

УДК 541(64+13):532.77

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ПОЛИАНИОННЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ¹

© 2004 г. Т. В. Панова*, Е. В. Быкова*, В. Б. Рогачева*, J. Joosten**, J. Brackman**, А. Б. Зезин*, В. А. Кабанов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**DSM Research
P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Поступила в редакцию 17.11.2003 г.
Принята в печать 12.01.2004 г.

Изучено взаимодействие протонированных полипропилениминовых дендримеров (AstramolTM) пяти поколений со слабо сшитыми сильно набухающими полианионными гелями, содержащими карбоксильные или сульфогруппы. Установлено, что заряженные дендримеры эффективно сорбируются полианионными гелями с образованием в фазе геля интерполиэлектrolитного комплекса, стабилизированного солевыми связями между дендримером и сеткой. Такие комплексы включают эквивалентные количества звеньев сетки и дендримера, причем практически все ионогенные группы дендримера и сетки образуют друг с другом солевые связи. Это означает, что дендримерные молекулы всех пяти изученных поколений полностью проникаемы для слабо сшитых полиэлектролитов. Показано, что характер сорбции и соответственно распределение дендримерных молекул в гелях поликомплекса кардинально различаются для дендримеров низших и высших поколений. Сорбция дендримеров высших поколений протекает как фронтальный процесс и сопровождается локализованным коллапсом гелей. Кинетика этого процесса хорошо описывается в терминах фронтальной гетерогенной реакции. Сорбция дендримера первой генерации описывается диффузионным уравнением Фика и приводит к равномерному распределению дендримера в гелях поликомплекса. Для дендримера пятой генерации обнаружено кинетическое замедление процесса сорбции, которое отнесено к особенностям топологии сетки и дендримера.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание исследователей привлекает изучение активированного транспорта линейных синтетических полиионов, природных полиэлектролитов – белков, полисахаридов, а также ионогенных мицеллообразующих ПАВ в противоположно заряженных сильно набухающих полиэлектролитных сетках [1–4]. Такие исследования важны как для моделирования активированного транспорта природных полиэлектролитов в биологических средах, так и для конструирования новых функциональных (ферментативных, диагностических) полиэлектролитных материалов, систем для контролируемого выделения физиологически-активных соединений и т.д.

Использование в качестве пенетрантов дендритных полиионов представляет интерес для изучения особенностей переноса компактных частиц

в противоположно заряженных полиэлектролитных гелях. Кроме того, исследование интерполиэлектrolитных реакций с участием дендримеров важно и для более глубокого понимания строения и свойств самих дендримеров.

Дендримеры – специфический класс полимеров, молекулы которых представляют собой сверхразветвленные, высокоупорядоченные частицы, построенные по закону непрерывно ветвящегося дерева. Благодаря комплексу неординарных свойств, таких как регулярное строение, монодисперсность, легко задаваемая при синтезе функциональность, дендримеры за последние 20 лет стали одним из популярных объектов химии полимеров. В настоящее время важнейшие вопросы в этой области касаются внутренней структуры дендримеров, их конформационной подвижности и доступности внутренних групп для различных взаимодействий [5, 6].

Одним из способов изучения ионогенных дендримеров является исследование их взаимодействия с химически комплементарными макромолекулами. В работе [7] изучены интерполиэлектrolит-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32058) и гранта NWO, Нидерланды (код проекта 99005725).

E-mail: tvk@genebee.msu.su (Панова Татьяна Викторовна).

литные реакции между полипропилениминовыми дендримерами (Astramol™) пяти генераций и линейными полиакрилат- и полистиролсульфонат-анионами. Было показано, что все внешние (первичные) и внутренние (третичные) аминогруппы способны образовывать солевые связи с гибкими полианионами. В то же время в случае с жесткой нативной ДНК только около половины аминогрупп дендримеров четвертой и пятой генераций оказались доступны для фосфатных групп ДНК [8].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие отрицательно заряженных полиэлектролитных сеток с аминоксодержащими дендримерами различных генераций.

