

УДК 541.64:539.199

ТЕОРИЯ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОСЛОЕВ. МОДЕЛИ ЦЕПЕЙ С КОНЕЧНОЙ РАСТЯЖИМОСТЬЮ

© 1995 г. В. М. Амосков, В. А. Прямицын

Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., В.О., 61

Поступила в редакцию 30.05.94 г.

В рамках приближения среднего поля развита теория густо привитых к плоской поверхности полимерных монослоев из цепей с произвольным механизмом растяжимости. Показано, что для слоя из монодисперсных полимерных цепей самосогласованный псевдопотенциал определяется только механизмом растяжимости цепей и не зависит от деталей межцепного взаимодействия, т.е. при изменении межцепного взаимодействия структура монослоя меняется таким образом, чтобы обеспечить неизменность самосогласованного псевдопотенциала. Предложена общая схема его вычисления. Получены аналитические выражения самосогласованного псевдопотенциала для моделей монослоев из свободносочлененных цепей на плоской квадратной, алмазной и объемноцентрированной кубической решетках. Приводятся степенные разложения самосогласованного псевдопотенциала для свободносочлененных цепей на простой кубической и гранецентрированной кубической решетках, континуальной модели свободносочлененных цепей, а также для решеточных моделей с запретом шага назад. Зависимости для самосогласованного псевдопотенциала применены для расчета структуры очень густо привитых монослоев, погруженных в хороший растворитель, и полиэлектролитных монослоев. Результаты теории количественно совпадают с известными в литературе данными по численным расчетам структуры и свойств привитых полимерных монослоев.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные монослои, образующиеся при прививке полимерных молекул на межфазных границах жидкость–твердое тело и жидкость–жидкость являются интересной модельной системой для исследования свойств различных сложных гетерогенных полимерных систем, важных для биофизики, материаловедения, трибологии. Теория этих структур интенсивно развивается в последнее время [1 - 13]. Такие монослои могут быть созданы разными способами, например при адсорбции на поверхность двублочного блок-сополимера, когда один из блоков избирательно адсорбируется на поверхности, а другой нет; ламеллярные суперструктуры, возникающие в блок-сополимерах, также имеют своим элементом привитые полимерные монослои [13]. В мировой литературе для таких систем используется термин “brush”, т.е. щетка. Мы в дальнейшем также будем использовать этот термин.

Первоначально теория полимерных щеток была развита в рамках метода скейлинга в работах [1 - 3]. Установлено, что 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 , если плотность прививки (число цепей на единицу площади поверхности) σ остается постоянной, высота щетки H_b должна быть пропорциональна N при $N \rightarrow \infty$, причем такая зависимость универсальна для слоя, погруженного в любой растворитель, и для расплава. Известно, что при отсутствии взаимодействия между звеньями расстояние между концами одиночной цепи $\langle h_0^2 \rangle = Na^2$, где a – сегмент Куна, а в хорошем растворителе, когда существует стерическое отталкивание между звеньями $\langle h_g \rangle \sim N^v$, где $v = 0.6$ [14].

Следовательно, цепи в щетке сильно растянуты относительно своего идеального размера $H_b/h_0 \sim N^{0.5}$ и относительно их размера в хорошем растворителе $H_b/h_g \sim N^{0.4}$.

Схойтингс и Флир [4] применили теорию самосогласованного поля (ТСП) для решеточной модели полимерной щетки и численно рассчитали структуру и термодинамические свойства полимерных щеток при конечных N . Позднее в работе [5] была использована аналогичная модель и специальная процедура для экстраполяции результатов численных расчетов от конечных N к $N \rightarrow \infty$.

В пионерской работе Семенова [6] была предложена аналитическая ТСП для полимерной щетки без растворителя. В последовавших работах Прямицына, Жулиной и Борисова [7, 8], а также Милнера, Виттена и Кейтса [9, 13] эта теория была обобщена для случая произвольного

растворителя. Как было показано в работе [5], аналитические теории асимптотически совпадают с моделью Схойтиса–Флира при $N \rightarrow \infty$ и относительно слабом растяжении цепей в щетке $H_b \ll L_{\max}$, где L_{\max} – расстояние между концами цепи в предельно растянутом состоянии, так как в работах [7 - 9, 13] была использована гауссова модель полимерных цепей [14], для которой $L_{\max} \rightarrow \infty$, а в работах [4, 5] использовалась модель свободносочлененных цепей на простой кубической решетке, для которой $L_{\max} = Na$.

