

УДК 541.64:536.7:537.3

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ЩЕТКИ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С ЗАРЯДАМИ НА СВОБОДНЫХ КОНЦАХ¹

© 1997 г. Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина, В. А. Прямицын

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

Поступила в редакцию 27.11.96 г.
Принята в печать 21.01.97 г.

Построена диаграмма состояний полиэлектролитной щетки с зарядами на свободных концах привитых цепей. Использовано скейлинговое приближение. Показано, что диаграмма состояний практически совпадает с диаграммой состояний щетки из цепей с распределенным зарядом. Обсуждается роль распределения свободных концов цепей по высоте щетки.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы характеризуются быстрым ростом числа работ, посвященных, изучению структуры и свойств полиэлектролитных щеток (слоев цепей, связанных с поверхностью концевыми группами). Объектами исследования являлись плоские щетки с более или менее равномерным распределением заряженных групп в цепях.

Цель настоящей работы – построение полной диаграммы состояния для случая, когда весь заряд цепей сосредоточен на их свободных концах. Такая диаграмма позволяет описать характеристики щетки в широкой области значения исходных параметров: степени полимеризации цепей, величины заряда, плотности прививки. Как обычно, для построения полной диаграммы будет использовано скейлинговое приближение, т.е. будут учитываться лишь степенные соотношения между характеристиками системы как целого. Более детальная теория структуры плоской щетки из цепей с зарядами на свободных концах была построена недавно [1] методом самосогласованного поля. Однако построение и анализ полной диаграммы состояния остались за рамками работы [1].

Исследование щетки с зарядами на свободных концах цепей представляет интерес в различных аспектах. С одной стороны, заряд на свободном конце полимерной молекулы может возникнуть в процессе полимеризации или на концы цепей могут быть специально привиты заряженные групп-

пы (вообще говоря, многозарядные). С другой стороны, равномерное распределение заряда или его концентрация на свободных концах являются по существу двумя предельными случаями общего произвольного распределения заряда вдоль цепи. Как будет показано, диаграммы состояния плоских щеток в этих двух предельных случаях практически совпадают. Этот результат позволяет сделать более общий вывод о независимости состояния плоских полиэлектролитных щеток от характера распределения зарядов в цепях. Проведенный анализ показывает, что данный вывод базируется на принципиально важных особенностях структуры плоских щеток – распределении свободных концов по всей толщине щетки.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ ЗАРЯЖЕННЫХ ЩЕТОК

Бессолевый раствор

Начнем с краткого анализа диаграммы состояния полиэлектролитных щеток, образованных цепями с фиксированной степенью ионизации α и числом распределенных вдоль цепи зарядов $q = Na$, где N – число сегментов в цепи [2–5]. Далее будет исследовано возможное изменение диаграммы состояния для щетки из цепей с зарядом на свободном конце. Используем, как обычно, простую модель, в которой наличие заряда на звеньях не влияет на неэлектростатические (объемные) взаимодействия, одинаковые для всех заряженных и незаряженных звеньев. Для определенности ограничимся случаем, когда растворитель, в который погружены цепи, является Θ -растворителем для незаряженной цепи. Диаграмма состояний

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33862) и фонда INTAS (грант 93-3372 ext).

такой полиэлектролитной щетки в бессолевом растворе приведена на рис. 1а в координатах $s = \sigma/N$, $q = N\alpha$, где σ – площадь прививки в расчете на цепь. Уравнения для границ между режимами для этой и последующих диаграмм приведены в табл. 1, координаты особых точек – в табл. 2 и 3. Поскольку в скейлинговом приближении учитываются лишь степенные соотношения между характеристиками системы, мы будем использовать двойные логарифмические координаты с целью все линии на графиках сделать прямыми.