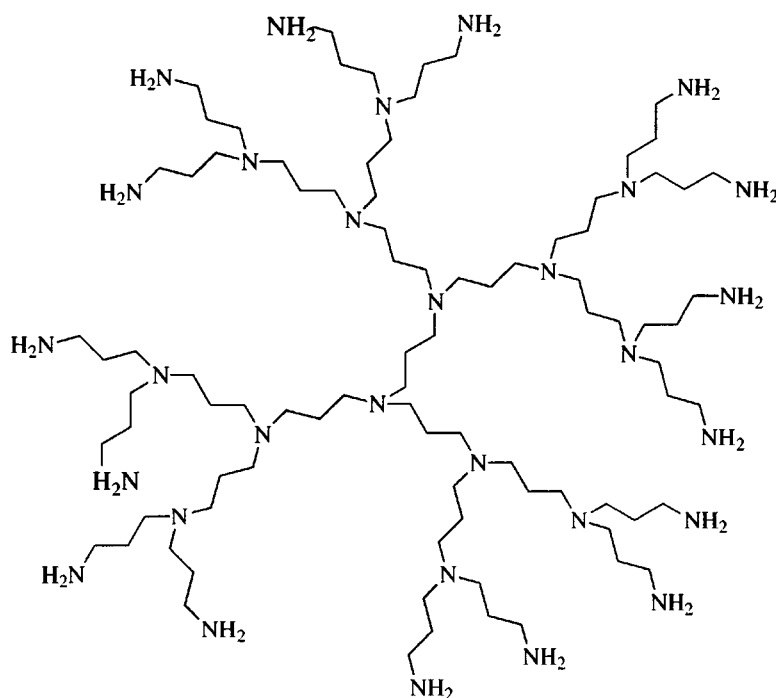
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сетчатых полиэлектролитов использовали слабо сшитые полиакрилат натрия (ПА-Na) и поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия (ПАМПС-Na). Их получали радикальной сополимеризацией акриловой кислоты или 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с N,N'-метилден-бис-акриламидом (1 или 1.5% от массы мономера) в 10% и 20%-ном водном растворе соответственно [4, 9]. Инициаторами служили персульфат аммония и метабисульфит натрия в количестве 0.20–0.25% от массы мономера. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 40°C в течение суток. Полученные гели поликислоты по-

мещали в водный раствор, содержащий избыток NaOH, и выдерживали в течение недели. Затем гели отмывали от золь-фракции и избытка NaOH дистиллированной водой до pH 8.5–9.0 (ПА-Na) и 6.0–7.0 (ПАМПС-Na). Равновесную степень набухания гелей определяли как $H = (m_n - m_c)/m_c$, где m_n и m_c – массы равновесно набухшего и высушенного до постоянной массы образцов. Степень набухания полностью ионизованного равновесно набухшего геля в бессолевой водной среде составляет 750 в случае ПА-Na и 350 для ПАМПС-Na.

Полипропилениминовые дендримеры с торговой маркой Astramol™, в дальнейшем обозначаемые как DAB-dendr-(NH₂)_x, были синтезированы фирмой DSM (Нидерланды). Центральной молекулой в них является диаминобутан, к первичным аминогруппам которого по реакции Михаэля присоединяли акрилонитрил, а затем проводили каталитическое гидрирование нитрильных групп [10]. Для получения дендримеров различных генераций эту процедуру последовательно проводили несколько раз. В работе исследовали дендримеры DAB-dendr-(NH₂)_x 1–5 генерации. Количество x периферийных (первичных) аминогрупп в них составляло 4, 8, 16, 32 и 64 соответственно. Суммарное количество внешних (первичных) и внутренних (третичных) аминогрупп в молекуле дендримера определяется формулой $2x-2$.

