

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-3-396-405

УДК 539.2:541.68

Конформационные свойства полимерных щеток
из гребнеобразных макромолекул в условиях сильного растяжения
на кубической решеткеИван Васильевич Лукиев¹, Иван Викторович Михайлов², Олег Владимирович Борисов³^{1,2,3} Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация^{1,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация¹ ivan.lukiev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3022-0496>² georg_om@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5591-1002>³ oleg.borisov@univ-pau.fr, <https://orcid.org/0000-0002-9281-9093>

Аннотация

Введение. Гребнеобразные полимеры, благодаря своей разветвленной структуре и ряду уникальных физико-химических свойств, используются для модификации различных поверхностей. При достаточно густой прививке макромолекулы образуют однородную полимерную щетку, полностью покрывающую модифицируемую поверхность. Полимерные щетки из гребнеобразных полимеров находят применение в качестве биомедицинских покрытий, смазочных материалов, сенсоров, систем адресной доставки лекарств и многих других. Ввиду широкой востребованности гребнеобразных полимерных покрытий, практически значимым является предсказание их конформационных свойств в зависимости от архитектуры прививаемых полимеров. Щетки из гребнеобразных полимеров достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально при малых плотностях прививки. Однако отсутствуют аналитические модели количественно описывающие свойства этих щеток в условиях больших плотностей прививки при растяжении остовов макромолекул, близких к предельным.

Метод. Для исследования конформационных свойств плоских полимерных щеток из гребнеобразных полимеров были применены два взаимодополняющих подхода: аналитический и численный методы самосогласованного поля. Первый метод применялся для аналитического описания профиля объемной доли мономерных звеньев привитых макромолекул при их растяжении на объемно-центрированной кубической решетке, второй — для проверки предложенной аналитической модели путем сравнения ее результатов с результатами численных расчетов на простой кубической решетке. В обоих подходах использовалась огрубленная крупнозернистая модель полимерных щеток, в которой минимальными структурными единицами являлись мономерные звенья привитого полимера и молекулы растворителя.

Основные результаты. Впервые получена универсальная аналитическая формула, описывающая профиль объемной доли мономерных звеньев привитых гребнеобразных макромолекул в широком интервале значений плотности прививки в условиях атермического низкомолекулярного растворителя. Проведена количественная оценка средней толщины полимерных щеток и средней плотности мономерных звеньев при разной эффективной плотности прививки гребнеобразных полимеров, соответствующей отношению действительной плотности прививки к максимально возможной плотности прививки макромолекул с заданной архитектурой, а также при разной разветвленности этих макромолекул.

Обсуждение. Показано, что в условиях атермического растворителя с ростом степени разветвленности привитых макромолекул при фиксированных плотности прививки и контурной длине основной цепи макромолекул увеличивается средняя толщина полимерной щетки и уменьшается средняя плотность мономерных звеньев. При этом при высоких значениях разветвленности привитых цепей зависимость средней плотности стремится к линейной зависимости от эффективной плотности прививки. Предложенная аналитическая модель растяжения на объемно-центрированной кубической решетке показала высокое согласие с данными, полученными численным моделированием на простой кубической решетке. Результаты исследования позволяют прогнозировать конформационные свойства полимерных щеток в условиях высокой плотности прививки и степени разветвленности привитых гребнеобразных макромолекул.

Ключевые слова

объемно-центрированная кубическая решетка, гребнеобразные макромолекулы, метод самосогласованного поля

© Лукиев И.В., Михайлов И.В., Борисов О.В., 2025

Ссылка для цитирования: Лукиев И.В., Михайлов И.В., Борисов О.В. Конформационные свойства полимерных щеток из гребнеобразных макромолекул в условиях сильного растяжения на кубической решетке // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 3. С. 396–405. doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-3-396-405

Conformational properties of polymer brushes with aggrecan-like macromolecules under strong stretching conditions on a cubic lattice

Ivan V. Lukiev¹✉, Ivan V. Mikhailov², Oleg V. Borisov³

^{1,2,3} NRC “Kurchatov Institute” - PNPI - IMC, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation

^{1,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ ivan.lukiev@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-3022-0496>

² georg_om@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5591-1002>

³ oleg.borisov@univ-pau.fr, <https://orcid.org/0000-0002-9281-9093>

Abstract

The comb-like polymers are used to modify various surfaces due to their branched structure and a number of unique physical and chemical properties. With a sufficiently dense grafting, the macromolecules form a homogeneous polymer brush that completely covers the surface to be modified. Comb-like polymer brushes find applications as biomedical coatings, lubricants, sensors, targeted drug delivery systems, and many others. Given the wide demand for comb-like polymer coatings, it is of practical importance to predict their conformational properties as a function of the architecture of the grafted polymers. Comb-like polymer brushes have been reasonably well studied both theoretically and experimentally at low grafting densities. However, there are no analytical models that quantitatively describe the properties of these brushes under conditions of high grafting densities and near-limit stretching of the macromolecular backbones. To study the conformational properties of planar polymer brushes made of comb-like polymers, two complementary approaches have been applied: analytical and numerical methods of the self-consistent field. The former was used for analytical description of the volume fraction profile of monomeric units of grafted macromolecules under their stretching on a body-centered cubic lattice, and the latter was used for validation of the proposed analytical model by comparing its results with the numerical calculation data on a simple cubic lattice. A universal analytical formula has been obtained that describes the profile of the volume fraction of monomeric units of grafted comb-like macromolecules in a wide range of grafting density values under conditions of athermal low-molecular-weight solvent. The study proceeded with the quantitative estimation of the average thickness of polymer brushes and the average density of monomeric units at different effective grafting densities of comb-like polymers. This was achieved by determining the ratio of the actual grafting density to the maximum possible grafting density of macromolecules with a given architecture as well as at different branching of these macromolecules. It has been demonstrated that, under conditions of athermal solvent, there is an increase in the average thickness of the polymer brush and a decrease in the average density of monomer units, as the branching degree of grafted macromolecules increases at a fixed grafting density and contour length of the main chain of macromolecules. Furthermore, at elevated levels of branching in grafted chains, the observed dependence of the average density on the effective grafting density approaches a linear relationship. The proposed analytical stretching model on a body-centered cubic lattice showed high agreement with the data obtained by numerical simulation on a simple cubic lattice. The findings of this study provide a foundation for predicting the conformational properties of polymer brushes under conditions of high grafting density and the degree of branching of grafted comb-like macromolecules.

Keywords

body-centered cubic lattice, aggrecan-like macromolecules, self-consistent field method

For citation: Lukiev I.V., Mikhailov I.V., Borisov O.V. Conformational properties of polymer brushes with aggrecan-like macromolecules under strong stretching conditions on a cubic lattice. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 396–405 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-3-396-405

Введение

Полимерные щетки состоят из макромолекул, плотно привитых одним концом к непроницаемой поверхности [1, 2]. Модификация поверхностей полимерными щетками используется при производстве сенсоров [3], обеспечении коллоидной стабильности наночастиц [4], улучшении лубрикатных свойств поверхностей [5, 6], а также в биомедицинских приложениях [7]. Плотность прививки полимерных цепей и их молекулярная архитектура — два основных структурных параметра полимерных щеток, регулируя которые можно тонко настраивать лубрикатные, трибологические и защитные свойства модифицированных поверхностей. В качестве

макромолекул-модификаторов могут выступать как линейные полимерные цепи, так и разветвленные.