На диаграмме рис. 1а имеется пять различных режимов поведения полиэлектролитных щеток. При редкой прививке слабо заряженных цепей они сохраняют клубковую конформацию, не возмущенную ни внутри- ни межмолекулярными взаимодействиями. В режиме NC (neutral coil) цепь в θ-растворителе гауссова и ее размер (толщина щетки)

$$H \propto N^{1/2} \quad (1)$$

(здесь и далее численные множители не учитываются, длина сегмента принята за единицу длины, kT принято за единицу энергии). Во всех остальных режимах цепи растянуты за счет различных факторов. Растигивающая сила уравновешивается упругой силой, препятствующей растяжению цепи

$$f_{el} \propto \frac{H}{N} \quad (2)$$

В режиме NB (neutral brush) растяжение определяется в основном объемными эффектами

$$f_{def} \propto \frac{H}{N} \left(\frac{N}{H\sigma} \right)^2 \quad (3)$$

Равновесная толщина щетки в этом режиме

$$H \propto N\sigma^{-1/2} \quad (4)$$

Рост заряда цепи до $q \geq N^{1/5}$ приводит к появлению полиэлектролитных режимов. При редкой прививке в режиме IS (intramolecular stretching) цепи растянуты внутримолекулярными электростатическими взаимодействиями

$$f_{def} \propto \frac{q^2}{H^2} l_B \quad (5)$$

$$H \propto N^{1/3} q^{2/3} l_B^{1/3}, \quad (6)$$

где l_B – бъеррумовская длина, деленная на длину сегмента.

Коллективные свойства щетки проявляются при большей плотности прививки или при большем заряде цепи. Они обусловливаются взаимодействием между заряженной щеткой и низкомолекулярными противоионами, нейтрализующими

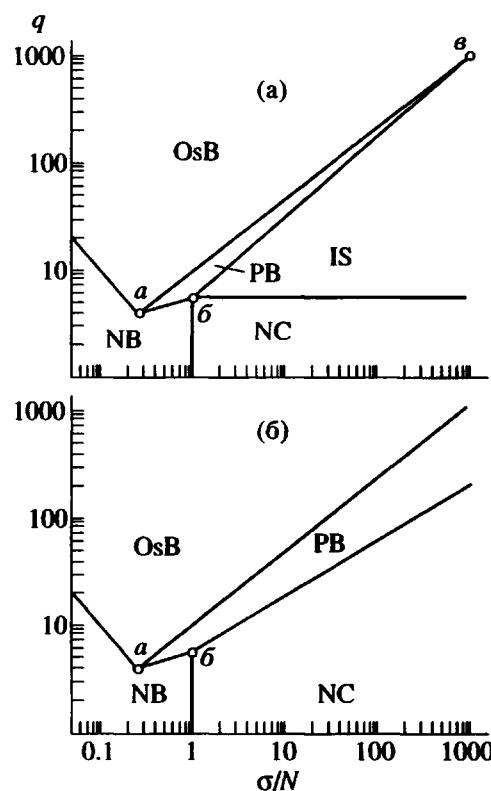


Рис. 1. Диаграмма состояния заряженных щеток в бессолевом растворе: а – щетка с зарядами, распределенными по цепям и щетка с зарядами на свободных концах цепей при учете отраженного заряда; б – щетка с зарядами на свободных концах (без учета отраженного заряда).

заряд щетки. В режимах OsB (осмотический режим) и PB (режим Пинкуса) щетка связывает свои противоионы, но картины связывания в обоих режимах различны.

Таблица 1. Уравнения $q = N^\alpha \sigma^\beta c_s^\gamma l_B^\delta$ границ между режимами X и Y на рис. 1–3

Режим X	Режим Y	α	β	γ
NB	OsB	1	-1	0
	PB	0	1/4	0
	IS	1/4	0	0
NC	PB	-1/4	1/2	0
	IS	-1/2	3/4	0
	OsB	-1/3	2/3	0
PB	NC	1/4	1/2	1/2
	NB	1	-1/4	1/2
	PB	-1/2	1/2	-1/4
	OsB	1	2	2

Примечание. Граница NC/NB: $\sigma = N$, $\delta = -2(\alpha + \beta) + 3\gamma$.

