

УДК 541.64:539.199

КАЖУЩАЯСЯ ПОЛИМЕР-ГОМОЛОГИЧНОСТЬ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ

© 2001 г. П. Н. Лавренко

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

Поступила в редакцию 11.05.2000 г.

Гидродинамические свойства ряда генераций лактодендримеров на основе полипропиленамина и полиамидоамина (Г.М. Павлов, Е.В. Корнеева и др. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056; 1999. Т. 41. № 11. С. 1810) интерпретированы с позиций структурной гомологии частиц с использованием звездообразной модели макромолекулы. Показано, что в рамках такого подхода все имеющиеся экспериментальные данные могут быть объяснены и без привлечения моделей сплошных (или частично проницаемых) частиц сферической симметрии и принципов полимер-гомологичности лактодендримеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пионерские исследования пяти генераций лактодендримеров на основе полипропиленамина с диаминобутановым ядром (ДАБ) и шести – на основе полиамидоамина (ПАМАМ) в растворах [1, 2] обнаружили необычные для синтетических полимеров гидродинамические свойства: при переходе от первой генерации дендримера к последней, отличающейся по ММ более, чем в 30 раз, характеристическая вязкость $[\eta]$ изменяется очень слабо, тогда как коэффициенты диффузии D и седиментации s_0 изменяются значительно сильнее. При полимер-гомологическом подходе для ДАБ и ПАМАМ были определены параметры $a = 0.235$ и 0.05 , $b = 0.305$ и 0.37 соответственно в соотношениях $[\eta] \sim M^a$, $D \sim M^{-b}$ и $s_0 \sim M^{1-b}$.

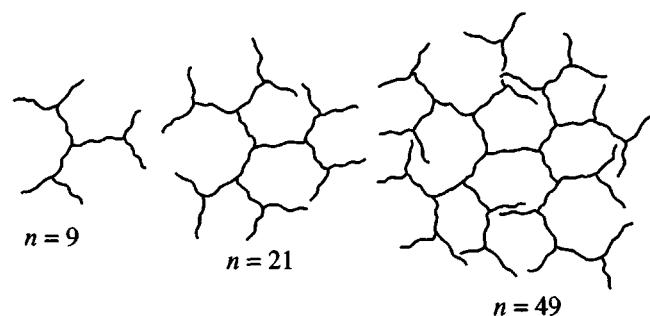
В рамках модели сплошного недеформируемого сфериоида результаты $a \sim 0$ и $b \sim 1/3$ соответствуют гомологическому ряду частиц, увеличивающихся по размерам с сохранением асимметрии формы [3]. В частности, это относится к модели сплошной сферы, широко используемой при изучении глобуллярных белков, что и послужило основанием для сопоставления свойств дендримеров и сферических (сфериоидных) частиц, непроницаемых или частично проницаемых, линейные размеры которых растут пропорционально $M^{1/3}$ [1, 2]. Проанализируем эти же данные в рамках

E-mail: lavrenko@mail.macro.ru (Лавренко Петр Николаевич).

подходящих для гибридных дендримеров моделей разветвленных цепей.

Отношения характеристических вязкостей $[\eta]_{\text{разв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ и коэффициентов поступательного трения $f_{\text{разв}}/f_{\text{лин}}$ разветвленной и линейной молекул являются принятыми гидродинамическими параметрами разветвленности. Геометрические размеры разветвленной молекулы и асимметрия формы меньше, чем у линейной цепи с равной ММ. Поэтому значения $[\eta]_{\text{разв}}$ и $f_{\text{разв}}$ ($f_{\text{разв}} \sim 1/D_{\text{разв}}$) для разветвленной макромолекулы в растворе меньше соответствующих величин $[\eta]_{\text{лин}}$ и $f_{\text{лин}}$, и их разница возрастает с увеличением числа ветвлений n . Простейшими моделями таких молекул могут служить равномерно разветвленная и звездообразная цепи со следующими характеристиками.

Равномерно разветвленная цепь



состоит из n равных по длине участков (субцепей). Ограничимся трехфункциональными ветвлениями. Число точек ветвления $(n - 1)/2$; число концевых групп $(n + 3)/2$; средний квадрат радиуса

инерции цепи $\langle R^2 \rangle_{\text{разв}}$; $\langle R^2 \rangle_{\text{лин}}$ – то же для линейной цепи с равной ММ; параметр разветвленности $g_R \equiv \langle R^2 \rangle_{\text{разв}} / \langle R^2 \rangle_{\text{лин}}$. Набор таких цепей с различным числом ветвлений составляет полимер-гомологический ряд, основным признаком массовой гомологии которого является сохранение степени разветвленности, т.е. пропорциональность $M \sim n$. Отношение M/n инвариантно, следовательно, к изменению M .

