ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 8, с. 1444–1445

УДК 541.64:539.199:532.51

О ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ И ГОМОЛОГИИ РЯДОВ ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ (ОТВЕТ НА СТАТЬЮ П.Н. ЛАВРЕНКО "КАЖУЩАЯСЯ ПОЛИМЕР-ГОМОЛОГИЧНОСТЬ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ")

© 2001 г. Г. М. Павлов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 28.02.2001 г.

В последнее время интерес исследователей привлекают молекулярные объекты с высокой степенью симметрии, например, фуллерены, дендримеры. Вопросы гомологии и положения дендримерных молекул в ряду полимеров и полимерных систем являются предметом пристального интереса и обсуждения [1–3]. Особенностями дендримерных молекул являются регулярность ветвления, ограниченность и переходный характер области их существования (от низкомолекулярной к высокомолекулярной). Обычно доступный для исследования ряд дендримеров включает пять–шесть генераций, причем первая и вторая относятся к низкомолекулярной области, а пятая и последующие делают дендример высокомолекулярным. Отметим, что в случае линейных полимеров олигомерная область является областью наиболее существенного изменения многих характеристик и(или) закономерностей, описывающих поведение линейных молекул [4, 5]. Ситуация становится более сложной при исследовании гибридных дендримеров, в которых концевые группы имеют иную химическую природу и возможно дополнительное специфическое взаимодействие концевых групп с ядром дендримерной молекулы. Основная масса вещества обычно сосредоточена в концевых группах гибридных дендримеров.

Обсуждение вопроса о типе гомологии гибридных дендримеров представляет несомненный интерес. В большом числе работ показано, что характеристическая вязкость дендримерных молекул, в том числе гибридных, мала и не зависит от ММ или имеет небольшой максимум в зависимости от ММ (номера генерации). Методами молекулярной гидродинамики наиболее полно изучены гидродинамические характеристики гликодендримеров на основе полипропиленимина [6, 7] и на основе полиамидоамина [8, 9]. Для этих лактодендримеров был получен следующий результат: данные по зависимости поступательного трения от ММ укладываются на единые зависимости в двойном логарифмическом масштабе с высокими значениями коэффициента линейной корреляции. Важным выводом из этих работ является установление высокой чувствительности величин, связанных с поступательным трением к ММ и размерам дендримерных молекул в противовес не чувствительной к ним характеристической вязкости. Полученные скейлинговые индексы соответствуют ряду молекул/частиц с постоянными асимметрией и плотностью, простейшим случаем которого является набор жестких сфер.

При сравнении теоретических расчетов [10–15] с результатами экспериментов по исследованию дендримеров, проведенном в работе [16], необходимо учитывать то, что исследованные до настоящего времени дендримеры, в том числе на основе полипропиленимина или полиамидоамина, являются короткоцепными, т.е. молекулами, у которых расстояние между двумя соседними точками ветвления мало (их можно также назвать жесткоцепными дендримерами, поскольку $L/A < 1$, где L – контурная длина участка цепи между двумя соседними точками ветвления, A – длина сегмента Куна этой линейной цепи). При этом, как отмечено нами ранее [4], необходимо учитывать возможное увеличение равновесной жесткости A за счет взаимодействия боковых цепей в дендроне и в некоторых случаях за счет их электростатического взаимодействия, что может привести к усилению неравенства $L/A \ll 1$.

Между тем, теоретические расчеты [10, 11] проведены для случая разветвленных, в том чис-

E-mail: GPolym@onti.niif.spb.su (Павлов Георгий Михайлович).

ле регулярно разветвленных цепей, а также для звездообразных молекул [10, 12–15], у которых длина цепи между двумя точками ветвления (длина луча) столь велика, что субцепи являются гауссовыми, т.е. справедливы для случая $L/A \gg 1$. Неочевидно, что результаты, полученные для длинных субцепей, будут выполняться в случае коротких субцепей.

Вопрос о сравнении линейного полимерного аналога и его характеристик с дендримером является решающим при интерпретации подобного типа. В этом случае необходимо знание скейлинговых индексов линейного аналога молекул гибридных дендримеров. Для гибридных дендримеров вопрос о строении их линейного аналога не является тривиальным. Таковым может быть чередующийся сополимер, для которого скейлинговые индексы, связывающие характеристическую вязкость и коэффициент поступательного трения с ММ, априорно не могут быть приняты равными 0.5 в соответствующей области ММ и в соответствующем растворителе.

Существенным различием между моделью регулярной звезды и молекулами гибридных дендримеров является также то, что у звездообразных молекул центральная часть имеет постоянный и значительно меньший размер по сравнению с размером луча, в то время как в случае гибридных дендримеров размер ядра растет с номером генерации и сравним с размером концевых групп. В размеры молекул гибридных дендримеров сопоставимый вклад вносят как ядро, так и концевые группы, тогда как гидродинамическое взаимодействие в молекулах гибридных дендримеров, по-видимому, определяется только концевыми группами.

Следует также обратить внимание на то, что число ветвей N в реальных звездообразных макромолекулах никогда не превышает 20 ($N < 20$), что обусловлено большими стерическими препятствиями. Следовательно, необходим учет объемных взаимодействий в звездообразной молекуле при больших значениях N.

Результат работы [16] означает, что ряд молекул регулярных звезд (с нереалистичным числом лучей) вероятно, будет гидродинамически подобен ряду гибридных дендримеров.

Единственной реальной молекулярной системой, проявляющей гидродинамическое поведение подобное гибридным дендримерным молекулам, является в настоящее время набор глобулярных белков, несмотря на их различную молекулярную архитектуру. Однако гидродинамическое подобие не означает структурного (архитектурного) подобия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomalia D., Naylor A., Goddard W.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. № 2. P. 138.
2. *Newkome G., Moorefield C., Voegtle F.* Dendritic Molecules. Winheim: VCH, 1996.
3. Dendrimers / Ed. by Voegtle F. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
4. *Flory P.* Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscience, 1969.
5. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
7. *Pavlov G., Korneeva E., Harding S., Jumel K., Meijer E., Peerling H., Stoddart J., Nepogodiev S.* // Carbohydrate Polymers. 1999. V. 38. № 2. P. 195.
8. *Pavlov G., Korneeva E., Roy R., Michailova N., Cejas Ortega P. P., Alamino Perez M.* // Progr. Coll. Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 150.
9. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михаилова Н.П., Roy R., Cejas Ortega P., Alamino Perez M.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1810.
10. *Zimm B., Stockmayer W.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 1301.
11. *Цветков В.Н.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. № 6. С. 1123.
12. *Mattice W.L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 506.
13. *Miyaka A., Freed K.F.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 5. P. 1228.
14. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
15. *Douglas J.F., Roovers J., Freed K.F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4168.
16. *Лавренкко П.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 8. С. 1440.