В режиме РВ характерный размер облака связанных противоионов сильно превышает толщину щетки. Скейлинговое приближение позволяет отождествить щетку с заряженной плоскостью с поверхностной плотностью заряда q/σ . Растворение щетки в этом случае связано с притяжением между разнесенными зарядами цепей и противоионов (модель конденсатора)

$$f_{def} \propto \frac{l_B q^2}{\sigma} \quad (7)$$

$$H \propto N q^2 \sigma^{-1} l_B \quad (8)$$

При большей плотности прививки или большем заряде в режиме OsB противоионы находятся внутри щетки. В рамках скейлингового приближения система трактуется как локально электронейтральная. Растворение цепей определяется осмотическим давлением противоионов

$$f_{def} \propto \frac{q}{H} \quad (9)$$

$$H \propto N^{1/2} q^{1/2} \quad (10)$$

Таблица 2. Координаты особых точек на рис. 1 и 2

Точка	Рисунок	σ/N	q
<i>a</i>	1а, 1б, 2а	$N^{-1/5} l_B^{2/5}$	$N^{1/5} l_B^{-2.5}$
<i>б</i>	1а, 1б, 2а	1	$N^{1/4} l_B^{-1/2}$
<i>в</i>	1а	$N l_B^{-2}$	$N l_B^{-2}$
<i>г</i>	2а	$N^{-2} c_s^{-3/2} l_B^{1/2}$	$N^{-1} c_s^{-1} l_B^{-1}$
<i>д</i>	2б	$N^{-1} c_s^{-2/3}$	$N c_s^{2/3}$
<i>е</i>	2б	1	$N^{3/4} c_s^{1/2}$

Таблица 3. Координаты особых точек на рис. 3

Точка	Рисунок	c_s	q
<i>а</i>	3а, 3б	$N^{-2/3} \sigma^{-2/3} l_B^{1/3}$	$N^{-1/3} \sigma^{2/3} l_B^{-2/3}$
<i>б</i>	3а	$N^{-1} l_B^{-1}$	$N^{-1/4} \sigma^{1/2} l_B^{-1/2}$
<i>в</i>	3б	$N^{-2} \sigma l_B^{-1}$	$\sigma^{1/4} l_B^{-1/2}$
<i>г</i>	3в	$\sigma^{-3/2}$	$N \sigma^{-1}$

Отметим, что границы перехода из режима изолированной цепи к щетке отвечают условию

$$\sigma \propto H^2, \quad (11)$$

где H – размер цепи на границе режимов, как для нейтральных (граница NC–NB), так и для полизелектролитных (граница IS–PB) режимов. В нейтральных режимах это отвечает перекрыванию гауссовых клубков, в полизелектролитном случае коллективные взаимодействия существенны при малой плотности прививки, далекой от условий перекрывания гауссовых глубоков. Переходим теперь к интересующему нас случаю, когда весь заряд q каждой цепи сосредоточен на ее свободном конце. Рассмотрим, как влияет изменение распределения заряда на характеристики цепей в каждом из режимов диаграммы состояния, приведенной на рис. 1а.

Очевидно, что в режимах NC и NB, где электростатические эффекты относительно малы, распределение зарядов не играет роли. Это относится также к режиму РВ, в котором заряды в щетке можно отождествить с зарядами, расположенным на плоскости прививки. Специального исследования требуют лишь режимы IS и OsB.

В изолированных цепях с зарядами лишь на одном конце в отличие от цепей с распределенным зарядом нет источника электростатического отталкивания. В Θ -условиях такие цепи – гауссовые клубки. Прививка этих цепей к плоскости может, однако, вызвать растворение цепей и изменение степенной зависимости размера от параметров. Пусть плоскость прививки разделяет две среды с различной диэлектрической проницаемостью, т.е. диэлектрическая проницаемость раствора ϵ_s не равна диэлектрической проницаемости матрицы ϵ_m . Взаимодействие полимера с поляризованной средой может быть описано введением эффективного заряда $q' = q \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)}{(\epsilon_s + \epsilon_m)}$, расположенного симметрично заряду q относительно границы раздела фаз. При $\epsilon_s > \epsilon_m$ знаки зарядов совпадают, а в случае водного раствора $\epsilon_s \gg \epsilon_m$, $q' \equiv q$ и заряды расталкиваются силой