Частным примером разветвленных цепей являются гребнеобразные полимеры (ГП), состоящие из основной цепи и привитых к ней боковых цепей (рис. 1).

Наиболее распространены регулярные симметричные ГП, в которых боковые цепи располагаются равномерно вдоль остова макромолекулы и имеют одинаковую молекулярную массу и химическую природу. Достижения в синтезе ГП позволили создать функциональные материалы с новыми свойствами, что делает разветвленные полимеры универсальной платформой для молекулярной инженерии в разных областях применения. Примерами таких систем являются: случайные

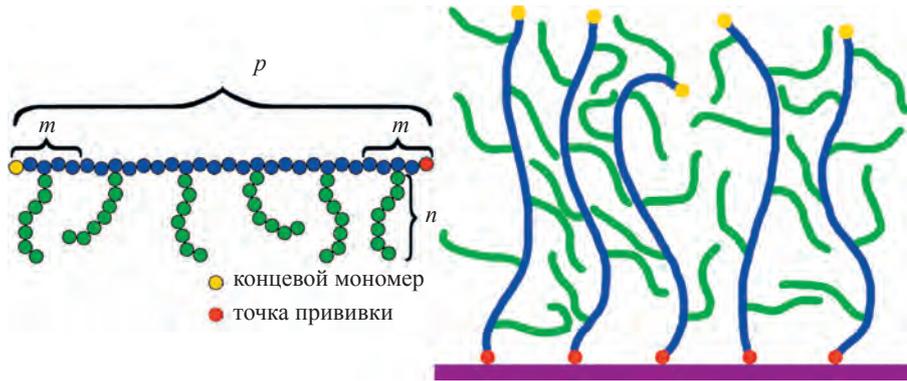


Рис. 1. Схематическое представление плоской полимерной щетки из гребнеобразных макромолекул.
 n — длина боковой цепи; m — длина спейсера; p — число повторяющихся разветвленных блоков

Fig. 1. Schematic representation of a planar polymer brush composed of comb-like macromolecules.
 n is the side chain length; m is the spacer length; p is the number of repeating branched blocks

гребнеобразные полимерные щетки из поли(этиленгликоля) (ПЭГ)-поли(диметилсилоксана), привитые к кремниевым подложкам с разной морфологией поверхности [8], ПЭГ-метакрилат и 2-гидроксиэтилметакрилат гребнеобразные полимерные щетки на модифицированной 4-винилбензилхлоридом кремниевой подложке [9] и многие другие.

Макромолекулы ГП также встречается в природе в составе различных биологических объектов. Их разнообразие простирается от версиканов, влияющих на пролиферацию и адгезию клеток [10, 11], до агреганов [12–14], обеспечивающих стабилизацию матрикса суставного хряща и его лубрикацию.

Исследованию полимерных щеток посвящено большое число как экспериментальных, так и теоретических работ [15–28]. Исходным объектом внимания научного сообщества являлись плоские щетки из цепей линейного строения. Экспериментально было показано [15–18], что свободные концы привитых цепей распределяются по всему объему, а плотность мономерных звеньев монотонно спадает от поверхности прививки к периферии щетки. В дальнейшем распределения плотности звеньев и свободных концов были количественно описаны в рамках аналитической теории самосогласованного поля (ССП) [18–21], а также показано, что в условиях гауссового растяжения привитых цепей при достаточно низких плотностях прививки профиль химического потенциала щетки может быть описан простой параболической зависимостью. Эта модель была в последующем распространена на щетки из разветвленных цепей [22–26].

Основной недостаток гауссовой модели — возможность бесконечного растяжения полимерной цепи. В ряде работ [27, 28] была сделана попытка построения теории среднего поля для щеток, состоящих из полимерных цепей линейного строения с конечной растяжимостью. В частности, были найдены точные аналитические решения для ряда решеточных моделей [28, 29]. Данные решения позволили устранить разногласия между результатами численных расчетов [30, 31] и аналитическими теориями для гауссовой щетки [19, 21, 32] для простейшей модели в среднем

диапазоне значений плотностей прививки. Несмотря на многочисленные работы по моделированию щеток из ГП (хороший обзор работ представлен в [33]) и технологическую востребованность в предсказании свойств таких щеток, строгое аналитическое описание их конформационных характеристик в научных работах отсутствует. В настоящей работе, опираясь на существующие аналитические модели, показано, как можно модифицировать теорию [28], распространив ее на случай гребнеобразных цепей.

Цель работы — исследование конформационных свойств плоских полимерных щеток, состоящих из привитых ГП, в условиях сильного и даже предельного растяжения макромолекул на объемно-центрированной решетке, а именно, определение равновесной толщины и плотности щетки, как функции ее структурных параметров. Для реализации поставленной цели в рамках метода ССП была построена аналитическая модель, количественно описывающая профиль распределения объемной доли и химического потенциала мономерных звеньев привитых разветвленных полимеров. Для подтверждения разработанной теории методом Схойтенса-Флира на простой кубической решетке проведено независимое численное моделирование полимерных щеток при вариации разветвленности привитых цепей.

Описание модели

Рассматривалась крупнозернистая модель полимерной щетки из гребнеобразных макромолекул, погруженная в низкомолекулярный растворитель на объемно-центрированной и кубической решетках (рис. 1). Предполагалось, что мономерные звенья остова, боковых цепей и молекулы растворителя идентичны и обладают единичным объемом a^3 . Мономерные звенья соединены между собой абсолютно жесткими единичными связями длины a . Полимер и растворитель полагаются несжимаемыми.

Привитые ГП характеризуются следующими структурными параметрами: контурные длины боковых цепей n и спейсеров m , соединяющих соседние по основной цепи точки ветвления; число точек ветвле-

ния в основной цепи p [34]; степень разветвленности $\eta = \sqrt{1 + n/m}$ (топологический коэффициент, который зависит только от топологии привитой молекулы и инвариантен к прочим параметрам. Значение $\eta = 1$ соответствует линейным цепям, $\eta > 1$ — разветвленным); степень полимеризации основной цепи $N_b = pm$; общая степень полимеризации $N = N_b(1 + n/m) = p(m + n) = N_b\eta^2$ [34].

Плотность прививки ГП в щетке характеризуется безразмерной величиной $\sigma = a^2/s$, где s — площадь поверхности прививки, приходящаяся на одну привитую макромолекулу. Максимально возможная плотность прививки [34] ограничивается разветвленностью ГП:

$$\sigma_{\max} = \frac{N_b}{N} = \frac{1}{\eta^2}.$$

Для численного моделирования был выбран следующий набор параметров: $p = 100$, $m = 5$, $n = 0, 15, 40, 75$ (что соответствует $\eta = 1, 2, 3, 4$). Для ГП структурные параметры подбирались так, чтобы длина остова была много больше длины боковых цепей и соседние боковые цепи достаточно сильно перекрывались. Плотность прививки варьировалась в широком диапазоне значений. Растворитель во всех случаях принимался атермическим. В качестве единицы длины использовался линейный размер мономерного звена a , в качестве единицы энергии — $k_B T$, где k_B — константа Больцмана; T — абсолютная температура [35].