Для большинства реальных систем, содержащих полимерные щетки, условие слабого растяжения $H_b \ll L_{\max}$ выполняется, и гауссова модель вполне адекватна. Тем не менее существует ряд систем, в которых полимерные цепи могут быть сильно растянуты: $\langle h \rangle \sim L_{\max}$. К таким системам относятся, например, электрически заряженные щетки из полиэлектролитных цепей или очень густо привитые щетки, которые могут возникать в суперструктурах блок-сополимеров, если один из блоков – мезогенный жесткоцепной полимер, а другой блок – гибкоцепной полимер.

Шим и Кейтс [10] попытались построить теорию полимерных щеток из цепей с конечной растяжимостью, построив *ad hoc* приближение для растяжимости полимерных цепей. Они обнаружили качественное согласие результатов своей теории с расчетами Схойтиса и Флира, но количественное согласие отсутствовало. Ниже будут обсуждены причины этого.

В работах [11, 12] мы предложили общий метод построения ТСП для щеток, состоящих из полимерных цепей с произвольным механизмом растяжимости. В настоящей работе мы применяем этот метод для анализа моделей полимерных щеток из свободносочлененных цепей на различных решетках и в трехмерном континууме, а также из решеточных цепей с запретом шага назад. Полученные результаты применяются для анализа структуры и свойств густо привитых щеток в хорошем растворителе и полиэлектролитных щеток.

МОДЕЛЬ

В моделях ТСП термодинамический ансамбль взаимодействующих полимерных цепей заменяется ансамблем невзаимодействующих полимерных цепей в самосогласованном внешнем поле, псевдопотенциалом которого является химический потенциал звеньев полимерных цепей $\mu[\rho(r)]$, где $\rho(r)$ – локальная плотность полимерных сегментов в самосогласованном поле $\mu(r)$; зависимость $\mu[\rho]$ определяется термодинамической моделью раствора полимерных цепей, причем в термодинамически стабильных системах $\mu[\rho]$ является возрастающей функцией ρ .

Если плотность прививки σ в щетке такова, что невозмущенный поперечный размер цепи много больше, чем расстояние между цепями $Na^2 \gg \sigma^{-1}$, можно считать, что щетка однородна вдоль поверхности прививки и $\rho(r) = \rho(x)$, где x – расстояние от поверхности прививки.

Чтобы обеспечить растяжение цепей в такой модели, потенциал $\mu(x)$ должен быть убывающей функцией координаты x , следовательно, $\rho(x)$ также должна быть убывающей функцией.

Таким образом, проблема описания системы взаимодействующих цепей в щетке сводится к описанию одной цепи в одномерном неоднородном растягивающем внешнем поле.

Общепринятая модель длинной полимерной цепи в растягивающем поле – модель нелинейной пружины в неоднородном растягивающем внешнем поле [14]. Нелинейная упругость пружины соответствует локальной растяжимости полимерной цепи, а состояние статического равновесия пружины в поле соответствует конформации полимерной цепи с максимальным статистическим весом.

Естественным определением локальной растяжимости полимерной цепи e является среднее относительное удлинение полимерной субцепи из δN сегментов $\frac{|\langle \delta r(f) \rangle|}{\delta N}$ под действием растягивающей силы f , приложенной к концам субцепи

$$e(f) = \frac{|\langle \delta r(f) \rangle|}{\delta N} = kT\delta N^{-1} \left| \frac{d \ln \{Z(f)\}}{df} \right|, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура. $Z(f)$ – статистическая сумма цепи из N сегментов, находящейся под действием растягивающей силы $f = |f|$, приложенной к концам цепи. Вследствие изотропии пространства $Z(f)$ для любой физической модели полимерной цепи должна быть целой четной функцией f . Отметим, что модель Шима и Кейтса не удовлетворяет этому требованию.

Введем безразмерные переменные $l = n/N$, $z = x/Na$, $p = af/kT$ (безразмерная растягивающая сила) и запишем в безразмерной форме систему уравнений статического равновесия n -го звена полимерной цепи из N сегментов в поле растягивающей силы с потенциалом $\mu(x)$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dl} z(l) &= e(p(l)) \\ \frac{d}{dl} p(l) &= -f(z(l)) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь $f(z) = \partial V(z)/\partial z$, $V(z) = -\mu/kT$ – безразмерная возрастающая функция z . Границное условие для системы (2): $z(l)|_{l=0} = 0$, $p(l)|_{l=1} = 0$.