$$f_{def} \propto \frac{q^2}{H^2} l_B, \quad (12)$$

которая растягивает цепь перпендикулярно плоскости и имеет ту же зависимость от параметров, что и растягивающая сила в цепи полизелектролита с распределенным зарядом (формула (5)). Таким образом, режим IS (формула (6)), в этом случае имеет место и для привитой цепи с зарядом на конце. При $\epsilon_s \approx \epsilon_m$ прививка к поверхности индивидуальной цепи не вызывает ее электростатического растворения. В этом случае диаграмма со-

стояний несколько изменяется. Режим IS не реализуется, распределяясь между граничными между собой режимами NC и OsB (рис. 1б).

Рассмотрим теперь режим OsB. В случае распределенного заряда основная сила, ведущая к набуханию щетки, – осмотическое давление противоионов, распределение которых внутри слоя повторяет распределение зарядов, обеспечивая локальную электронейтральность системы. Распределение заряда по всей толщине щетки и локальная электронейтральность являются основной особенностью режима OsB, описываемого формулами (9) и (10). Можно утверждать, что как заряды на цепях, так и противоионы остаются распределенными по толщине щетки, независимо от характера распределения зарядов по цепи, в том числе и в предельном случае зарядов, сосредоточенных на свободных концах цепей. Это связано со структурой плоских щеток, в которых имеется распределение концов цепей по всей толщине щетки. Законы распределения звеньев по толщине щетки зависят от характера взаимодействий в щетке [6–9]. Распределение концов цепей для случая зарядов на концах цепей было недавно теоретически изучено в работе [1]. В рамках скейлингового приближения для режима OsB принципиально важна не форма распределения, а сам факт наличия такого распределения зарядов по толщине щетки. В условиях локальной электронейтральности это приводит к формуле (9) для осмотического давления и формуле (10) для толщины слоя.

Таким образом, диаграмма состояния полимерных щеток с зарядами на свободных концах в условиях бессолевого раствора полностью эквивалентна (рис. 1а) или незначительно отличается (рис. 1б) от диаграммы состояний полиэлектролитных щеток с тем же суммарным зарядом, распределенным вдоль цепи.

Водно-солевой раствор

При наличии соли в растворе на диаграмме состояний полиэлектролитных щеток с распределенным зарядом появляется дополнительный режим SB (salted brush), отвечающий условиям, когда концентрация c_s ионов соли в растворе выше концентрации связанных зарядов внутри щетки. Щетка в этих условиях локально электронейтральна и содержит как противоионы, так и коионы. Их суммарная концентрация в слое несколько выше, чем в массе раствора. Растигивающая сила связана с осмотическим давлением избыточных свободных ионов в слое

$$f_{def} = \frac{q^2}{\sigma H^2 c_s} \quad (13)$$

$$H = \frac{N^{1/3} q^{2/3}}{\sigma^{1/3} c_s^{1/3}} \quad (14)$$

Общее свойство щеток (распределение свободных концов цепей по толщине слоя) распространяется и на эти режимы. Поэтому в скейлинговом приближении режим SB остается неизменным и для щеток с зарядами на свободных концах, следовательно, диаграмма состояния щетки с зарядами на концах эквивалента диаграммам состояния щеток с распределенным зарядом.

Состояние системы при наличии соли является функцией трех переменных q , σ и c_s . Ниже приведены последовательности различных сечений (q , σ) при фиксированных c_s (рис. 2, см. также рис. 1) и сечений c_s , q при фиксированных σ (рис. 3). Уравнения границ между режимами на диаграммах состояний приведены в табл. 1, координаты особых узловых точек – в табл. 2 и 3.