Аналитический метод ССП

Аналитический подход ССП предполагает однородность распределения плотности мономерных звеньев полимерных щеток в пределах любой плоскости параллельной плоскости прививки. В любой из точек, равноудаленных от поверхности прививки на расстояние z , объемная доля мономерных звеньев $\varphi(z)$ и химический потенциал $u(z)$ считаются постоянными в пределах одного слоя и являются функцией только одной координаты z , нормальной к поверхности прививки [34]. Данное допущение справедливо для случая достаточно густой прививки цепей, когда соседние цепи сильно перекрываются [34]. Взаимодействие между привитыми цепями приводит к их вытяжке вдоль оси z . Для случая гауссового растяжения цепей (когда растягивающая сила линейно пропорциональна растяжению для каждого участка цепи [32]) было показано [18–26], что профиль химического потенциала полимерной щетки, как для линейных, так и разветвленных привитых цепей имеет параболическую форму:

$$\frac{u(z)}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \left(\frac{\pi\eta}{2N} \right)^2 (H^2 - z^2), \quad (1)$$

где N — степень полимеризации привитой цепи; H — толщина щетки ($u(z \geq H) = 0$); $\eta = \sqrt{1 + n/m}$ — топологический коэффициент. Уравнение (1) применимо к ГП при условии, что число точек ветвления p достаточно велико ($p \rightarrow \infty$) и контурная длина боковых цепей n сопоставима с гауссовым размером спейсеров, соединя-

ющих точки ветвления ($n > \sqrt{m}$). И как было отмечено в разделе «Введение», параболический потенциал не применим при больших плотностях прививки, когда привитые цепи сильно растянуты.

В работе [29] было впервые получено уравнение для потенциала щетки из линейных цепей с конечной растяжимостью в максимально удобной для анализа форме:

$$\int_{z=0}^{z=L_{\max}N} \exp(-\omega V(z)) dz \int_{A=0}^{A=\infty} Z^{-\omega}(f) dA = \frac{1}{\omega}, \quad (2)$$

где L_{\max} — максимальное растяжение привитой цепи ($L_{\max} \leq 1$ для реальных цепей и $L_{\max} = \infty$ для гауссовой цепи); $V(z) = [u(z) + V(H)]/(k_B T)$ — безразмерный потенциал; $Z(f)$ — статистическая сумма свободно-сочлененной цепи под действием растягивающей силы f , индуцированной взаимодействием цепи с внешним эффективным полем, создаваемым соседними цепями; $A = af/(k_B T)$ — эффективная работа, потраченная на ориентацию какого-либо сегмента цепи вдоль вектора растягивающей силы; $\omega \neq 0$ — некоторая вспомогательная величина.

Можно показать, что существует класс точных аналитических решений уравнения (2) для моделей полимерных цепей, в которых зависимость статистической суммы от растягивающей силы имеет следующий вид:

$$Z(A) = \cosh^{\beta}(cA),$$

где c — некоторая константа.

К таким моделям относятся цепи на линейной ($Z(A) = \cosh(A)$), плоской квадратной ($Z(A) = \cosh^2(A/2)$), алмазной ($Z(A) = \cosh^2(A/\sqrt{6})$) и объемно-центрированной кубической ($Z(A) = \cosh^3(A/3)$) (ОЦК) решетках. Потенциал $V(z)$ для этих моделей описывается уравнением:

$$V(z) = \beta \ln \cos \frac{\pi z}{2aN L_{\max}}. \quad (3)$$

Если g — координационное число решетки (число ближайших соседей), то $\beta = \log_2 g(z)$, а $L_{\max} = \sqrt{2/3}$ для алмазной решетки и $L_{\max} = 1$ для всех остальных.

К сожалению, найти столь же простое решение (3) для других моделей, в частности для простой кубической решетки ($Z(A) = (\cosh(A) + 2)/3$), не представляется возможным. Однако имитационное моделирование, как правило, осуществляется именно на простой кубической решетке ввиду простоты реализации алгоритма. Наиболее близким типом решетки к простой кубической является ОЦК решетка.

Профиль химического потенциала $u(z) = V(z) - V$ является основополагающей характеристикой полимерной щетки, зная его можно рассчитать все остальные конформационные характеристики. В частности, профиль объемной доли полимера в условиях атермического растворителя связан с потенциалом следующим образом:

$$\varphi(z) = 1 - \exp \frac{u(z)}{k_B T}. \quad (4)$$

Численный метод Схойтенса–Флира

Численный метод Схойтенса–Флира [36], так же как и аналитический подход, основан на приближении среднего поля, но он свободен от ограничений, налагаемых приближением сильного растяжения. Этот подход использует дискретное решеточное представление пространства. Пространство принимается состоящим из узлов простой кубической решетки с шагом равным линейному размеру мономерного звена a [34]. Узлы решетки организованы в слои, которые расположены параллельно поверхности прививки и пронумерованы как $z = 0, \dots, z_{\max}$. Слой $z = 0$ соответствует поверхности прививки, в слое $z = 1$ фиксируется первый сегмент цепи. Объемная доля ϕ мономерных звеньев и химический потенциал u считаются постоянными в пределах одного слоя и изменяются только в направлении z .

Основная и боковые цепи привитых макромолекул рассматриваются как свободно-сочлененные цепи во внешнем эффективном поле $u(z)$, индуцированном меж- и внутримолекулярными взаимодействиями. Корреляции большего радиуса действия игнорируются. Перекрывание двух сегментов на узле решетки разрешено, но сильно нивелируется условием несжимаемости:

$$\phi(z) + \phi_s(z) = 1, \forall z,$$

где $\phi(z)$ и $\phi_s(z)$ — объемные доли полимера и растворителя.

Свободная энергия F , приходящаяся на одну макромолекулу, в условиях атермического растворителя определяется как отрицательный логарифм статистической суммы Q привитых макромолекул в поле эффективного химического потенциала [34] ($-\ln Q[u]$) за вычетом работы этого поля $\sum_z u(z)\phi(z)$:

$$F = -\ln Q[u(z)] - \frac{1}{\sigma} \sum_{z=0}^{z_{\max}} u(z)\phi(z)\Delta z.$$

Расчет профиля объемной доли $\phi(z)$ и профиля потенциала $u(z)$, соответствующего минимуму свободной энергии при условии несжимаемости, достигается путем оптимизации функционала:

$$F = F\{\phi(z), u(z)\} + \sum_{z=0}^{z_{\max}} \alpha(z)[\phi(z) + \phi_s(z) - 1]\Delta z,$$

где $\alpha(z)$ — поле Лагранжа (набор множителей Лагранжа).