Первый интеграл системы (2)

$$\ln \{Z(p)\} = V(z_e) - V(z) \quad (3)$$

Растяжимости и самосогласованные потенциалы для различных моделей полимерных цепей

Тип решетки	$Z(p)$	$V(z)$
Линейная	$\text{ch} p$	$-\ln \cos \frac{1}{2} \pi z$
Квадратная	$\text{ch}^2 \frac{p}{2}$	$-2 \ln \cos \frac{1}{2} \pi z$
Алмазная	$\text{ch}^2 \frac{p}{\sqrt{6}}$	$-2 \ln \cos \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \pi z$
Кубическая	$\frac{1}{3} \text{ch} p + \frac{2}{3}$	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + 0 \times z^4 + \frac{9}{2560} \pi^6 z^6 - \frac{81}{114688} \pi^8 z^8 + \dots$
ОЦК	$\text{ch}^3 \frac{p}{3}$	$-3 \ln \cos \frac{1}{2} \pi z$
ГЦК	$\frac{4}{3} \text{ch}^4 \frac{p}{4} - \frac{1}{3}$	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + \frac{27}{1024} \pi^4 z^4 + \frac{333}{163840} \pi^6 z^6 + \frac{16119}{146800640} \pi^8 z^8 + \dots$
Алмазная*	см. [11]	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + \frac{27}{128} \pi^4 z^4 + \frac{1653}{2560} \pi^6 z^6 + \frac{1389663}{573440} \pi^8 z^8 + \dots$
Кубическая*	см. [11]	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + \frac{39}{320} \pi^4 z^4 + \frac{2289}{8000} \pi^6 z^6 + \frac{1537047}{2048000} \pi^8 z^8 + \dots$
ОЦК*	см. [11]	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + \frac{381}{3584} \pi^4 z^4 + \frac{872049}{4014080} \pi^6 z^6 + \frac{12668486507}{25176309760} \pi^8 z^8$
ГЦК*	см. [11]	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + \frac{10563}{112640} \pi^4 z^4 + \frac{337138737}{1982464000} \pi^6 z^6 + \dots$
Континуальная**	$(\text{sh} p)/p$	$\frac{3}{8} \pi^2 z^2 + \frac{9}{320} \pi^4 z^4 + \frac{153}{56000} \pi^6 z^6 + \frac{3321}{12544000} \pi^8 z^8 + \dots$

Примечание. ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка, ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка.

* Решетки без шага назад, отношение длины сегмента a к длине звена l : $\frac{a^2}{l^2} = \frac{n}{n-2}$, где n – координационное число решетки.

** Более подробно эта модель обсуждается в работе [12].

(z_e – высота конца цепи). Величину z_e можно определить из уравнения

$$1 = \int_0^1 dl = \int_0^{z_e} \frac{dz}{\left(\frac{dz}{dl}\right)} = \int_0^{z_e} \frac{dz}{\Lambda [V(z_e) - V(z)]}, \quad (4)$$

где $\Lambda(V) = e(p(V))$, $p(V)$ определяется из уравнения $Z(p(V)) = \exp(V)$.

Уравнения (3), (4) дают решение системы (2), если потенциал $V(z)$ и растяжимость $e(p)$ известны.

Растяжимость полимерных цепей известна для модели свободносочлененных цепей в трехмерном континууме [15], $Z(p)$ для различных решеточных моделей полимерных цепей вычислены в работе [11] и приведены в таблице.

ВЫЧИСЛЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ПЛОСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ

Для вычисления самосогласованного потенциала сначала необходимо определить плотность звеньев полимерных цепей в щетке.

Из уравнений (2) – (4) мы можем определить локальную плотность звеньев одной цепи в растягивающем поле $V(z)$

$$\rho(z, z_e) = \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{1}{a \Lambda [V(z_e) - V(z)]} \quad (5)$$

Очевидно, что плотность $\rho(z, z_e)$ является монотонно возрастающей функцией z в любом растягивающем поле $V(z)$ и сингулярна в точке $z = z_e$. Но, как отмечалось выше, чтобы обеспечить растяжение цепей локальная плотность полимерных сегментов в щетке должна быть монотонно убывающей функцией z .

Как мы можем согласовать монотонное возрастание плотности звеньев в каждой цепи щетки $\rho(z, z_e)$ и необходимость монотонного убывания локальной плотности звеньев в щетке $\rho(z)$? Как показано в работах [10–12], возможность обеспечить монотонное убывание плотности $\rho(z)$ возникает только в том случае, если самосогласованное поле, растягивающее цепи в слое, удовлетворяет условию безразличного статического равновесия цепей

$$\int_0^z \frac{dz'}{\Lambda [V(z) - V(z')]} = 1 \quad (\text{для всех } z), \quad (6)$$

т.е. для любого значения z_e существует равновесная конформация цепи с концом, находящимся на высоте z_e . Это означает, что свободные концы цепей распределены по всей высоте слоя.