Диаграммы построены при условии $\epsilon_s = \epsilon_m$, как и диаграмма на рис. 1б, соответствующая $c_s = 0$ (при $\epsilon_s \gg \epsilon_m$ диаграммы рис. 2а и 3а содержат также область режима IS, как на рис. 1а). Как видно из рис. 2 и 3, область SB появляется на диаграммах состояния уже при низкой концентрации соли, но лишь в условиях редкой прививки. С ростом c_s

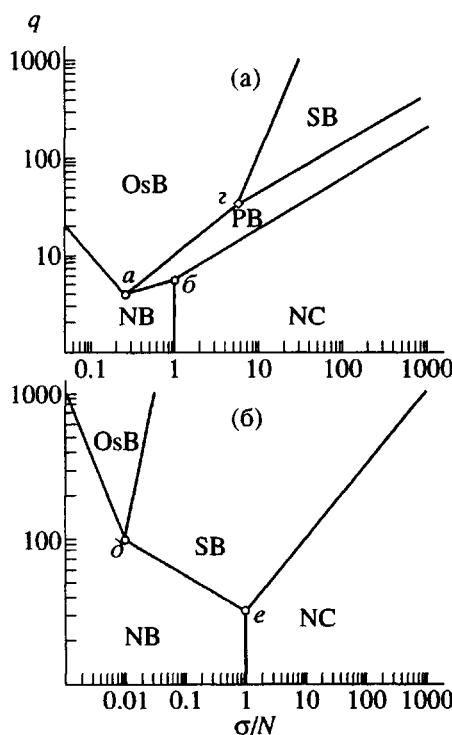


Рис. 2. Диаграмма состояния заряженных щеток в водно-солевых растворах: а – $c_s < N^{-1}$, б – $c_s > N^{-1}$.

режим SB расширяется за счет соседних режимов OsB и PB, при $c_s > N^{-1}$ режим PB исчезает.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение свободных концов в плоской щетке

Основной результат настоящей работы – эквивалентность диаграмм состояний для щеток с зарядами, распределенными по цепям, и для щеток с зарядами, сосредоточенными на свободных концах. Этот вывод базируется на весьма общем свойстве плоских щеток: их свободные концы всегда распределены по всей толщине щетки вне

зависимости от характера взаимодействия звеньев в цепях.

Можно дать простую интерпретацию [10, 11] причины такого распределения. В полимерных щетках все цепи растянуты за счет взаимодействия с соседями. Иначе говоря, растяжение каждой цепи обусловливается молекулярным полем, объединяющим взаимодействия соседних цепей. Рассмотрим некоторый участок цепи на расстоянии x от плоскости прививки. Чем меньше растяжение этого участка, тем больше его вклад в концентрацию звеньев в слоях. Из двух очевидных условий, состоящих в том, что концентрация звеньев в щетке не должна возрастать по мере удаления от плоскости прививки и вблизи свободных концов цепи не растянуты (они растянуты, только если концы не свободны), следует вывод о распределении концов цепей по всей толщине щетки. Отметим, что распределение концов цепей по толщине щетки приводит к уменьшению средней деформации значительной части цепей и соответственно минимизирует потери на деформацию цепей [12].

Щетки с зарядами на концах цепей

Как было показано ранее [2–5], цепи с распределенным зарядом в щетках вытянуты пропорционально степени полимеризации $H \sim N$ в электростатических режимах IS, OsB и SB, как и в режиме NB при превалировании объемных взаимодействий. Результат данной работы показывает, что в случае зарядов на концах цепей $H \sim N^\alpha$, где $\alpha = 1/2$ в режиме OsB и даже $1/3$ в режимах IS и SB (меньше, чем для гауссова клубка). Такое отличие от привычной зависимости $H \sim N$ связано с тем, что обычно рассматриваются щетки с взаимодействием между всеми звеньями (или между фиксированной долей всех звеньев). Поэтому с увеличением N растет и суммарное внутри- и межмолекулярное взаимодействие.