Ниже в качестве примера показан дендример третьей генерации DAB-dendr-(NH₂)₁₆.



В работе использовали также линейный полистиролсульфонат натрия (ПСС-Na) фирмы "Aldrich" ($M_w = 1 \times 10^5$).

Концентрацию DAB-dendr-(NH₂)₄ находили методом потенциометрического титрования. Ранее было показано [11], что на кривой потенциометрического титрования DAB-dendr-(NH₂)₄ обнаруживаются два ярко выраженных скачка, которые соответствуют протонированию внешних и внутренних аминогрупп дендримера. В случае дендримеров более высоких генераций на кривых потенциометрического титрования нет ярко выраженных перегибов, позволяющих с высокой точностью рассчитать концентрацию дендримера. Поэтому концентрацию дендримеров 2–5 генерации определяли турбидиметрическим титрованием разбавленных водных растворов полностью протонированных дендримеров водным раствором ПСС-Na; мутность измеряли при $\lambda = 500$ нм на спектрофотометре "Hitachi" 150–20 (Япония). Концентрацию дендримеров находили по положению точки эквивалентности, соответствующей максимуму на кривой турбидиметрического титрования.

В качестве примера на рис. 1 приведена кривая турбидиметрического титрования раствора DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl с концентрацией 0.01 осново-моль/л. Данные представлены в виде зависимости оптической плотности раствора D от соотношения компонентов в смеси [ПСС-Na]/[DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl], где [ПСС-Na] и [DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl] – осново-мольные концентрации ПСС-Na и дендримера. Видно, что при эквимольном соотношении компонентов имеется резко выраженный максимум. Подобные кривые были получены также для серии растворов DAB-dendr-(NH₂)₈HCl, DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl и DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl. Результаты титрования хорошо воспроизводятся для интервала концентраций дендримеров 0.001–0.02 осново-моль/л. Следует заметить, однако, что визуально заметное помутнение раствора DAB-dendr-(NH₂)_xHCl при добавлении ПСС-Na наблюдается и при более низких концентрациях дендримера вплоть до 0.0002 осново-моль/л.

Значение pH растворов измеряли pH-метром RTS 882 Radiometer (Дания) с точностью ± 0.02 . Концентрацию хлорид-ионов в водных растворах определяли Ag-метрическим титрованием на pH-метре pH-673 со стеклянным рAg электродом

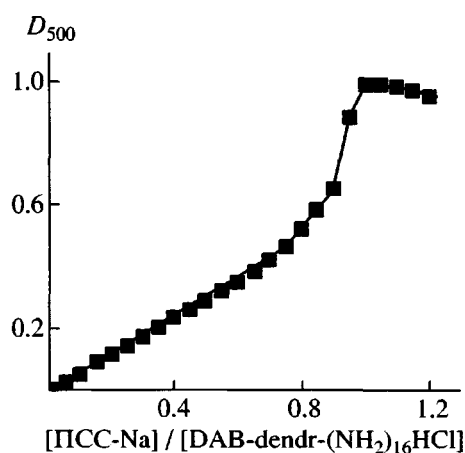


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования раствора DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl раствором ПСС-Na. Концентрация дендримера 0.01 осново-моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

ASL-51-07 и электродом сравнения Ag/AgCl AVL-1M. Концентрацию ионов Na⁺ находили методом пламенной фотометрии на автоматическом пламенном фотометре ФПА-2 (Россия). Концентрацию линейного ПСС-Na измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 261$ нм ($\epsilon = 450$ л/моль см) с помощью спектрофотометра "Hitachi" 150–20 (Япония).