Вид решения уравнения (6) зависит только от механизма растяжимости полимерных цепей. Следовательно, потенциал самосогласованного поля для монодисперсной щетки определяется только механизмом растяжимости полимерных цепей и не зависит от механизма взаимодействия между цепями. Другими словами, при любом механизме взаимодействия между цепями звенья цепей в щетке распределяются таким образом, чтобы потенциал удовлетворял уравнению (6). Самосогласование потенциала происходит за счет распределения концов цепей по высоте слоя

$$\rho(z) = \sigma \int_z^{z_{\max}} \rho(z, z') g(z') dz' = \frac{\sigma}{a} \int_z^{z_{\max}} \frac{g(z') dz'}{\Lambda [V(z') - V(z)]} \quad (7)$$

Здесь $g(z)$ – функция распределения концов цепей по высоте слоя. Легко видеть, что если $g(z)$ больше нуля по всей высоте слоя, то $\rho(z)$ убывающая функция z .

По известной зависимости химического потенциала от плотности $\mu(\rho)$ мы можем вычислить распределение плотности полимерных сегментов в щетке

$$\left. \begin{aligned} -\mu(\rho(z)) &= kTV(z) + \text{const} \\ \int_0^{z_{\max}} \rho(z) dz &= \sigma/a \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

где $V(z)$ – решение уравнения (6), z_{\max} – максимальная высота щетки. Для щетки без внешних ограничений величина z_{\max} определяется из условия $\frac{d\mu}{d\rho} \Big|_{z=z_{\max}} = 0$ и условия нормировки выражения (8).

Для анализа уравнения (6) удобно ввести новые независимые переменные $v = V(z)$, $u = V(z)$, $U = V(z_{\max})$, $dz = \frac{dz}{dv} dv$. Уравнение (6) преобразуется

$$\int_0^u \frac{dz}{dv} \frac{dz}{\Lambda(u-v)} = 1 \quad (9)$$

Для решения уравнения (9) можно использовать преобразование Лапласа $\hat{F}(\omega) = \int_0^\infty \exp(-\omega z) F(z) dz$.

После применения преобразования Лапласа к уравнению (9) и возврата к свободной перемен-

ной z мы получаем уравнение для самосогласованного потенциала в максимально удобной для анализа форме

$$\int_0^{L_{\max}} \exp(-\omega V(z)) dz \int_0^\infty Z(p)^{-\omega} dp = \frac{1}{\omega} \quad (10)$$

Для гауссовых цепей, для которых $Z_g = \exp\left\{-\frac{p^2}{6}\right\}$

решение уравнения (10) известно [6]: $V_g(z) = 3\pi^2 z^2/8$.

Мы обнаружили новый класс точных аналитических решений уравнения (10) для моделей полимерных цепей, в которых зависимость статсуммы от растягивающей силы имеет следующий вид: $Z_a(p) = \text{ch}^\beta(cp)$. Как видно из таблицы, к таким моделям относятся цепи на плоской квадратной, алмазной и объемноцентрированной кубической решетках (ОЦК). Самосогласованный потенциал для этих моделей

$$V_a(z) = -\beta \ln \cos \frac{\pi z}{2c\beta} \quad (11)$$

Справедливость такого решения проверяется подстановкой в уравнение (10)

$$\begin{aligned} &\int_0^{c\beta} \cos^{\beta\omega} \frac{\pi z}{2c\beta} dz \int_0^\infty \frac{dp}{\text{ch}^{\beta\omega} cp} = \\ &= \frac{2c}{\sqrt{\pi\omega}} \frac{\Gamma(\frac{\beta\omega}{2} + \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{\beta\omega}{2})} \frac{\sqrt{\pi}}{2c} \frac{\Gamma(\frac{\beta\omega}{2})}{\Gamma(\frac{\beta\omega}{2} + \frac{1}{2})} = \frac{1}{\omega} \end{aligned}$$

Точные аналитические выражения для самосогласованных потенциалов для моделей цепей на плоской квадратной и ОЦК-решетках приведены в таблице. Как видно, для этих моделей самосогласованный потенциал имеет вид

$$V_a(z) = -\lg_2 n \ln \cos \frac{\pi z}{2}, \quad (12)$$

где n – координационное число решетки (число ближайших соседей).

