ воспользуемся соотношением (6) как интегральным уравнением относительно $g(x')$. Его решение с учетом выражений (11) и (13) имеет вид

$$g(x') = \frac{x'\sigma}{Na^3} \frac{v}{3w} \left\{ \frac{\sqrt{1+\kappa^2(\lambda-H^2)} - 1}{\sqrt{H^2-x'^2}} + \right. \\ \left. + \frac{\kappa}{2} \left[\frac{\pi}{2} + \arcsin \frac{2H^2-x'^2-\kappa^2-\lambda}{\lambda+\kappa^2-x'^2} \right] \right\} \quad (15)$$

Соотношения (11), (13)–(15) получены из условия минимума свободной энергии слоя при фиксированном H (т. е. слоя, помещенного в щель ширины H) и позволяют получить равновесное значение конформационной свободной энергии $\Delta F(H)$ слоя в щели заданной ширины. Условие $(\partial \Delta F(H)/\partial H)_{H=H_0}=0$, эквивалентное условию исчезновения давления на верхнюю плоскость, совместно с уравнением (14) определяют равновесное значение H_0 высоты свободного слоя и соответствующее ему значение неопределенного множителя $\lambda=\lambda_0$.

$$\lambda_0 = \begin{cases} H_0^2, & v \geq 0 \\ H_0^2 - \frac{2}{3} \frac{v^2}{w} \frac{a^2 N^2 p}{\pi^2}, & v < 0 \end{cases} \quad (16)$$

Подстановкой λ_0 в уравнение (14) получаем замкнутое уравнение, определяющее высоту свободного слоя H_0 как функцию его параметров N , σ , v и w , а полагая в соотношениях (13) и (15) $\lambda=\lambda_0$ и $H=H_0$, получаем профиль плотности и функцию распределения концов цепей в свободном слое. Заметим, что, как следует из соотношений (13), (16), при $v \geq 0$ параметр λ_0 можно определить и из условия $\varphi(x=H_0)=0$. Иными словами, согласно формулам (13) и (16), при $v \geq 0$ плотность звеньев на конце слоя непрерывно обращается в нуль, а при $v < 0$ испытывает скачок на величину $|v|/2w$.

Рассмотрим подробнее, как меняются характеристики слоя при изменении температуры (качества растворителя).

Высота слоя. Уравнения (14), (16) для полной высоты слоя H_0 удобно представить в виде уравнения для коэффициента набухания слоя α относительно его размеров в θ -точке (при $v=0$)

$$\alpha = H_0(v)/H_0(v=0), \quad (17)$$

где

$$H_0(v=0) = \frac{2}{\pi} (8wp)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sigma}{a^2} \right)^{-\frac{1}{2}} Na \quad (18)$$

Введя два вспомогательных безразмерных параметра

$$\beta = vp^{\frac{1}{2}} w^{-\frac{1}{2}} (\sigma/a^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

$$\delta = 3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} \alpha / \beta, \quad (20)$$

представим уравнения (14) и (16) в виде

$$\frac{9\pi}{\sqrt{2}} \frac{1}{\beta^2} = \begin{cases} -\delta + (1+\delta^2) \arcsin \sqrt{\frac{\delta^2}{1+\delta^2}}, & \beta \geq 0 \\ -\frac{5}{2} \delta + \left(\frac{1}{4} + \delta^2 \right) \arcsin \sqrt{\frac{4\delta^2}{1+4\delta^2}}, & \beta < 0 \end{cases} \quad (21)$$

Как видно из соотношений (20) и (21), коэффициент набухания α зависит только от параметра $\beta \approx v$ и не зависит от N . Следовательно, высота слоя $H_0 \propto N$ при любых v . На рис. 2 представлена универсальная зависимость $\alpha(\beta)$, рассчитанная по уравнению (21). Видно, что понижение температуры (уменьшение β) приводит к монотонному уменьшению высоты слоя. Штриховой и штрихпунктирной линиями показаны высокотемпературная и низкотемпературная асимптотики для функции $\alpha(\beta)$, полученные из уравнения (21) при $\beta \rightarrow \pm\infty$.