Взаимодействие полианионных гелей с дендримерами изучали следующим образом: равномерно набухшие образцы гидрогелей с массой 1–3 г помещали в бессолевой водный раствор дендримера при температуре 20°C и заданном значении pH. Объем сосуда и раствора выбирали таким образом, чтобы образец геля был полностью погружен в раствор. Как правило, исходная суммарная концентрация первичных и третичных аминогрупп дендримеров в окружающем гель растворе составляла 0.002–0.01 осново-моль/л. Концентрация ионогенных групп –COO⁻ или –SO₃⁻ в исходных равномерно набухших гидрогелях ПА-Na и ПАМПС-Na составляла 0.012 и 0.014 осново-моль/л соответственно. Соотношение между общим количеством молей ионогенных групп дендримера и количеством молей ионогенных групп гидрогеля в отдельных опытах варьировали в пределах 3.0–0.2. Через определенные промежутки времени образцы геля вынимали из растворов дендримеров и измеряли остаточную концентрацию дендримеров, а также концентрацию противоионов дендримеров Cl⁻ и противоионов отрицательно заряженных сетчатых полиэлектролитов

Na⁺. Образцы аккуратно промокали для удаления избыточной влаги с их поверхности и взвешивали с точностью до 1 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучено взаимодействие положительно заряженных полипропилениминовых дендримеров пяти генераций (содержащих на периферии 4, 8, 16, 32 и 64 первичные аминогруппы и во внутренней области молекулы 2, 6, 14, 30 и 62 третичные аминогруппы) с сильно набухающими отрицательно заряженными гидрогелями ПА-Na и ПАМПС-Na. В работе использовали крупные монолитные образцы гидрогелей кубической формы с длиной ребра 1.0–1.4 см и массой 1–3 г. Это позволяло визуально наблюдать изменения, которые происходят с ними в результате взаимодействия с химически комплементарными молекулами дендримеров, следить за изменением их массы с высокой точностью и манипулировать с ними как с крупными объектами, в частности, механически разделять их и анализировать отдельные части образцов. Преимущества и возможности получать уникальную информацию при изучении таких образцов убедительно продемонстрированы в работе [12].

Оказалось, что полианионные гели способны сорбировать из водных растворов дендримеры всех пяти изученных генераций. Решающее значение при этом имеет степень протонирования дендримера, а в случае полиакриловой кислоты (ПАК) и ее степень ионизации. Так, ПАК способна сорбировать дендримеры из бессолевых водных растворов в интервале $2.5 < \text{pH} < 11.5$, т.е. в условиях, при которых аминогруппы дендримера и звенья сетки хотя бы частично ионизованы. Вне этого интервала pH – в сильно кислых средах, в которых диссоциация карбоксильных групп ПАК практически подавлена, а также в сильно щелочных средах, в которых аминогруппы дендримера не ионизованы, сорбции не наблюдается. Сильный полиэлектролит ПАМПС-Na, ионизованный во всей области pH раствора, способен сорбировать дендример также и в кислых средах, т.е. во всей области $\text{pH} < 11.5$, в которой молекулы дендримера несут заряд. Нами установлено, что дендримеры, сорбированные гелем в указанном выше интервале pH, выделяются в окружающий раствор, если pH раствора становится выше 11.5

(в случае обеих гелей) или ниже 2.5 в случае ПАК, т.е. подавляется электростатическое взаимодействие между сетчатым полиэлектролитом и дендримером.

Это означает, что сорбция дендримеров противоположно заряженными сетками – химически активированный процесс, движущей силой которого является интерполиэлектrolитная реакция, приводящая к образованию нового соединения – интерполиэлектrolитного комплекса (ПЭК) дендример–сетчатый полианион. Равновесие интерполиэлектrolитной реакции практически полностью смещено в сторону образования ПЭК, поскольку по завершении сорбции остаточные концентрации дендримеров всех изученных генераций по крайней мере на три порядка меньше исходной концентрации дендримера. Это установлено в опытах по сорбции дендримеров из водных растворов с концентрацией 0.01 осново-моль/л. В этих экспериментах остаточная концентрация дендримера не превышала 0.0002 осново-моль/л. Таким образом, степень завершенности сорбции была не ниже 99.8%.