Для других моделей полимерных цепей решение уравнения (10) можно искать в виде ряда по степеням z . Так как для всех физических моделей

полимерных цепей $Z(p) = 1 + \sum_{k=1}^\infty Z_k p^{2k}$, $V(z)$ должна

быть четной по z , $V(z) = \sum_{k=1}^\infty V_k z^{2k}$. Для вычисления коэффициентов V_k мы должны разложить при помощи метода перевала оба интеграла в уравнении (10) в степенные ряды по $\omega^{-1/2-n}$, $n \geq 0$ и перемножить оба ряда. После приравнивания коэффициентов при

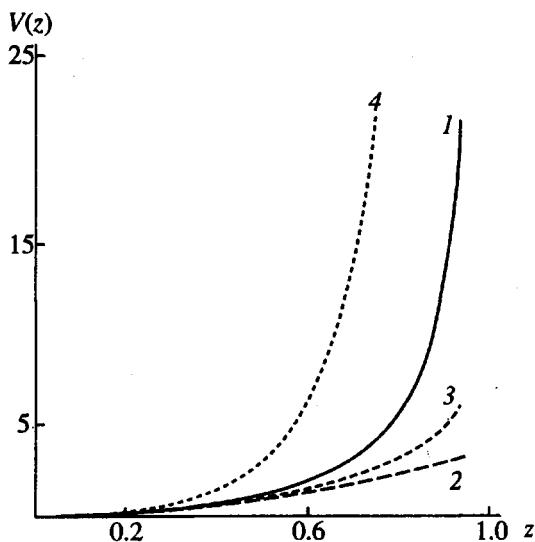


Рис. 1. Самосогласованный псевдопотенциал $V(z)$ плоской полимерной щетки: 1 – континуальная модель свободносочлененных цепей; 2 – модель свободносочлененных цепей на простой кубической решетке; 3 – модель свободносочлененных цепей на ГЦК решетке; 4 – модель Шима и Кейтса [10].

соответствующих степенях мы можем вычислить V_k . Ряд значений V_k для различных моделей полимерных цепей дан в таблице. Зависимость $V(z)$ для некоторых моделей цепей представлена на рис. 1.

Для $z \rightarrow 1$ можно провести численные оценки роста $V_a(z)$. Для простой кубической и гранецентрированной кубической (ГЦК) решеток имеем логарифмическую расходимость: $V_a(z) \sim -K \ln \cos \frac{\pi z}{2}$,

где $K \approx 2.5 \approx \lg_2 6$ для простой кубической решетки и $K \approx 3.5 \approx \lg_2 12$ для ГЦК решетки, т.е. формула (12) является при $z \rightarrow 1$ верной и для этих решеток. Для модели трехмерного континуума показано (см. [12]), что $V_a(z) \sim 2(1-z^2)^{-1}$ при $z \rightarrow 1$.

Аналогично можно рассмотреть модель без шага назад. Растворимость $Z_m(p)$ такой модели связана с растворимостью $Z(p)$ модели с шагом назад для той же решетки и с координационным числом решетки n следующим уравнением [11]:

$$Z_m^2 - ZZ_m + \frac{n-1}{n^2} = 0$$

Далее путем несложных преобразований получаем выражение для $Z_m(p)$

$$Z_m(p) = \frac{Z(p)}{2} + \frac{n-2}{2n} \sqrt{1 + \frac{n^2}{(n-2)^2} (Z^2(p) - 1)} \quad (13)$$

Поскольку $Z(p) = 1 + O(p^2)$, то $(Z^2 - 1) = O(p^2)$. Тогда корень в уравнении (13) легко разлагается в ряд по формуле бинома, и мы получаем ряд для

$Z_m = (n-1)/n + O(p^2)$. Так как нас интересует только $\ln Z_m$, постоянные множители роли не играют, и умножим этот ряд на $n/(n-1)$, чтобы он начался с единицы. Тогда для трехмерных решеток с $Z(p) = 1 + p^2/6 + O(p^4)$ имеем

$$Z_m(p) = 1 + \frac{n}{n-2} \frac{p^2}{6} + O(p^4)$$

и, наконец, поскольку длина сегмента в модели без шага назад больше в $\sqrt{n/(n-2)}$ раз, чем в модели с шагом назад [15], мы должны везде заменить p^2 на $p^2 n/(n-2)$. После всех этих преобразований получается окончательный ряд для $Z_m(p)$, по которому, применяя описанный выше прием, получаем ряд для $V_m(z)$ (таблица).

Так при малых растяжениях полимерных цепей все модели совпадают с гауссовой, для всех моделей $Z_1 = \frac{1}{6}$, $V_1 = \frac{3}{8}\pi^2$ (в трехмерном пространстве). Из таблицы видно, что в решеточных моделях с запретом шага назад, которые, по нашему мнению, являются более реалистичными, эффекты негауссности проявляются при меньших растяжениях, чем в соответствующих свободносочлененных цепях.