$$\alpha \approx \begin{cases} (\pi/2^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \beta^{\frac{1}{2}}, & \beta \gg 1 \\ (\pi/2^{\frac{1}{2}}) |\beta|^{-1}, & \beta < 0, |\beta| \gg 1 \end{cases} \quad (22)$$

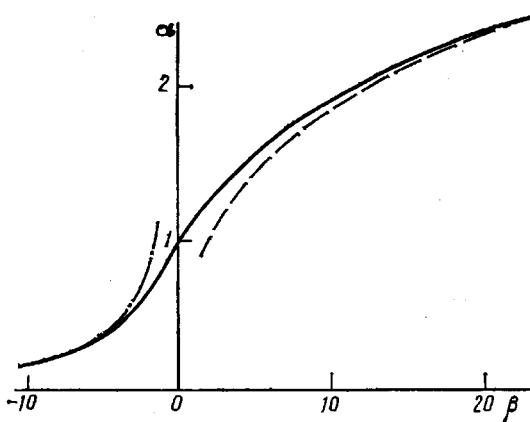


Рис. 2

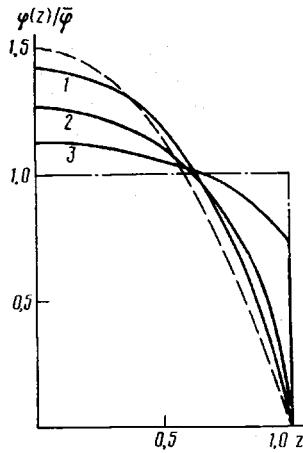


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания слоя относительно θ -размеров α от параметра $\beta = vp^\nu w^{-\gamma_1} \left(\frac{\sigma}{a^2}\right)^{1/2}$. Здесь и на рис. 3 и 4 пояснения в тексте

Рис. 3. Профиль плотности звеньев в слое в приведенных координатах $(\phi/\bar{\phi}, z = x/H_0)$ для хорошего растворителя $\alpha = 1,3$ (1), θ -растворителя $\alpha = 1$ (2) и плохого растворителя $\alpha = 0,68$ (3)

Им отвечают следующие асимптотики для высоты слоя:

$$H_0 \simeq \begin{cases} \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^{1/2} (vp)^\nu \left(\frac{\sigma}{a^2}\right)^{-1/2} Na, & \beta \gg 1 \\ \frac{2w Na^3}{|v| \sigma} & \beta < 0, \quad |\beta| \gg 1 \end{cases} \quad (23)$$

Поскольку коэффициент набухания слоя α универсальным образом зависит от β , при любых N зависимость α от $v^\nu t$ описывается гладкой кривой. Следовательно, конформационный переход, связанный с коллапсом слоя при понижении температуры, не является фазовым. Заметим, что в области $\beta < 0$ применимость соотношений (22), (23) ограничена условием $\phi(x) \ll 1$, обеспечивающим возможность вириального разложения (12), а также условием вытяжки цепей относительно гауссовых размеров.

Профиль плотности звеньев в слое. Профиль плотности звеньев в свободном слое описывается соотношениями (13), (16). С учетом определений (17)–(20) он может быть представлен в виде

$$\frac{\phi(z)}{\bar{\phi}} = \begin{cases} \frac{4}{\pi} \frac{\alpha^2}{\delta} [\sqrt{1+\delta^2(1-z^2)} - 1], & \beta \geq 0 \\ \frac{4}{\pi} \frac{\alpha^2}{|\delta|} \left[\sqrt{\frac{1}{4} + \delta^2(1-z^2)} + 1 \right], & \beta < 0, \end{cases} \quad (24)$$