В результате сорбции дендримера прозрачный сильно набухший в воде образец геля постепенно уменьшается в размерах и в конечном счете превращается в компактный слабо набухший ($H \cong 1$) продукт – ПЭК. Иначе говоря, в результате сорбции дендримера отрицательно заряженный сильно набухший гель подвергается коллапсу, при этом его объем уменьшается на два порядка и более, и он становится непрозрачным.

Таким образом, при изучении взаимодействия слабо сшитых отрицательно заряженных сеток с положительно заряженными дендримерами возникает целый комплекс явлений, анализу которых и посвящена настоящая статья.

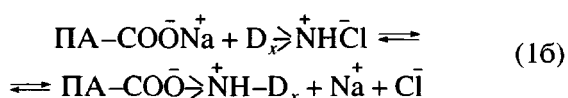
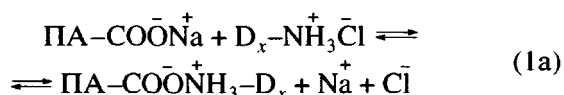
Интерполиэлектrolитные комплексы анионных сеток с дендримерами

Процесс поглощения дендримерных поликатионов отрицательно заряженной сеткой сопряжен с выделением в окружающую среду малых противоионов в результате образования ПЭК. Применительно к сорбции протонированных полипропилениминовых дендримеров гелем ПА-Na

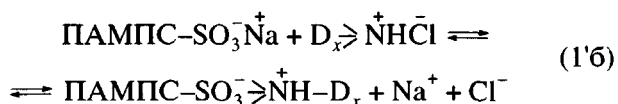
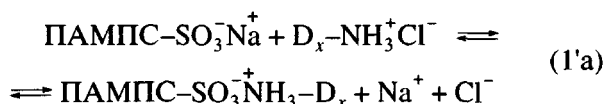
Таблица 1. Доля ионов Cl⁻, выделившихся в раствор при взаимодействии эквивалентных количеств DAB-dendr-(NH₂)_xHCl и ПА-Na или ПАМПС-Na

Система	v_{Cl}^0	v_{Cl}	q_{Cl}
ПА-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆ HCl	6.01×10^{-5}	5.98×10^{-5}	0.96
ПА-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ HCl	5.85×10^{-5}	5.75×10^{-5}	0.98
ПАМПС-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆ HCl	2.0×10^{-5}	1.97×10^{-5}	0.98
ПАМПС-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ HCl	1.70×10^{-5}	1.68×10^{-5}	0.99

интерполиэлектролитная реакция описывается уравнениями:



Те же реакции с участием геля ПАМПС-Na выражаются следующим образом:



При анализе этих процессов прежде всего необходимо знать, какое количество дендримера способна поглотить сетка, иными словами, какова сорбционная емкость ПА-Na и ПАМПС-Na по отношению к нацело протонированному дендримеру.

Состав ПЭК характеризовали величиной $\phi = q_D/q_{ПЭ}$, где q_D и $q_{ПЭ}$ – суммарное количество молей первичных и третичных аминогрупп дендримера и число молей анионных групп сетчатого полиэлектролита, включенных в ПЭК. Количество дендримера в продуктах завершённой сорбции определяли по убыли его концентрации в окружающем гель растворе. Количество ионогенных групп сетки рассчитывали как $m/[(H + 1)M_0]$, где m – масса исходного образца геля, H – степень набухания сетки, M_0 – молекулярная масса звена. Соотношение дендримера и сетчатого полиэлектролита в исходной реакционной смеси $Z =$

$= (q_D/q_{ПЭ})_0$ составляло 1 или 3, а исходная концентрация DAB-dendr-(NH₂)_xHCl – 0.01 моль/л. В случае DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl и DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl состав поликомплексных гелей определяли также методом элементного анализа.