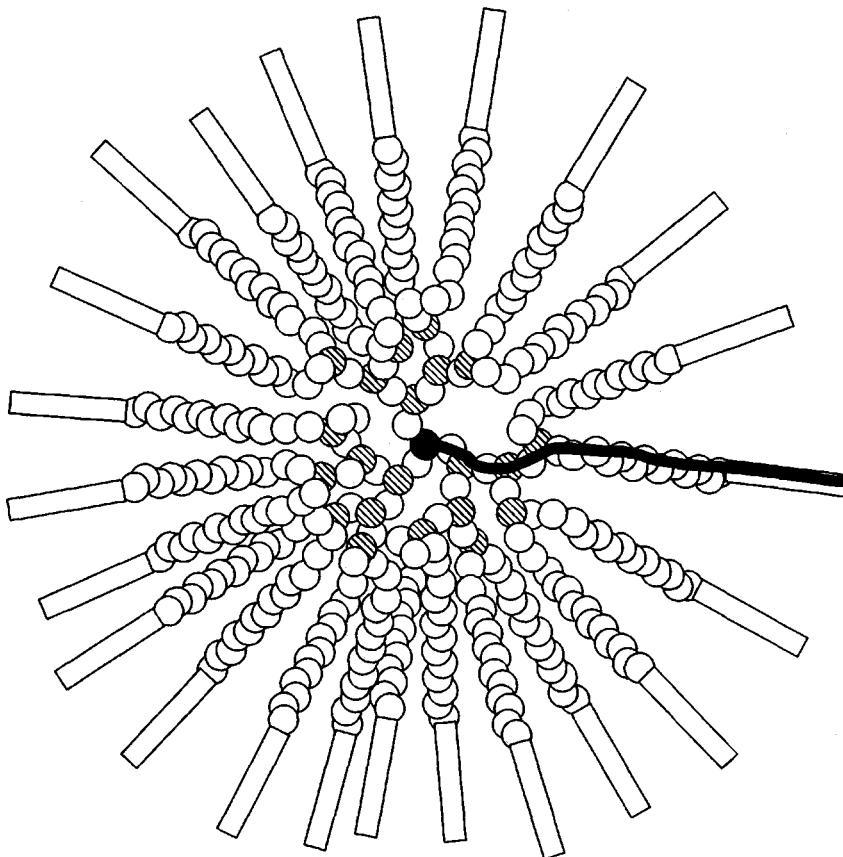
Такими свойствами обладают, например, сильно разветвленные молекулы Фиколла, сополимера сахарозы и эпихлоргидрина [4]. В разбавленном растворе для них характерна слабая зависимость $[\eta]$ и f от M , $[\eta] \sim M^{0.35}$ и $f \sim M^{0.44}$, высокая степень глобулярности (до 30%), свойственная частицам с регулярными короткоцепочечными ветвлениями [5], и наименьшая (среди известных в то время полимеров в неглобулярном состоянии) асимметрия формы.

Для ДАБ и ПАМАМ рассмотренный выше признак массовой гомологии $M \sim n$ не выполняется. Действительно, в случае ДАБ [1] при переходе от первой к пятой генерации величина M/n изме-

няется почти вдвое, от 394 до 268. Молекулы гибридных дендримеров разных генераций различаются, следовательно, не только по ММ, но и по степени разветвленности, и модель регулярно разветвленной цепи к ним неприменима.

Регулярная равнолучевая звезда состоит из равных по длине гибких лучей, выходящих из одной точки. Пусть N – число лучей с массой m каждый. Масса звезды $M = Nm$. Пропорциональность $M \sim N$ является, таким образом, основным признаком структурной гомологии данного типа. Обладают ли молекулы гибридных дендримеров данным признаком?