где ввели относительную координату $z = x/H_0$ и среднюю плотность звеньев в слое $\bar{\phi} = Na^3/\sigma H_0$. Используя асимптотики (22) для $\alpha(\beta)$, легко получить из выражения (24) асимптотические формы профиля плотности в высоко- и низкотемпературной областях, а также в θ -точке.

$$\Phi(z) \simeq \begin{cases} \frac{3}{2} \bar{\Phi}_+ (1-z^2), & \beta \gg 1 \\ -\frac{4}{\pi} \bar{\Phi}_0 (1-z^2)^{1/2}, & \beta = 0 \\ \bar{\Phi}_-, & \beta < 0, |\beta| \gg 1, \end{cases} \quad (25)$$

где асимптотические значения средней плотности в слое

$$\bar{\Phi}_+ = \frac{3}{4} \pi^{2/3} (vp)^{-1/3} (\sigma/a^2)^{-2/3} \quad (26)$$

$$\bar{\Phi}_0 = \left(\frac{2}{wp} \right)^{1/2} (\sigma/a^2)^{-1/2}$$

$$\bar{\Phi}_- = |v|/2w$$

Таким образом, свободный плоский слой привитых цепей при любых $N \gg 1$ неоднороден как целое: в приведенных переменных $\left(\frac{\Phi}{\bar{\Phi}}, z = \frac{x}{H} \right)$

профиль плотности описывается универсальной монотонно убывающей функцией, зависящей, кроме z , лишь от одного параметра β . Степень полимеризации N играет при этом лишь роль масштабного фактора. На рис. 3 изображена зависимость $\phi/\bar{\Phi}$ от z , рассчитанная по уравнениям (21), (24) для случаев хорошего растворителя ($\alpha=1.3$, кривая 1), θ -растворителя ($\alpha=1$, кривая 2) и плохого растворителя ($\alpha=0.68$, кривая 3). Штриховой и штрихпунктирной линиями показаны соответственно высоко- и низкотемпературная асимптотики (25а) и (25в). Как видно из рис. 3, понижение температуры, вызывающее коллапс слоя как целого, сопровождается и перераспределением плотности звеньев в слое.

В высокотемпературной области ($\beta \gg 1$) профиль плотности имеет параболическую форму по уравнению (25а). По мере понижения температуры (ухудшения качества растворителя) слой поджимается как целое, средняя плотность звеньев возрастает. При этом происходит преимущественное уплотнение внешней, более рыхлой части слоя, спад плотности на его периферии становится более резким. При $\beta \geq 0$ плотность звеньев на конце слоя обращается в нуль непрерывным образом, а производная $(\partial\phi/\partial x)_{x=H_0}$ убывает с уменьшением β и обращается в $-\infty$ в θ -точке ($\beta=0$). Ниже θ -точки (при $\beta < 0$) плотность звеньев на границе слоя (при $x=H_0$) обращается в нуль скачком, причем величина скачка $|v|/2w$ совпадает с плотностью изолированной глобулы в объемном приближении [13, 14] (равновесной плотностью осажденного полимера). В низкотемпературном пределе $\beta \rightarrow -\infty$ профиль плотности стремится к ступенеобразной форме, показанной на рис. 3 штрихпунктирной линией, согласно уравнению (25в).

Распределение концов цепей. Функция распределения свободных концов цепей в слое может быть получена подстановкой выражения (16) в формулу (15) и в приведенных переменных имеет вид

$$g(z) = \begin{cases} \alpha^2 z \left[1 + \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{1-z^2-\delta^2}{1-z^2+\delta^2} \right], & \beta > 0 \\ 2z, & \beta = 0 \\ \alpha^2 z \left[1 + \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{4(1-z^2)-\delta^2}{4(1-z^2)+\delta^2} - \frac{6\delta}{\pi\sqrt{1-z^2}} \right], & \beta < 0 \end{cases} \quad (27)$$