Минимизация функционала F по $\phi(z)$ позволяет вычислить потенциал $u(z)$:

$$\frac{\delta F}{\delta \phi(z)} = 0 \Rightarrow u(z) \leftarrow \alpha(z).$$

Минимизация F по $u(z)$ дает способ вычисления распределения объемной доли $\phi(z)$:

$$\frac{\delta F}{\delta u(z)} = 0 \Rightarrow \phi(z) \leftarrow \frac{\delta(-\ln Q)}{\delta u(z)}.$$

Поле Лагранжа $\alpha(z)$ вычисляется в ходе итеративной процедуры градиентного спуска:

$$\alpha(z) \leftarrow \alpha + h \frac{\delta F}{\delta \alpha(z)} = \alpha(z) + h[\phi_{br}(z) + \phi_{lp}(z) - 1],$$

где $h < 1/2$ — величина шага сходимости.

Общий алгоритм вычислительной процедуры состоит из следующих циклически повторяющихся шагов.

Шаг 0. Инициализируем произвольное поле Лагранжа (например, нулевое):

$$\alpha(z) := 0.$$

Шаг 1. Вычисляем статистический вес Больцмана (вероятность нахождения любого мономерного звена или молекулы растворителя в z -м слое):

$$W_B(z) := \exp\{\alpha(z)\}.$$

Шаг 2. Задаем начальные условия для матриц-пропагаторов (функций Грина), которые определяют вероятности распределения сегментов с номером s по слоям с номером z .

Начальное условие обратного пропагатора для боковых цепей:

$$G_{arm,b}(z, s = n + 1) = W_B(z).$$

Прямой и обратный пропагаторы для основной цепи:

$$G_f(z = 1, s = 1) = W_B(1)G_{arm,b}(z = D, s = N_b) = W_B(z).$$

Шаг 3. «Заполняем» матрицы-пропагаторы по следующим рекуррентным формулам:

$$G_f(s, z) := W_B(z) \left[\frac{1}{6}G_f(s-1, z-1) + \frac{4}{6}G_f(s-1, z) + \frac{1}{6}G_f(s-1, z+1) \right],$$

$$G_b(s, z) := W_B(z) \left[\frac{1}{6}G_f(s+1, z-1) + \frac{4}{6}G_f(s+1, z) + \frac{1}{6}G_f(s+1, z+1) \right].$$

Если номер сегмента s соответствует точке ветвления, то вероятность его нахождения в z -м слое вычисляется как вероятность встречи двух цепей Маркова при «блуждании» по основной цепи и по боковой цепи от свободного конца до точки ветвления:

$$G_f(s, z) := G_f(s, z) \cdot G_{arm,b}(z, s = 1) / W_B(z),$$

$$G_b(s, z) := G_b(s, z) \cdot G_{arm,b}(z, s = 1) / W_B(z).$$

Шаг 4. «Заполняем» пропагаторы для прямого «блуждания» по боковым цепям от точек ветвления к свободным концам:

$$G_{arm,f}(s = 1, z, k) := G_f(s = km + 1, z) \cdot G_b(s = km + 1, z) / W_B(z),$$

$$G_{arm,f}(s \neq 1, z, k) := \frac{W_B(z)}{6} [G_{arm,f}(s-1, z-1, k) + 4G_{arm,f}(s-1, z, k) + G_{arm,f}(s-1, z+1, k)],$$

где k — порядковый номер боковой цепи (считая от привитого конца основной цепи).

Шаг 5. Рассчитываем распределение по слоям парциальной статистической суммы $q(z)$:

$$q(z) = \frac{1}{W_B(z)} = \left[\sum_{s=1}^{s=N_b} G_f(z, s) G_b(z, s) + \sum_{k=1}^{k=N_b/(m-1)} \sum_{s=1}^{s=n} G_{arm,f}(z, s, k) G_{arm,b}(z, s) \right].$$

Шаг 6. Рассчитываем распределение объемной доли:

$$\varphi(z) = \frac{q(z)}{\sum_{z=1}^{z=z_{\max}} q(z)} N\sigma.$$

Шаг 7. Повторно вычисляем поле Лагранжа:

$$\alpha(z) := \alpha(z) + h[\varphi(z) + \varphi_s(z) - 1].$$

Шаг 8. Находим отклонение от условия несжимаемости:

$$\epsilon = \sqrt{\sum_{z=1}^{z=z_{\max}} [\varphi(z) + \varphi_s(z) - 1]^2}.$$

Если отклонение больше указанного значения ($\epsilon > 10^{-8}$), возвращаемся к шагу 1. В противном случае выходим из цикла [34].

Результаты и обсуждение

Для того чтобы построить модель, описывающую профиль объемной доли мономерных звеньев в щетках из гребнеобразных макромолекул, отметим следующий факт: в условиях гауссового растяжения основных цепей ГП ($H/N_b \ll 1$) профиль потенциала $v(z) = u(z) + v$ стремится к форме функции (1), которую также можно переписать в виде:

$$\frac{u(z)}{k_B T} = \frac{-3}{2\alpha^2 l_k} \left(\frac{\pi \eta}{2N} \right)^2 z^2 = \frac{-3}{2\alpha^2 l_k} \left(\frac{\pi}{N_b \eta} \right)^2 z^2 = \frac{-3}{2\alpha^2 l_k} \left(\frac{\pi}{2N_b} \right)^2 z^2.$$

Другими словами, при малых растяжениях цепей, что реализуется при малых плотностях прививки, профиль потенциала $v(z)$ для ГП аналогичен профилю потенциала для щетки из жестких линейных цепей со степенью полимеризации N_b и длиной сегмента Куна равной $l_K = \eta^2$. При этом толщина щетки H , может быть найдена из условия нормировки распределения объемной доли полимера $\varphi(z) = 1 - \exp[-u(z)/(k_B T)]$:

$$\int_{z=0}^{z=H} \varphi(z) dz = N\sigma = N_b \eta^2 \sigma = N_b \sigma_{eff} \quad (5)$$

Таким образом, исследование щетки из ГП можно заменить изучением щетки из линейных цепей с той

же максимально возможной вытяжкой, но с большей термодинамической жесткостью $l_K = \eta^2$ и большей эффективной плотностью прививки $\sigma_{eff} = \sigma \eta^2 = \sigma / \sigma_{\max}$, которая по сути является отношением действительной плотности прививки к максимально возможной для заданной архитектуры ГП.

Выдвинем гипотезу, что описанное модельное отображение из множества ГП щеток в множество щеток из линейных цепей справедливо не только при малых плотностях прививки, но и для всего интервала значений $\sigma_{eff} \in (0, 1)$. Тогда потенциал ГП щеток также должен описываться уравнением (3) при моделировании цепей на ОЦК решетке и близкой к ней простой кубической решетках.

Разложим уравнение (3) в ряд Маклорена по малому параметру $z/(aN_b)$:

$$V(z) = \beta \ln \cos \frac{\pi z}{2aN_b} = -\beta \left(\frac{\pi^2}{8} \right) \left(\frac{z}{aN_b} \right)^2 - \dots$$

Пренебрегая членами разложения выше второго порядка и приравнявая потенциалы $V(z)$ и $v(z)$, найдем, что значение коэффициента β равно $3/\eta^2$.