Несложно показать, что масса молекулы гибридного дендримера, приходящаяся на одну концевую цепь, лишь незначительно изменяется с номером генерации: на 6.5% для ДАБ [1] и на 16% для ПАМАМ [2] при переходе от первой генерации к последней. Масса частицы растет, таким образом, почти пропорционально числу концевых цепей, что позволяет применить к ДАБ и ПАМАМ модель равнолучевой звезды (молекула третьей генерации гибридного дендримера;



□: $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$; жирной линией выделен эффективный луч модельной звезды, заштрихованные окружности – точки ветвления дендритной матрицы). В схеме число лучей совпадает с числом концевых цепей в молекуле

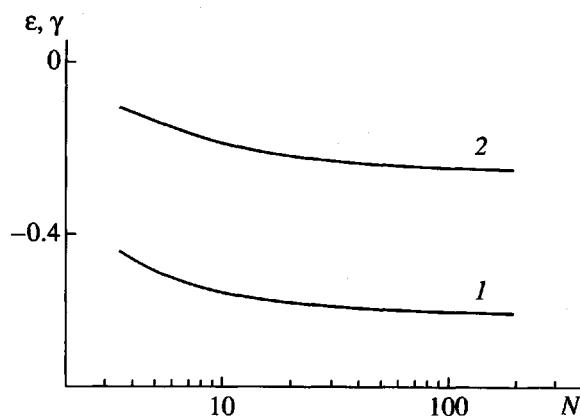


Рис. 1. Зависимости параметров γ (1) и ϵ (2) от числа лучей N для регулярных равнолучевых звезд. Способ расчета описан в тексте.

дендримера N . Масса одного эффективного луча равна M/N .

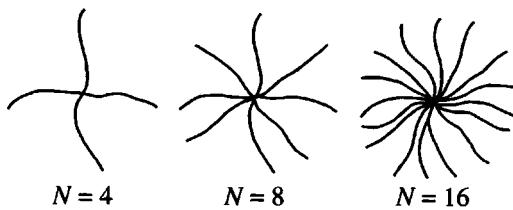
Для рассматриваемой модели [6] $g_R = (3N - 2)/N^2$. Сравнение свойств звездообразных молекул и линейных цепей с той же химической структурой и с равной ММ, выполненное в работе [7], позволило эмпирическим путем подобрать коэффициенты в аналитических выражениях, адекватно описывающих экспериментальные зависимости отношений $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ и $f_{\text{зв}}/f_{\text{лин}}$ от N . Для θ -условий были, в частности, получены соотношения

$$[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} = [(3N - 2)/N^2]^{0.58} \quad (1)$$

$$f_{\text{зв}}/f_{\text{лин}} = \{N^{0.5}[2^{0.5} - 1 + ((2 - 2^{0.5})/N)]\}^{-1/2} \quad (2)$$

В настоящей работе уравнения (1) и (2) были использованы для расчета значений $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ и $f_{\text{зв}}/f_{\text{лин}}$ при разных N , которые затем были аппроксимированы степенными функциями $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} \sim N^\gamma$ и $f_{\text{зв}}/f_{\text{лин}} \sim N^\epsilon$. Полученные значения γ и ϵ в зависимости от N представлены на рис. 1. Видно, что с ростом N значение γ падает от -0.45 до -0.55 , а величина ϵ – от -0.1 до -0.2 , отражая уменьшение асимметрии формы частицы с увеличением числа лучей. Учет объемных эффектов (с помощью уравнений, данных в той же работе [7]) не изменяет характера установленных закономерностей.

Рассмотрим ряд модельных звезд с одинаковыми (по длине) лучами и увеличивающимся числом лучей, представляющий ряд структурных гомологов



В этом ряду ММ частицы растет пропорционально числу лучей $M \sim N$ (основной признак гомологии данного типа), и молекулярно-массовый скейлинг гидродинамических параметров описывается соотношениями

$$[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} \sim M^\gamma \quad (3)$$

$$f_{\text{зв}}/f_{\text{лин}} \sim M^\epsilon \quad (4)$$

Используем уравнения Марка–Куна $[\eta]_{\text{лин}} \sim M^a$ и $f_{\text{лин}} \sim M^b$. Для звездообразных молекул в сформированном ряду вместо выражений (3) и (4) имеем

$$[\eta]_{\text{зв}} \sim M^{\gamma+a} \quad (5)$$

$$f_{\text{зв}} \sim M^{\epsilon+b} \quad (6)$$

Если $[\eta]_{\text{лин}} \sim M^{0.5}$ и $f_{\text{лин}} \sim M^{0.5}$, то для ряда структурных гомологов следует ожидать $\gamma + a \sim 0$ и $\epsilon + b = 0.4–0.3$. Именно такие закономерности и наблюдали экспериментально в обсуждаемых работах [1, 2]: слабая зависимость $[\eta]$ от M , $\gamma + a = 0.05–0.235$, и закономерность $D \sim M^{-(0.305–0.370)}$, т.е. $\epsilon + b = 0.305–0.370$.