На рис. 4 представлены зависимости $g(z)$, рассчитанные по формуле (27) при тех же значениях параметра β , что и профили плотности на рис. 3. Штриховой и штрихпунктирной линиями на рис. 4 показаны асимптотические функции распределения $g_{\pm}(z)$, отвечающие высоко-

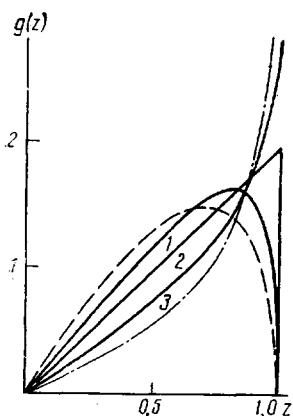


Рис. 4

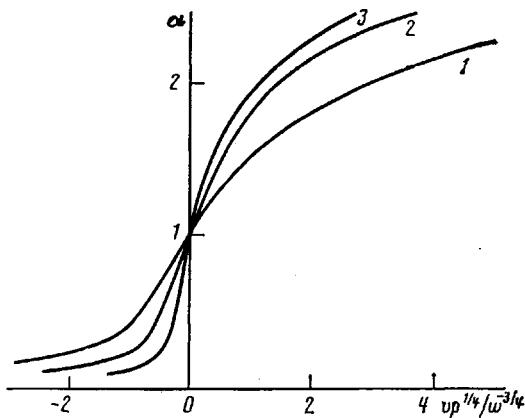


Рис. 5

Рис. 4. Функция распределения концов цепей в слое $g(z)$ (в приведенных координатах) для хорошего растворителя $\alpha=1,3$ (1), θ -растворителя $\alpha=1$ (2) и плохого растворителя $\alpha=0,68$ (3)

Рис. 5. Зависимость коэффициента набухания слоя относительно θ -размеров α от $vp^{1/4}w^{-3/4}$ при густоте прививки $\sigma/a^2=16$ (1), 64 (2), 100 (3)

и низкотемпературному пределам формулы (27)

$$g(z) \simeq \begin{cases} g_+(z) = 3z\sqrt{1-z^2}, & \beta \gg 1 \\ g_-(z) = z\sqrt{1-z^2}, & \beta < 0, \quad |\beta| \gg 1 \end{cases} \quad (28)$$

Таким образом, понижение температуры (ухудшение качества растворителя) сопровождается изменением распределения концов цепей в слое за счет преимущественного уменьшения вытяжки наиболее сильно растянутых цепей.

Проведенное в настоящей работе исследование позволило дать существенно более строгое и детальное описание структуры слоев привитых цепей, чем в ранних работах [1–5]. Использованный метод является вариантом приближения среднего поля, справедливого для полужестких цепей в условиях $\frac{v}{\varphi p^3} \ll 1$ [15, 16]. Вместе с тем общая картина структуры слоя и зависимости его интегральных характеристик от основных параметров должны сохраняться и при $\frac{v}{\varphi p^3} > 1$ (скейлинговая область температур) [4].

Наиболее интересный и принципиальный результат работы состоит в том, что на основе строгой аналитической теории показано, что плоский слой, образованный сколь угодно длинными цепями, всегда неоднороден как целое: профиль плотности звеньев в слое описывается монотонно убывающей функцией, характерный масштаб убывания плотности совпадает с полной высотой слоя; цепи в слое растянуты неравномерно и неравномерно, их концы расположены в пределах всего слоя. Функции, описывающие профиль плотности и распределение концов цепей, являются универсальными, степень полимеризации входит в них лишь в качестве масштабного фактора.

Таким образом, структура слоя резко отличается от прежней блобной картины, в которой предполагалось, что слой однороден как целое, а падение концентрации и распределение концов цепей имеет место лишь вблизи конца слоя на масштабе порядка ξ , не зависящем от N .