Чтобы решить уравнения (7), удобно использовать потенциал в качестве независимой переменной $v = V(z')$, $u = V(z)$, $U = V(z_{\max})$, $v = V(z')$, $dz = \frac{dz}{dv} dv$. Уравнение (7) преобразуется как

$$\rho(u) = \frac{a^2}{\sigma} \int_u^U \frac{q(v)}{\Lambda(v-u)} dv, \quad (14)$$

где $q(u) = g(z(u)) \frac{dz}{du}$. Для дальнейшего анализа уравнения (14) удобно ввести новые обозначения $w = (U-u)$, $R(w) = \rho(U-u)$ и $Q(v) = q(U-u)$

$$R(w) = \frac{a^2}{\sigma} \int_0^w \frac{Q(v)}{\Lambda(w-v)} dv \quad (15)$$

Применяя преобразования Лапласа к выражению (10) и используя уравнение (9), получаем

$$\omega \hat{R}(\omega) \int_0^\infty \exp(-\omega v) \frac{dz}{dv} dv = \hat{Q}(\omega) \quad (16)$$

После обращения преобразования Лапласа и возврата к первоначальным переменным имеем

$$g(z) = \frac{a}{\sigma} \frac{dV(z)}{dz} \int_0^{z(z)} \hat{p}[V(z) + V(z')] dz', \quad (17)$$

где $V(z(z)) = V(z_{\max}) - V(z)$, $\hat{p}(v) = \frac{dp(v)}{dv}$.

ГУСТО ПРИВИТЫЕ ЩЕТКИ В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Стандартной моделью для описания концентрированных полимерных растворов является решеточная модель Флори–Хаггинса [14]. Для хорошего атермического растворителя химический потенциал μ_{FH} для такой модели выглядит как

$$\mu_{FH} = kT \ln(1 - \rho a^3) \quad (18)$$

Плотность полимерных сегментов в щетке для такой модели

$$\rho[V(z)] = a^{-3}[1 - \exp(V(z) - V(z_{\max}))] \quad (19)$$

Величина z_{\max} определяется из соотношения

$$z_{\max} - \int_0^{z_{\max}} \exp[V(z) - V(z_{\max})] dz = \sigma a^2 \quad (20)$$

Зависимости $z_{\max}(\sigma a^2)$ приведены на рис. 2. Видно, что если плотность прививки мала $\sigma a^2 < 0.1$, то для всех моделей, включая модель Шима и Кейтса, зависимости $z_{\max}(\sigma a^2)$ совпадают между собой, но для более высоких плотностей прививки модель Шима и Кейтса существенно отличается от других моделей.

Для тех моделей, для которых потенциал имеет вид $V_a(z) = -\beta \ln \cos \frac{\pi z}{2c\beta}$, можно записать аналитическое выражение для профиля плотности, например, для ОЦК-решетки профиль плотности

$$\rho_{bcc}(z) = a^{-3} \left[1 - \frac{\cos^3 \frac{\pi}{2} z_{\max}}{\cos^3 \frac{\pi}{2} z} \right] \quad (21)$$

Уравнение (17) позволяет вычислить $g(z)$

$$g(z) = \frac{1}{\sigma a^2} \frac{dV}{dz} \exp[V(z) - V(z_{\max})] \times \\ \times \int_0^{z(z)} \exp[-V(z')] dz', \quad (22)$$

где $V(z) = V(z_{\max}) - V(z)$, функция $g(z)$ для ОЦК-решетки имеет вид

$$g(z) = \frac{3 \operatorname{tg} \frac{\pi z}{2} \cos^3 \frac{\pi z_{\max}}{2}}{2 \sigma a^2 \cos^3 \frac{\pi z}{2}} \times \\ \times \left(\frac{\cos \frac{\pi z}{2}}{\cos \frac{\pi z_{\max}}{2}} \sqrt{\frac{\cos^2 \frac{\pi z}{2}}{\cos^2 \frac{\pi z_{\max}}{2}} - 1 + \operatorname{arch} \frac{\cos \frac{\pi z}{2}}{\cos \frac{\pi z_{\max}}{2}}} \right) \quad (23)$$

Качественный вид зависимостей $\rho(z)$ и $g(z)$ в хорошем растворителе практически одинаков для различных моделей полимерных цепей с конечной растяжимостью. На рис. 3 представлены