С учетом уравнения (4) получим искомое универсальное аналитическое выражение, описывающее профиль объемной доли мономерных звеньев ГП щетки во всей области плотностей прививки (и, соответственно, во всей области растяжения остовов макромолекул):

$$\varphi(z) = 1 - \left(\frac{\cos \frac{\pi H}{2aN_b}}{\cos \frac{\pi z}{2aN_b}} \right)^{\frac{3}{\eta^2}}, \quad (6)$$

где H — толщина щетки, полученная из условия нормировки (5).

Для проверки выдвинутой гипотезы и, соответственно, полученной для $\varphi(z)$ формулы (6), был проведен ряд прямых численных моделирований щеток из ГП на кубической решетке методом Схойтенса–Флира. На рис. 2 представлены профили объемной доли для полимерных щеток из ГП различной разветвленности η при разных эффективных плотностях прививки.

Из графиков (рис. 2) видно, что данные, полученные численным моделированием с большой точностью, согласуются с предложенной аналитической моделью (6). Таким образом, можно утверждать, что гипотеза о применимости представленной модели подтверждается на уровне численного моделирования.

При увеличении эффективной плотности прививки профили объемной доли $\varphi(z)$ естественным образом меняют свою форму с параболической на форму ступеньки, так как в пределе $\sigma_{eff} = 1$ привитый полимерный слой представляет собой «сухую» щетку, полностью заполненную мономерными звеньями и не содержащую молекул растворителя ($\varphi(z) = 1$ при $z < N_b$). Однако при увеличении разветвленности привитых ГП плато $\varphi(z) = \text{const}$ отчетливо наблюдается при все более меньших эффективных плотностях прививки, что может объясняться увеличением наведенной жесткости

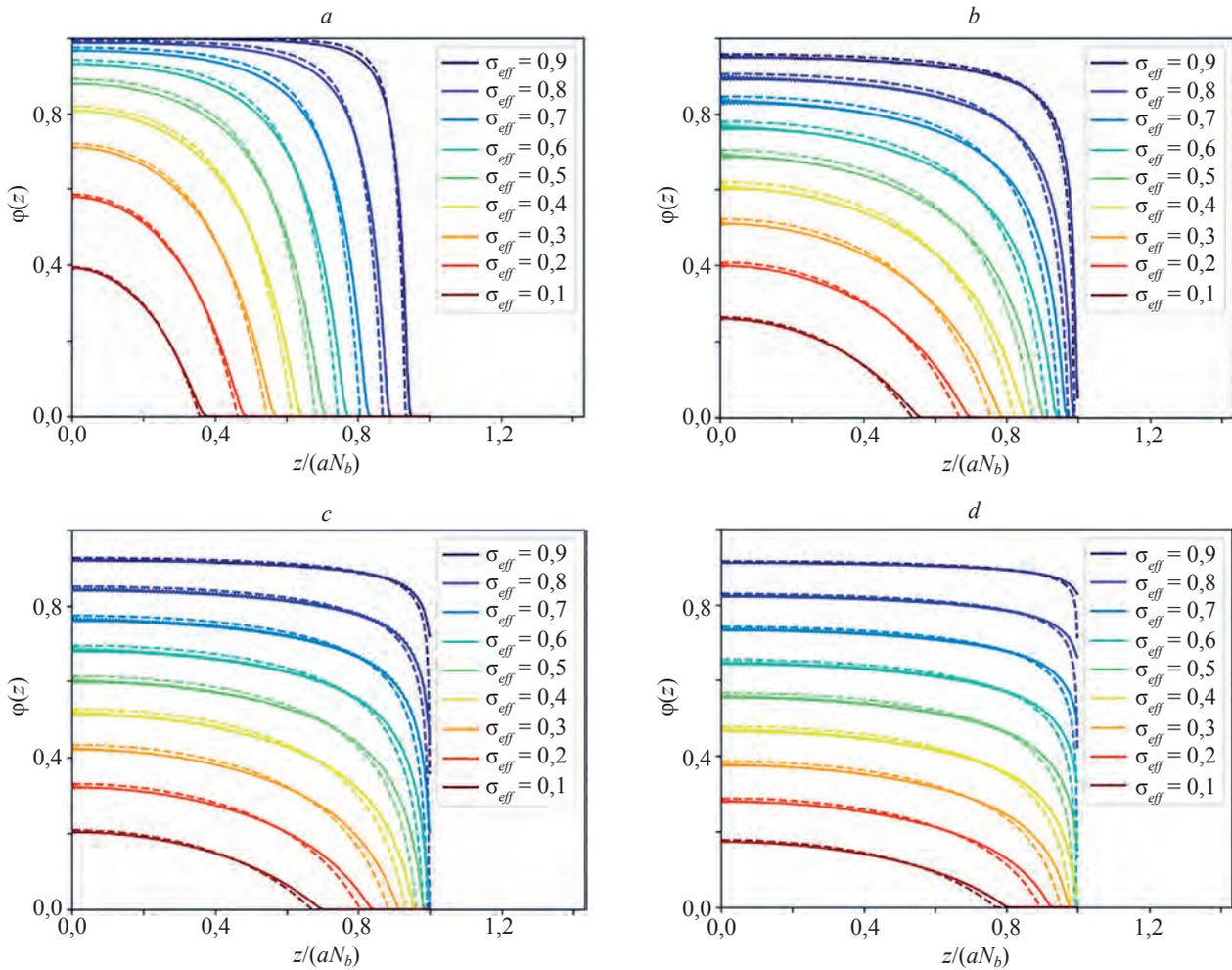


Рис. 2. Профили объемной доли мономерных звеньев щеток из гребнеобразных полимеров для разной степени разветвленности привитых цепей: $\eta = 1$ (a); $\eta = 2$ (b); $\eta = 3$ (c); $\eta = 4$ (d) в приведенных координатах. Сплошными линиями обозначены данные моделирования методом Схойтенса–Флира, пунктирными – соответствующие аналитические зависимости (6)

Fig. 2. Profiles of the volume fraction of monomeric units of brushes with comb-like chains for different branching degree of grafted chains: $\eta = 1$ (a); $\eta = 2$ (b); $\eta = 3$ (c); $\eta = 4$ (d) in reduced coordinates. Solid lines represent simulation data by the Scheutjens–Fleer method, dashed lines correspond to the analytical dependences (6)

основной цепи с возрастанием степени полимеризации боковых цепей.

С практической точки зрения большой интерес представляет возможность теоретического прогнозирования средней толщины щетки:

$$\langle H \rangle = \frac{\int_{z=0}^{z=H} \phi(z) z dz}{\int_{z=0}^{z=H} \phi(z) dz}$$

и средней плотности мономерных звеньев:

$$\langle \phi \rangle = \frac{\int_{z=0}^{z=H} \phi^2(z) dz}{\int_{z=0}^{z=H} \phi(z) dz}.$$

Зависимости данных характеристик от σ_{eff} в сопоставлении с теоретическими кривыми приведены на

рис. 3. Толщина щеток ожидаемо увеличивается, а средняя плотность уменьшается с ростом разветвленности привитых ГП η при одинаковых величинах эффективной плотности прививки и контурной длины основных цепей макромолекул, что особенно выражено в средней области значений σ_{eff} . Отметим, что средняя плотность стремится к линейной зависимости от эффективной плотности прививки ГП с ростом разветвленности и практически ее воспроизводит при $\eta = 4$. Из этого можно заключить, что σ_{eff} является удобным управляющим параметром для определения средней плотности.