Эти выводы находятся в полном соответствии с результатами численного анализа структуры привитых слоев, содержащимися в работах [7–9]. Более того, зависимости профиля плотности $\varphi(z)$ и распределения концов цепей $g(z)$, полученные в работах [8, 9] для случая хорошего растворителя, хорошо аппроксимируются выражениями (16), (18). Совпадение

наблюдается вплоть до сравнительно высоких плотностей прививки $\frac{a^2}{\sigma} \approx 0,1$ [17].

Вместе с тем все асимптотические степенные зависимости для интегральных характеристик слоя — полной (или средней) высоты и средней концентрации звеньев в слое — совпадают с полученными ранее в работах [1–5] в рамках простого скейлингового рассмотрения. Зависимость (14) концентрации звеньев в слое от координаты имеет не степенной, а более слабый характер, и в скейлинговом приближении слой может рассматриваться как однородный. Поэтому при анализе средних (интегральных) характеристик слоя использование скейлинговой схемы работ [1–5] является оправданным.

В частности, остается справедливым сделанный в работе [5] вывод об универсальном характере зависимости коэффициента набухания слоя от параметра $\beta = \nu p^{\frac{1}{n}} w^{-\frac{1}{n}} \left(\frac{\sigma}{a^2} \right)^{\frac{1}{n}}$ и тем самым о нефазовом характере пе-

рехода, связанного с коллапсом слоя (зависимость $\alpha(\tau)$ описывается гладкой кривой при любых сколь угодно больших N , а ширина интервала перехода $\Delta\tau \sim \left(\frac{a^2}{\sigma} \right)^{\frac{1}{n}} w^n p^{-n}$, отвечающего изменению α на $\Delta\alpha \sim 1$, также

не зависит от N , но возрастает с увеличением густоты прививки (рис. 5) и гибкости цепей). Нефазовый характер перехода обусловлен сильными межцепочечными взаимодействиями, которые в условиях густой прививки к плоской поверхности делают цепи в слое эффективно одномерными [5]. С уменьшением плотности прививки слой распадается на невзаимодействующие привитые цепи, коллапс каждой из которых осуществляется как фазовый переход второго рода [13, 14].

Результаты настоящей работы свидетельствуют также и о том, что коллапс слоя как целого сопровождается перестройкой его структуры: слаживанием профиля плотности звеньев внутри слоя и более резким спадом плотности на его границе (рис. 3). Такая перестройка осуществляется путем перераспределения концов цепей: преимущественного уменьшения вытяжки тех цепей, концы которых располагаются на периферии слоя.

Авторы благодарны Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцову и Л. И. Клушкину за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
2. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1862.
4. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
5. Борисов О. В., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 767.
6. Де Жен П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
7. Бирштейн Т. М., Караев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1882.
8. Горбунов А. А., Павлушкин И. В., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 431.
9. Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
10. Неппер Т. // Стабилизация коллоидов полимерами. М., 1983. 360 с.
11. Okahata Y., Noguchi H., Seki T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 493.
12. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. № 1. С. 1242.
13. Лишиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
14. Бирштейн Т. М., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
15. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2410.
16. Schaefer D. W., Joanny J. F., Pincus P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1280.
17. Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Борисов О. В., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8.

**STRUCTURE AND CONFORMATIONAL TRANSITIONS IN GRAFTED
POLYMER CHAINS LAYERS: NEW THEORY**

Zhulina Ye. B., Pryamitsyn V. A., Borisov O. V.

S u m m a r y

Theory describing the structure and conformations of chains in a layer formed by long semirigid polymer chains grafted to unpermeable plane surface in conditions of strong overlapping being loaded into a solvent has been derived in the average field approximation. The analytical expressions for the profile of the units density in a layer, distribution of chains ends along the layer height and distribution of local elongation in particular chains were obtained. The conformational transition related with the layer collapse after temperature decrease (worsening of solvent quality) was studied. Unlike the coil-globule transition in an isolated macromolecule this transition was shown not to be the true thermodynamic phase transition.