В случае цепей с фиксированным зарядом на конце электростатическое взаимодействие не зависит от N и зависимость H от N ослабляется. Вместе с тем, как было показано (рис. 1а, табл. 1–3), для появления электростатических взаимодействий необходима величина заряда q , тем большая, чем больше N : $q > N^{1/5}$ (при $c_s = 0$) и $q > N^{1/4}$ (при $c_s > N^{-1}$). Оценки показывают, что для сильного влияния на конформации не слишком коротких цепей (число сегментов $N \sim 100$) необходимо $q > 5–7$. Такой заряд можно получить, привив на свободный конец цепи короткий блок сильного полиэлектролита. Если размер этого блока значительно меньше размера незаряженной части цепи, то заряд может рассматриваться как точечный. Для этого случая остаются справедливыми все выводы настоящей работы.

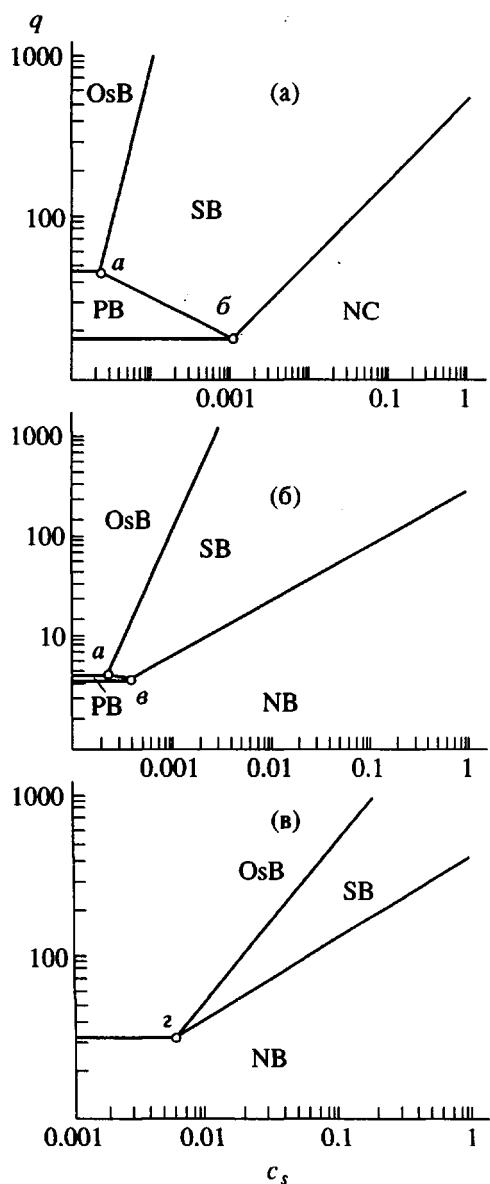


Рис. 3. Диаграмма состояния заряженных щеток в водно-солевых растворах: а – $\sigma > N$, б – $N^{4/5} < \sigma < N$, в – $\sigma < N^{4/5}$.

Закаленный и отожженный заряд в цепях

Рассмотренные в работе щетки представляют собой системы с фиксированным "закаленным" зарядом. Полиэлектролитные щетки с закаленным зарядом явились первым объектом теоретического исследования влияния заряженных групп на структуру и свойства щеток. Для эксперимента такие объекты достаточно сложны. Фиксация заряда вне зависимости от окружающих условий возможна лишь в случае сополимеров, содержащих незаряженный компонент, и компонент, несущий постоянный заряд (сильный полиэлектролит). Степень ионизации определяется при этом составом сополимера. Более простой для эксперимента, но более сложной для теории системой являются щетки, образованные слабым полиэлектролитом, степень ионизации которого зависит от окружающей среды ("отожженные заряды") [13–16]. Поскольку среда в щетке отличается от раствора, в который она погружена, на зависимость размеров щетки от заряда q и концентрации соли c_s накладывается зависимость заряда от толщины щетки H и c_s : $q = q(H, c_s)$. Это приводит к появлению новых режимов поведения щетки с нетривиальными зависимостями от параметров. Например, при низкой концентрации соли появляется режим, в котором повышение c_s приводит к росту набухания щетки (увеличению толщины). В области умеренных c_s , напротив, рост c_s ведет к уменьшению H , как и для щетки с закаленным зарядом (формула (14)). Все эти особенности должны полностью воспроизводиться и для рассмотренных в этой статье цепей, если на их свободных концах помещены не полностью ионизованные группы, а группы, заряд которых определяется условиями окружающей среды.