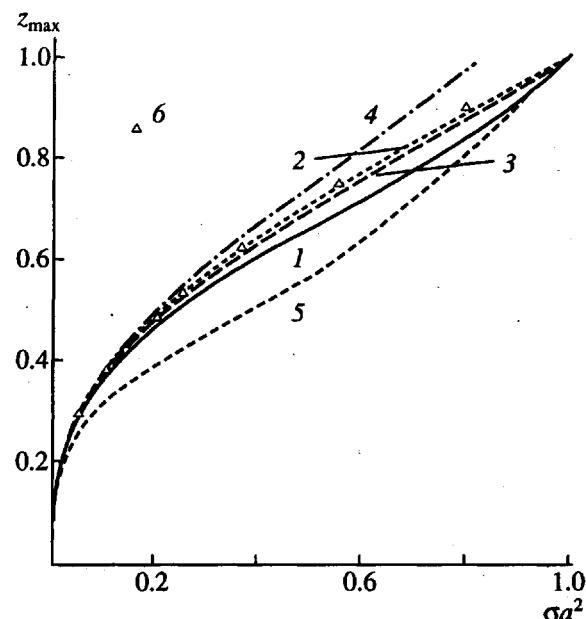


Рис. 2. Зависимость максимальной высоты щетки в хорошем растворителе z_{\max} от плотности прививки σa^2 : 1 – континуальная модель свободносочлененных цепей; 2 – модель свободносочлененных цепей на простой кубической решетке; 3 – модель свободносочлененных цепей на ОЦК решетке; 4 – гауссова модель; 5 – модель Шима и Кейтса [10]; 6 – данные Скворцова, Горбунова и Павлушкина [5].

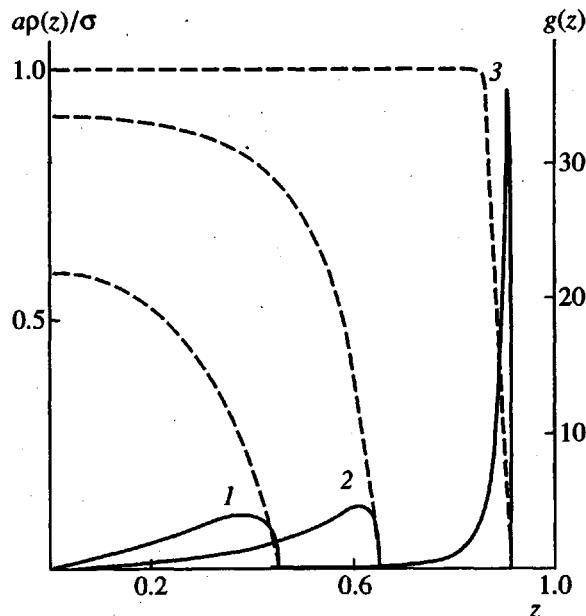


Рис. 3. Профили плотности звеньев $\rho(z)$ (штриховые линии) и распределения концов цепей $g(z)$ (сплошные линии) для щеток из свободносочлененных цепей на ОЦК решетке в хорошем растворителе. $\sigma a^2 = 0.2$ (1), 0.5 (2), 0.9 (3).

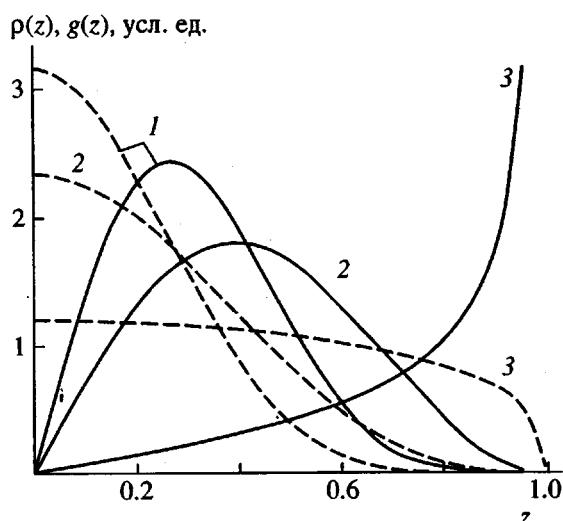


Рис. 4. Профили плотности звеньев $\rho(z)$ (штриховые линии) и распределения концов цепей $g(z)$ (сплошные линии) для полиэлектролитных щеток из свободносочлененных цепей на ОЦК решетке. $m = 0.1$ (1), 1 (2), 3 (3).

эти зависимости для модели свободносочлененных полимерных цепей на ОЦК-решетке.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЩЕТКИ

Строго говоря, в полимерных щетках из заряженных длинных полиэлектролитных цепей самосогласованный псевдопотенциал является нелокальным функционалом плотности заряженных полимерных звеньев и плотности противоионов [16]. Однако для щеток из очень длинных цепей справедливо приближение локальной электронейтральности [16], когда локальная плотность заряда на полимере $\frac{q_p \rho_p(z)}{m}$, где q_p – величина элементарного заряда на полимере, m – среднее количество звеньев, приходящихся на один заряд, практически равна по величине и противоположна по знаку локальной плотности заряда противоионов $q_p \rho_p(z)$. В этом случае электростатической составляющей в локальной плотности свободной энергии взаимодействия ионов в щетке можно пренебречь и химический потенциал μ_{PE} полностью определяется трансляционной энтропией противоионов [16]