Также следует отметить, что представленные в работе зависимости показаны в приведенных координатах ($z/(aN_b)$) на рис. 2 и $\langle H \rangle/(aN_b)$ на рис. 3) и поэтому являются универсальными для разных степеней полимеризации основных цепей N_b (при $N_b \gg n$ и растворитель атермический).

Для того чтобы любой желающий имел возможность самостоятельно воспроизвести данные, представ-

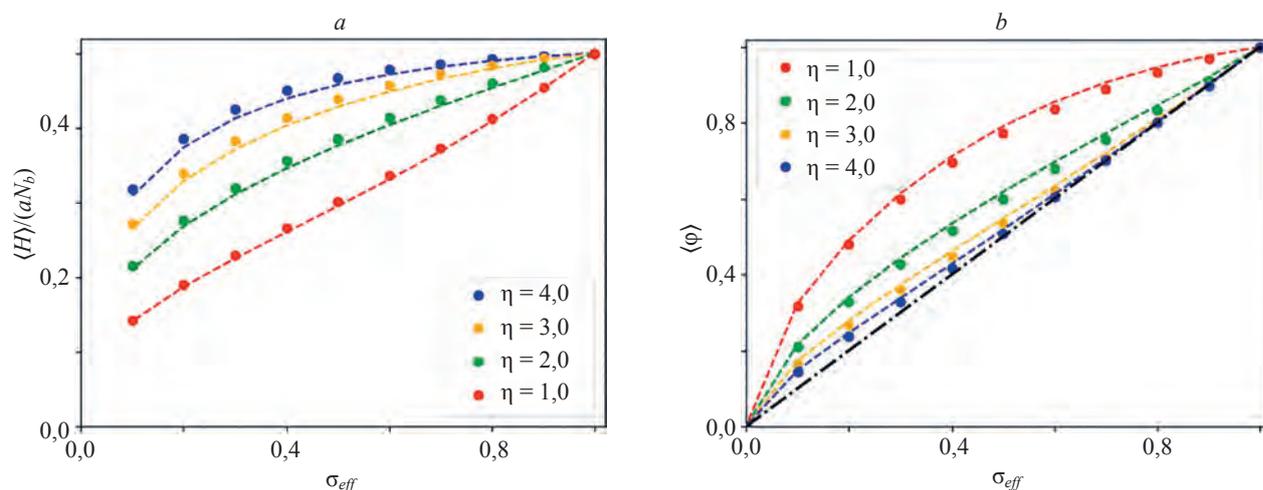


Рис. 3. Зависимости конформационных характеристик полимерных щеток из гребнеобразных полимеров от эффективной плотности прививки σ_{eff} макромолекул: средней толщины щетки в приведенных координатах (а) и средней плотности мономерных звеньев в щетке (б).

Точками обозначены данные моделирования методом Схойтенса–Флира, пунктирными линиями — соответствующие аналитические кривые

Fig. 3. Dependences of conformational characteristics of polymer brushes with comb-like chains on the effective grafting density σ_{eff} of macromolecules: average brush thickness in reduced coordinates (a); average density of monomer units in the brush (b).

Dots represent simulation data by the Scheutjens–Fleer method, dashed lines correspond to analytical curves

ленные в настоящей работе, размещен программный код для расчетов в открытом доступе на языке Python¹.

Заключение

В рамках модели растяжения на объемно-центрированной кубической решетке аналитически выведена универсальная формула профиля объемной доли мономерных звеньев полимерных щеток в широком диапазоне плотности прививки. Проведен анализ зависимости средней толщины щетки и средней плотности мономерных звеньев от степени разветвленности боковых цепей η в указанном диапазоне значений эффективной плотности прививки σ_{eff} .

¹ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://github.com/IvanMikhailovIMCRAS/ascf.git> (дата обращения: 30.12.2024).

Показано, что увеличение η при фиксированных σ_{eff} и длине основной цепи макромолекул приводит к увеличению средней толщины щетки. В то же время средняя плотность мономерных звеньев уменьшается. Установлено, что при высоких значениях η средняя плотность вырождается в линейную зависимость от σ_{eff} .

Сопоставление результатов аналитической модели в рамках объемно-центрированной кубической решетки с данными численного моделирования на простой кубической решетке показало их высокую степень согласия. Данный факт подтверждает возможность применения предложенной модели для дальнейшего изучения конформационных свойств полимерных щеток с разветвленными макромолекулами. Стоит также отметить, что все полученные результаты позволяют прогнозировать конформационные свойства полимерных щеток с гребнеобразными макромолекулами в зависимости от густоты прививки и архитектуры привитых цепей, а также управлять ими.

Литература

- Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description // *Journal de Physique*. 1977. V. 38. N 8. P. 983–987. <https://doi.org/10.1051/jphys:01977003808098300>
- de Gennes P.G. Conformations of polymers attached to an interface // *Macromolecules*. 1980. V. 13. N 5. P. 1069–1075. <https://doi.org/10.1021/ma60077a009>
- Schüwer N., Klok H.A. A potassium-selective quartz crystal microbalance sensor based on crown-ether functionalized polymer brushes // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. N 30. P. 3251–3255. <https://doi.org/10.1002/adma.201000377>
- Sato T., Ruch R. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. Marcel Dekker Inc., 1980. 176 p.
- Klein J., Perahia D., Warburg S. Forces between polymer-bearing surfaces undergoing shear // *Nature*. 1991. V. 352. N 6331. P. 143–145. <https://doi.org/10.1038/352143a0>

References

- Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description. *Journal de Physique*, 1977, vol. 38, no. 8, pp. 983–987. <https://doi.org/10.1051/jphys:01977003808098300>
- de Gennes P.G. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 1980, vol. 13, no. 5, pp. 1069–1075. <https://doi.org/10.1021/ma60077a009>
- Schüwer N., Klok H.A. A potassium-selective quartz crystal microbalance sensor based on crown-ether functionalized polymer brushes. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 30, pp. 3251–3255. <https://doi.org/10.1002/adma.201000377>
- Sato T., Ruch R. *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*. Marcel Dekker Inc., 1980, 176 p.
- Klein J., Perahia D., Warburg S. Forces between polymer-bearing surfaces undergoing shear. *Nature*, 1991, vol. 352, no. 6331, pp. 143–145. <https://doi.org/10.1038/352143a0>