Отметим, что для щетки из цепей с зарядами на свободных концах случай фиксированного закаленного заряда представляется более интересным, так как электростатические эффекты могут проявляться лишь при большой величине заряда. Поэтому именно такой случай подробно проанализирован в данной работе.

Эффекты сегрегации в щетках с зарядами на свободных концах цепей

В модели, рассмотренной в настоящей работе, предполагалось, что неэлектростатические (объемные) взаимодействия звеньев цепей друг с другом и с растворителем одинаковы для заряженных и незаряженных групп. Если растворитель – вода, то это условие может выполняться в случаях, когда незаряженные звенья являются гидрофильными (как правило, полярными). Возможна, однако, и другая ситуация, когда макромолекулы дифильны, их незаряженные группы гидрофобны, а заряженные гидрофильны. Для таких сис-

тем в отличие от рассмотренных в работе характер распределения заряда в цепях может сильно влиять на их структуру. Распределение закаленных зарядов по цепям будет препятствовать тенденции к сегрегации гидрофобных групп. В некотором интервале условий щетка сохраняет структуру с распределенными по высоте зарядами, свободными концами, противоионами и т.п. Напротив, в случае зарядов, сосредоточенных на концах цепей, возможно образование структуры, в которой гидрофобные части привитых цепей коллапсированы и образуют слой, примыкающий к поверхности, а заряды вместе с участками цепей выходят в раствор.

Оценим размер гидрофобных участков, несущих заряды и погруженных в растворитель. Предположим, что выполняются условия режима IS, когда коллективные взаимодействия в щетке малы и достаточно рассмотреть конформации изолированных привитых цепей. Свободная энергия участка, погруженного в раствор, равна

$$F = h\tau + \frac{q^2 l_B}{h^2}, \quad (15)$$

где $\tau = \frac{\theta - T}{\theta}$ – относительное отклонение от θ -температуры, $n = h/\tau$ – число звеньев в участке, h его длина [17]. Второе слагаемое в правой части уравнения (15) учитывает отталкивание заряда на конце цепей от отраженного заряда ($\epsilon_s \gg \epsilon_m$). Минимизируя свободную энергию F в уравнении (15) получаем

$$h = ql_B \tau^{-1/2} \quad (16)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pryamitsyn V.A., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B. // Macromolecules 1997. V. 30. № 3. P. 584.
2. Pincus P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2912.
3. Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 5. P. 521; 1992. V. 2. № 1. P. 63.
4. Ross R., Pincus P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1503.
5. Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4795.
6. Скворцов А.М., Павлушкин И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Пряницин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
7. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610; Europhys. Lett. 1988. V. 5. № 5. P. 413.
8. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
9. Birshtein T.M., Lyatskaya Yu.V., Zhulina E.B. // Polymer. 1990. V. 31. № 11. P. 2185.

10. Klushin L.I., Skvortsov A.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1549.
11. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. № 6. P. 889.
12. Бирштейн Т.М., Караваев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1001.
13. Israels R., Leermakers F., Fleer G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3087.
14. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1491.
15. Lyatskaya Yu.V., Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3562.
16. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 657.
17. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A., Klushin L.I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8612.

Phase Diagram of a Polyelectrolyte Brush Consisting of Polymer Chains with Charges on Free Ends

T. M. Birshtein, E. B. Zhulina, and V. A. Pryamitsyn

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

The scaling approach is employed to construct the phase diagram of a polyelectrolyte brush with charges on the free ends of grafted chains. It is shown that the phase diagram under consideration almost coincides with that of a brush formed by chains with distributed charge. The role of distribution of the free ends along the brush height is discussed.