$$\mu_{PE} = m^{-1} kT \ln(\rho_p) \quad (24)$$

Плотность полимерных сегментов в щетке

$$\rho_p[V(z)] = \text{const} \exp[-mV(z)] \quad (25)$$

Уравнение (17) преобразуется для полиэлектролитных щеток к виду

$$g_{PE}(z) = m \frac{dV}{dz} \exp[-mV(z)] \quad (26)$$

Для случая ОЦК-решетки получаем

$$\left. \begin{aligned} \rho_{PE-BCC}(z) &= \frac{3m\sigma\pi^{\frac{1}{2}}\Gamma(\frac{3m+1}{2})}{2a\Gamma(\frac{3m}{2})} \cos^{3m}\frac{\pi}{2}z \\ g_{PE-BCC}(z) &= \frac{2}{\pi(3m-1)} \sin\frac{\pi}{2}z \cos^{3m-1}\frac{\pi}{2}z \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Эти зависимости представлены на рис. 4.

СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ МОДЕЛЯМИ

В работе [5] был использован метод Схойтингса и Флира для полимерных щеток из свободносочлененных цепей на простой кубической решетке и была детально численно рассчитана структура щеток из цепей по сравнительно небольшим N . Результаты были экстраполированы к $N \rightarrow \infty$. Данные [5] для зависимости $z_{\max}(\sigma a^2)$ приведены на рис. 2. Можно видеть полное согласие нашей теории для кубической решетки с этими расчетами.

Для сравнения нашей теории с результатами Шима и Кейтса привели их самосогласованный потенциал [10] к виду

$$z(V) = 1 - \exp \frac{2V}{3\pi} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{2V}{3\pi}} \quad (28)$$

Этот потенциал показан на рис. 1. Легко видеть, что потенциал не является четной функцией z .

$$V_{SC}(z) = \frac{3\pi^2}{8} z^2 + \frac{3\pi^3}{16} z^3 + \dots$$

Зависимость $z_{\max}(\sigma a^2)$ для приведенной модели представлена на рис. 2. Видно, что присутствие нефизического члена z^3 в разложении потенциала приводит к сильному расхождению результатов Шима и Кейтса с другими моделями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander S. // J. phys. (Paris). 1977. V. 38. P. 977.
2. DeGennes P.-G. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1069.
3. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
4. Scheutjens J.M., Fleer G.J. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1619.
5. Скворцов А.М., Павлушкин И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямицын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
6. Semenov A.N. // Sov. Phys. JETP. 1985. V. 61. P. 733.
7. Прямицын В.А. Дис. ... канд. физ-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1987.
8. Жулина Е.Б., Прямицын В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.

9. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 2610.
10. Shim D.F.K., Cates M.E. // *J. phys. (Paris)*. 1989. V. 50. P. 3535.
11. Прямыцын В.А., Амосков В.М. Теория привитых полимерных монослоев. Препринт 99. С.-Пб.: Ин-т проблем машиноведения РАН, 1994.
12. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. // *Faraday Trans.* 1994. V. 90. P. 889.
13. Milner S.T. // *Science*. 1991. V. 251. P. 905.
14. DeGennes H.-G. *Scaling Concept in Polymer Physic*. New York: Cornell Univ. Press, 1979.
15. Birshtein T.M., Ptitsyn O.V. *Conformations of Macromolecules*. New York: Wiley, 1966.
16. Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B. // *J. phys. (Paris)*. 1991. V. 1. P. 512.

Theory of Grafted Polymer Monolayers. Chain Models with Finite Extensibility

V. M. Amoskov and V. A. Pryamitsyn

*Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences
Vasil'evskii Ostrov, Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

Abstract – The theory of polymer monolayers densely grafted to a flat surface was developed within the framework of the mean-field approximation. An arbitrary mechanism for extensibility of the grafted chains was assumed. It was found that, for the layer of monodisperse polymer chains, the self-consistent pseudopotential is controlled only by the mechanism providing chain extensibility and is independent of specific features of inter-chain interaction; that is, when interchain interaction varies, the structure of monolayer changes so as to provide invariability of the self-consistent pseudopotential. A general scheme for calculation of the self-consistent pseudopotential was elaborated. Analytical expressions for the self-consistent pseudopotential were derived for models of monolayers composed of freely jointed chains on square, diamond, and body-centered cubic lattices. Expansions of self-consistent pseudopotential into series were derived for freely jointed chains on simple cubic and face-centered cubic lattices, a continuum model of freely jointed chains, and lattice models with a banned backward step. The dependences for self-consistent pseudopotential were used to calculate the structures of polyelectrolyte monolayers and of very densely grafted monolayers immersed in a good solvent. The results of the theory show quantitative agreement with previously reported data on numerical calculations of the structure and properties of polymer monolayers.