Для более строгого сопоставления результатов теории и эксперимента необходимо, конечно, использовать значения a и b , более соответствующие гидродинамическим свойствам линейных концевых цепей в том же растворителе.

Формальная близость (и даже совпадение) функциональных зависимостей $[\eta]$ и D от M , установленных для молекул дендримеров различных генераций [1, 2], с закономерностями, характерными для сплошных частиц сферической симметрии, является результатом наложения двух тенденций: уменьшения асимметрии формы молекулы при переходе к более разветвленной генерации (падение $[\eta]$ и рост D) и одновременного увеличения ее общих размеров с ростом ММ (рост $[\eta]$ и уменьшение D). В результате $[\eta]$ может как слабо возрастать, так и понижаться (или не изменяться) в ряду макромолекул различной разветвленности, к которым относятся различные генерации дендримера, в зависимости от скорости изменения проницаемости макромолекулы с ростом ММ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная интерпретация гидродинамических свойств набора генераций гибридного дендримера в рамках структурной гомологии с привлечением модели регулярных равнолучевых звезд показывает, что количественное согласие теории и эксперимента может быть достигнуто без каких-либо априорных предположений о протекаемости и форме молекул дендримеров.

Гидродинамические параметры, определенные в работах [1, 2], являются важными характеристиками молекулярных размеров и структуры дендримеров различных генераций в разбавленных растворах. Формальное же приложение к ним постулатов молекулярно-массовой гомологии представляется недостаточно обоснованным, как и их сопоставление со сплошными частицами сферической симметрии (в частности, глобулярными белками). Обладая признаками структурной гомологии, гибридные дендримеры различных генераций не составляют полимер-гомологического ряда в обычно понимаемом смысле молекулярной гомологии. Их молекулы различаются не только массой, но и разветвленностью, и смесь таких дендримеров может служить классическим образцом молекулярно- и структурно-неоднородного полимера.

Большее соответствие экспериментальных данных модели регулярных равнолучевых звезд (нежели модели регулярно разветвленной цепи) свидетельствует о том, что гидродинамические размеры и асимметрия формы молекулы гибридного дендримера в разбавленном растворе определяются в основном концевыми цепями оболочки, в которых сосредоточена основная масса час-

тицы. Это может относиться к исследованиям и других гибридных дендримеров [8, 9], заметно отличающихся по своим реологическим свойствам [10–13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
2. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Roy R., Cejas Ortega P., Alamino Perez M. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1810.
3. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
4. Лавренко П.Н., Микрюкова О.И., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 517.
5. Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1951. Т. 78. № 6. С. 1123.
6. Zimm B., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
7. Douglas J.F., Roovers J., Freed K.F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4168.
8. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмчев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
9. Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edouard G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
10. Uppuluri S., Keinath S.E., Tomalia D.A., Dvornic P.R. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 14. P. 4498.
11. Topp A., Bauer B.J., Tomalia D.A., Amis E.J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 7232.
12. Topp A., Bauer B.J., Prosa T.J., Scherrenberg R., Amis E.J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 8923.
13. Uppuluri S., Morrison F.A., Dvornic P.R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2551.

Apparent Polymer Homology of Dendrimers of Different Generations

(Comments to papers by G.M. Pavlov, E.V. Korneeva, et al.

“Translational and Rotational Friction of Lactodendrimer Molecules in Solutions”
and “Molecular Characteristics of Poly(amido amine)-Based Lactodendrimers”)

P. N. Lavrenko

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

Abstract—The hydrodynamic properties of a series of generations of lactodendrimers based on poly(propylenimine) and poly(amido amine) (G.M. Pavlov, E.V. Korneeva, et al., *Polymer Science, Ser. A*, 1998, vol. 40, no. 12, p. 2056; 1999, vol. 41, no. 11, p. 1810) were interpreted from the point of view of particle structural homology using the model of a star-shaped macromolecule. It was shown that, within the frame of this approach, all experimental data can be explained without applying the models of continuous (or partially permeable) particles of a spherical symmetry and the principles of the polymer homology of lactodendrimers.