6. Kreer T. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances // *Soft Matter*. 2016. V. 12. N 15. P. 3479–3501. <https://doi.org/10.1039/C5SM02919H>
7. Ohm C., Welch M.E., Ober C.K. Materials for biosurfaces // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22. N 37. P. 19343–19347. <https://doi.org/10.1039/C2JM90126A>
8. Snytska A., Svetushkina E., Martina D., Bellmann C., Simon F., Ionov L., Stamm M., Creton C. Intelligent materials with adaptive adhesion properties based on comb-like polymer brushes // *Langmuir*. 2012. V. 28. N 47. P. 16444–16454. <https://doi.org/10.1021/la303773b>
9. Zhai G., Cao Y., Gao J. Covalently tethered comb-like polymer brushes on hydrogen-terminated Si (100) surface via consecutive aqueous atom transfer radical polymerization of methacrylates // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. V. 102. N 3. P. 2590–2599. <https://doi.org/10.1002/app.24698>
10. Naso M.F., Zimmermann D.R., Iozzo R.V. Characterization of the complete genomic structure of the human versican gene and functional analysis of its promoter // *Journal of Biological Chemistry*. 1994. V. 269. N 52. P. 32999–33008. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(20\)30090-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(20)30090-9)
11. Wu Y.J., La Pierre D.P., Wu J., Yee A.J., Yang B.B. The interaction of versican with its binding partners // *Cell Research*. 2005. V. 15. N 7. P. 483–494. <https://doi.org/10.1038/sj.cr.7290318>
12. Klein J. Molecular mechanisms of synovial joint lubrication // *Proc. of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. 2006. V. 220. N 8. P. 691–710. <https://doi.org/10.1243/13506501JET143>
13. Chen M., Briscoe W.H., Armes S.P., Klein J. Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes // *Science*. 2009. V. 323. N 5922. P. 1698–1701. <https://doi.org/10.1126/science.1169399>
14. Seror J., Merkher Y., Kampf N., Collinson L., Day A.J., Maroudas A., Klein J. Articular cartilage proteoglycans as boundary lubricants: structure and frictional interaction of surface-attached hyaluronan and hyaluronan–aggrecan complexes // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12. N 10. P. 3432–3443. <https://doi.org/10.1021/bm2004912>
15. Бириштейн Т.М., Караев А.В. Конформация макромолекул во взаимодействующих плоских слоях привитых цепей // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1987. Т. 29. № 9. С. 1882–1887.
16. Cosgrove T., Heath T., Vanlent B., Leermakers F., Scheutjens J. Configuration of terminally attached chains at the solid/solvent interface: self-consistent field theory and a Monte Carlo model // *Macromolecules*. 1987. V. 20. N 7. P. 1692–1696. <https://doi.org/10.1021/ma00173a041>
17. Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А. О структуре монослоя привитых полимерных цепей // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1988. Т. 30. № 3. С. 503–508.
18. Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямицын В.А. Структура густо привитых полимерных монослоев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615–1622.
19. Жулина Е.Б., Прямицын В.А., Борисов О.В. Структура и конформационные переходы в слоях привитых полимерных цепей. Новая теория // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1989. Т. 31. № 1. С. 185–194.
20. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. A parabolic density profile for grafted polymers // *Europhysics Letters*. 1988. V. 5. N 5. P. 413–418. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/5/5/006>
21. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. Theory of the grafted polymer brush // *Macromolecules*. 1988. V. 21. N 8. P. 2610–2619. <https://doi.org/10.1021/ma00186a051>
22. Pickett G.T. Classical path analysis of end-grafted dendrimers: dendrimer forest // *Macromolecules*. 2001. V. 34. N 25. P. 8784–8791. <https://doi.org/10.1021/ma010917y>
23. Zhulina E.B., Mikhailov I.V., Borisov O.V. Theory of mesophases of triblock comb-shaped copolymers: effects of dead zones and bridging // *Macromolecules*. 2022. V. 55. N 14. P. 6040–6055. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00418>
24. Polotsky A.A., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Birshtein T.M. On the two-population structure of brushes made of arm-grafted polymer stars // *Macromolecules*. 2012. V. 45. N 17. P. 7260–7273. <https://doi.org/10.1021/ma300691b>
25. Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Borisov O.V. Theory of Brushes Formed by Ψ -Shaped Macromolecules at Solid–Liquid Interfaces // *Langmuir*. 2015. V. 31. N 23. P. 6514–6522. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00947>
6. Kreer T. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances. *Soft Matter*, 2016, vol. 12, no. 15, pp. 3479–3501. <https://doi.org/10.1039/C5SM02919H>
7. Ohm C., Welch M.E., Ober C.K. Materials for biosurfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 37, pp. 19343–19347. <https://doi.org/10.1039/C2JM90126A>
8. Snytska A., Svetushkina E., Martina D., Bellmann C., Simon F., Ionov L., Stamm M., Creton C. Intelligent materials with adaptive adhesion properties based on comb-like polymer brushes. *Langmuir*, 2012, vol. 28, no. 47, pp. 16444–16454. <https://doi.org/10.1021/la303773b>
9. Zhai G., Cao Y., Gao J. Covalently tethered comb-like polymer brushes on hydrogen-terminated Si (100) surface via consecutive aqueous atom transfer radical polymerization of methacrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no. 3, pp. 2590–2599. <https://doi.org/10.1002/app.24698>
10. Naso M.F., Zimmermann D.R., Iozzo R.V. Characterization of the complete genomic structure of the human versican gene and functional analysis of its promoter. *Journal of Biological Chemistry*, 1994, vol. 269, no. 52, pp. 32999–33008. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(20\)30090-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(20)30090-9)
11. Wu Y.J., La Pierre D.P., Wu J., Yee A.J., Yang B.B. The interaction of versican with its binding partners. *Cell Research*, 2005, vol. 15, no. 7, pp. 483–494. <https://doi.org/10.1038/sj.cr.7290318>
12. Klein J. Molecular mechanisms of synovial joint lubrication. *Proc. of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2006, vol. 220, no. 8, pp. 691–710. <https://doi.org/10.1243/13506501JET143>
13. Chen M., Briscoe W.H., Armes S.P., Klein J. Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes. *Science*, 2009, vol. 323, no. 5922, pp. 1698–1701. <https://doi.org/10.1126/science.1169399>
14. Seror J., Merkher Y., Kampf N., Collinson L., Day A.J., Maroudas A., Klein J. Articular cartilage proteoglycans as boundary lubricants: structure and frictional interaction of surface-attached hyaluronan and hyaluronan–aggrecan complexes. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, no. 10, pp. 3432–3443. <https://doi.org/10.1021/bm2004912>
15. Birshtein T.M., Karaev A.K. Conformation of macromolecules in interacting plane layers of grafted chains. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*, 1987, vol. 29, no. 9, pp. 1882–1887. (in Russian)
16. Cosgrove T., Heath T., Vanlent B., Leermakers F., Scheutjens J. Configuration of terminally attached chains at the solid/solvent interface: self-consistent field theory and a Monte Carlo model. *Macromolecules*, 1987, vol. 20, no. 7, pp. 1692–1696. <https://doi.org/10.1021/ma00173a041>
17. Skvortcov A.M., Pavlushkov I.V., Gorbunov A.A. On the structure of a monolayer of grafted polymer chains. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*, 1988, vol. 30, no. 3, pp. 503–508. (in Russian)
18. Skvortcov A.M., Pavlushkov I.V., Gorbunov A.A., Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A. Structure of dense-grafted polymer monolayers. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*, 1988, vol. 30, no. 8, pp. 1615–1622. (in Russian)
19. Zhulina E.B., Pryamitsyn V.A., Borisov O.V. Structure and conformational transitions in grafted polymer chains layers: new theory. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*, 1989, vol. 31, no. 1, pp. 185–194. (in Russian)
20. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. A parabolic density profile for grafted polymers. *Europhysics Letters*, 1988, vol. 5, no. 5, pp. 413–418. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/5/5/006>
21. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules*, 1988, vol. 21, no. 8, pp. 2610–2619. <https://doi.org/10.1021/ma00186a051>
22. Pickett G.T. Classical path analysis of end-grafted dendrimers: dendrimer forest. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no. 25, pp. 8784–8791. <https://doi.org/10.1021/ma010917y>
23. Zhulina E.B., Mikhailov I.V., Borisov O.V. Theory of mesophases of triblock comb-shaped copolymers: effects of dead zones and bridging. *Macromolecules*, 2022, vol. 55, no. 14, pp. 6040–6055. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00418>
24. Polotsky A.A., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Birshtein T.M. On the two-population structure of brushes made of arm-grafted polymer stars. *Macromolecules*, 2012, vol. 45, no. 17, pp. 7260–7273. <https://doi.org/10.1021/ma300691b>
25. Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Borisov O.V. Theory of Brushes Formed by Ψ -Shaped Macromolecules at Solid–Liquid Interfaces.

26. Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Borisov O.V. Ideal mixing in multicomponent brushes of branched polymers // *Macromolecules*. 2015. V. 48. N 21. P. 8025–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01722>
27. Shim D.F.K., Cates M.E. Finite extensibility and density saturation effects in the polymer brush // *Journal de Physique*. 1989. V. 50. N 24. P. 3535–3551. <https://doi.org/10.1051/jphys:0198900500240353500>
28. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. Theory of monolayers of non-Gaussian polymer chains grafted onto a surface. Part 1. — General theory // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1994. V. 90. N 6. P. 889–893. <https://doi.org/10.1039/FT9949000889>
29. Амосков В.М., Прямыцын В.А. Теория привитых полимерных монослоев. Модели цепей с конечной растяжимостью // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1995. Т. 37. № 7. С. 1198–1205.
30. Scheutjens J., Fleer G.J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms // *Journal of Physical Chemistry*. 1979. V. 83. N 12. P. 1619–1635. <https://doi.org/10.1021/j100475a012>
31. Scheutjens J., Fleer G.J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 2. Train, loop, and tail size distribution // *The Journal of Physical Chemistry*. 1980. V. 84. N 2. P. 178–190. <https://doi.org/10.1021/j100439a011>
32. Semenov A.N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts // *JETP*. 1985. V. 61. N 4. P. 733–742.
33. Leuty G.M., Tsighe M., Grest G.S., Rubinstein M. Tension amplification in tethered layers of bottle-brush polymers // *Macromolecules*. 2016. V. 49. N 5. P. 1950–1960. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02305>
34. Викторovich И. Теория изгибной жесткости полимерных щеток из привитых дендронов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук // Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт высокомолекулярных соединений российской академии наук, 2018, [Электронный ресурс]. URL: https://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/MihailovIV/MihailovIV_dis.pdf (дата обращения: 10.01.2025).
35. Лукиев И.В., Михайлов И.В., Борисов О.В. Влияние качества растворителя на трибологические свойства полимерных щеток // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2024. Т. 24. № 5. С. 751–757. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2024-24-5-751-757>
36. Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *Polymers at Interfaces*. Springer Science & Business Media, 1993. 496 p.
- Langmuir*, 2015, vol. 31, no. 23, pp. 6514–6522. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00947>
26. Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Borisov O.V. Ideal mixing in multicomponent brushes of branched polymers. *Macromolecules*, 2015, vol. 48, no. 21, pp. 8025–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01722>
27. Shim D.F.K., Cates M.E. Finite extensibility and density saturation effects in the polymer brush. *Journal de Physique*, 1989, vol. 50, no. 24, pp. 3535–3551. <https://doi.org/10.1051/jphys:0198900500240353500>
28. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. Theory of monolayers of non-Gaussian polymer chains grafted onto a surface. Part 1. — General theory. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994, vol. 90, no. 6, pp. 889–893. <https://doi.org/10.1039/FT9949000889>
29. Amoskov V.M., Priamitsyn V.A. Theory of grafted polymer monolayers. Chains models with finite extensibility. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*, 1995, vol. 37, no. 7, pp. 1198–1205. (in Russian)
30. Scheutjens J., Fleer G.J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms. *Journal of Physical Chemistry*, 1979, vol. 83, no. 12, pp. 1619–1635. <https://doi.org/10.1021/j100475a012>
31. Scheutjens J., Fleer G.J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 2. Train, loop, and tail size distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, vol. 84, no. 2, pp. 178–190. <https://doi.org/10.1021/j100439a011>
32. Semenov A.N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *JETP*, 1985, vol. 61, no. 4, pp. 733–742.
33. Leuty G.M., Tsighe M., Grest G.S., Rubinstein M. Tension amplification in tethered layers of bottle-brush polymers. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, no. 5, pp. 1950–1960. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02305>
34. Viktorovich I. *Theory of bending stiffness of polymer brushes from graft dendrons*. Dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences. 2018. Available at: https://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/MihailovIV/MihailovIV_dis.pdf (accessed: 10.01.2025). (in Russian)
35. Lukiev I.V., Mikhailov I.V., Borisov O.V. Impact of solvent quality on tribological properties of polymer brushes. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 5, pp. 751–757. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2024-24-5-751-757>
36. Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *Polymers at Interfaces*. Springer Science & Business Media, 1993, 496 p.

Авторы

Лукиев Иван Васильевич — инженер, филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация; аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; [sc 57386570500](https://orcid.org/0000-0003-3022-0496), <https://orcid.org/0000-0003-3022-0496>, ivan.lukiev@mail.ru

Михайлов Иван Викторович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, [sc 56288088800](https://orcid.org/0000-0001-5591-1002), <https://orcid.org/0000-0001-5591-1002>, georg_om@mail.ru

Борисов Олег Владимирович — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация; профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7005214753](https://orcid.org/0000-0002-9281-9093), <https://orcid.org/0000-0002-9281-9093>, oleg.borisov@univ-pau.fr

Authors

Ivan V. Lukiev — Engineer, NRC “Kurchatov Institute” - PNPI - IMC, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation; PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57386570500](https://orcid.org/0000-0003-3022-0496), <https://orcid.org/0000-0003-3022-0496>, ivan.lukiev@mail.ru

Ivan V. Mikhailov — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, NRC “Kurchatov Institute” - PNPI - IMC, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation, [sc 56288088800](https://orcid.org/0000-0001-5591-1002), <https://orcid.org/0000-0001-5591-1002>, georg_om@mail.ru

Oleg V. Borisov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Professor, Head of Laboratory, NRC “Kurchatov Institute” - PNPI - IMC, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation; Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7005214753](https://orcid.org/0000-0002-9281-9093), <https://orcid.org/0000-0002-9281-9093>, oleg.borisov@univ-pau.fr

Статья поступила в редакцию 30.01.2025
Одобрена после рецензирования 27.03.2025
Принята к печати 28.05.2025

Received 30.01.2025
Approved after reviewing 27.03.2025
Accepted 28.05.2025



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»