Измерения показали, что при эквимольном составе реакционной смеси ($Z = 1$) образовавшиеся ПЭК включают оба полиэлектролита (сетчатый полианион и дендример) практически в эквивалентном соотношении. Иными словами, в этом случае состав реакционной смеси совпадает с составом образующегося ПЭК. Увеличение содержания дендримера в окружающем растворе сверх эквивалентного ($Z = 3$) также не приводит к изменению состава ПЭК, который остается стехиометрическим ($\phi = 1$). Таким образом, сетка не способна поглощать дендример в сверхэквивалентных количествах. Как установлено нами ранее [7], при взаимодействии протонированных дендримеров пяти генераций с линейными полианионами ПА-Na и ПСС-Na также образуются стехиометрические комплексы.

Из уравнений интерполиэлектролитных реакций (1) и (1') следует, что процесс образования ПЭК сопровождается выделением в окружающую среду малых ионов Na⁺ и Cl⁻ – противоионов сетчатого полиэлектролита и дендримера соответственно. Именно выигрыш энтропии при высвобождении противоионов является движущей силой взаимодействия противоположно заряженных полиионов [1]. Используя методы пламенной фотометрии и аргентометрического титрования, мы измерили количество ионов Na⁺ и Cl⁻, выделившихся в окружающий раствор после завершения реакции между эквивалентными количествами ПА-Na или ПАМПС-Na и дендримерами третьей и четвертой генераций. Процесс проводили как описано выше ($Z = 1$), каждый раз убеждаясь в том, что введенный в реакцию дендример поглощен сеткой. Результаты измерений представ-

лены в табл. 1 и 2 в терминах величин $v_{Cl} = c_{Cl}V$ и $v_{Na} = c_{Na}V$, где c_{Cl} и c_{Na} – концентрации ионов натрия и хлора, V – объем реакционной системы. Приведено также общее количество молей противоионов v_{Cl}^0 и v_{Na}^0 и доли противоионов, высвободившихся в результате реакций (1) и (1'), $q_{Cl} = v_{Cl}/v_{Cl}^0$ и $q_{Na} = v_{Na}/v_{Na}^0$.

Видно, что после завершения интерполиэлектrolитной реакции в окружающий раствор выделяются практически все противоионы геля (Na^+) и противоионы дендримера (Cl^-). Это означает, что подавляющее большинство ионогенных групп дендримера и сетки образуют друг с другом солевые связи.

Отсюда следует, что равновесие реакций между полностью протонированными дендримерами и противоположно заряженными сетчатыми полиэлектролитами нацело смещено вправо. А это значит, что наряду с легко доступными периферийными первичными аминогруппами во взаимодействии со звеньями сетки участвуют также практически все третичные аминогруппы, расположенные во внутренней области молекулы дендримера. Иными словами, как и при взаимодействии с гибкими линейными полианионами [7], дендримерная молекула оказывается полностью проницаемой для участков цепей слабо сшитого сетчатого полианиона. Для иллюстрации этого ниже представлена схема взаимодействия молекулы $DAB-dendr-(NH_2)_xHCl$ с отрицательно заряженной сеткой:

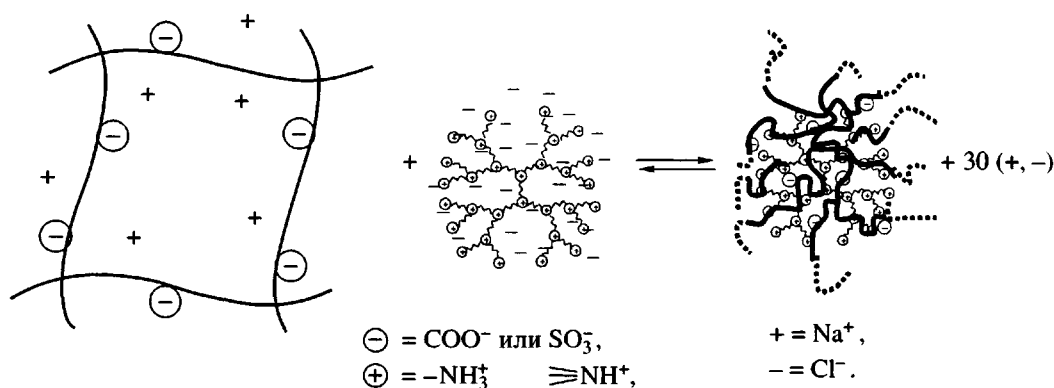


Схема I

Распределение молекул дендримера в поликомплексных гелях

Фундаментальной проблемой при изучении взаимодействия сетчатых полиэлектролитов с противоположно заряженными полианионами является выяснение механизма транспорта заряженных пенетрантов в сетках. Как было установлено в ранних исследованиях [1], такой транспорт является химически активированным процессом, движущая сила которого – реакция образования ПЭК. Этого, однако, недостаточно, чтобы сделать заключение о механизме переноса дендримерных молекул в противоположно заряженном геле. Необходимо знать, какие изменения претерпевает образец исходного сильно набухшего геля по мере его превращения в конечный ком-

пактный слабо набухающий продукт ПЭК. Задача значительно облегчается при исследовании массивных образцов гелей, в которых легко визуально наблюдать происходящие изменения.

Так в ходе сорбции гелем ПАМПС-Na протонированных дендримеров из водных растворов при $Z = 0.5$ были получены образцы, в которых количество дендримера было недостаточно для превращения всего геля в конечный продукт ПЭК. Такие частично превращенные образцы геля разрезали лезвием бритвы, отделяя их внешнюю часть от сердцевинки. Каждую из частей образца помещали в 1 мл 0.25 N раствора NaOH и выдерживали в течение суток. В отдельных опытах было установлено, что дендример, включенный в состав ПЭК, при $pH > 11.5$ количественно

Таблица 2. Доля ионов Na⁺, выделившихся в раствор при взаимодействии эквивалентных количеств DAB-dendr-(NH₂)_xHCl и ПА-Na или ПАМПС-Na

Система	v_{Na}^0	v_{Na}	q_{Na}
ПА-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆ HCl	6.01×10^{-5}	5.98×10^{-5}	0.96
ПА-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ HCl	5.85×10^{-5}	5.75×10^{-5}	0.98
ПАМПС-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆ HCl	3.06×10^{-5}	3.03×10^{-5}	0.99
ПАМПС-Na-DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ HCl	3.20×10^{-5}	3.15×10^{-5}	0.97

Таблица 3. Характеристики состава ядра и внешнего слоя частично превращенных продуктов взаимодействия DAB-dendr-(NH₂)_xHCl и ПАМПС-Na при Z = 0.5

Система	Ядро				Внешний слой			
	m_1 , г	$\frac{m_1}{m_0}$	v_1 , моли	$\frac{v_1}{v_0}$	m_2 , г	$\frac{m_2}{m_0}$	v_2 , моли	$\frac{v_2}{v_0}$
DAB-dendr-(NH ₂) ₄ HCl-ПАМПС-Na	0.68	0.33	4.60×10^{-6}	0.3	1.4	0.67	9.85×10^{-6}	0.6
DAB-dendr-(NH ₂) ₈ HCl-ПАМПС-Na	0.38	0.33	0	0	0.78	0.67	1.29×10^{-5}	1.0
DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆ HCl-ПАМПС-Na	0.50	0.61	0	0	0.32	0.39	1.32×10^{-5}	1.0
DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ HCl-ПАМПС-Na	0.58	0.62	0	0	0.35	0.38	1.25×10^{-5}	1.0

Примечание. m_0 – масса геля поликомплекса, m_1 и m_2 – массы внешней и внутренней частей образца, v_0 – исходное количество дендримера в растворе, v_1 и v_2 – количество дендримера во внешней и внутренней частях образца.

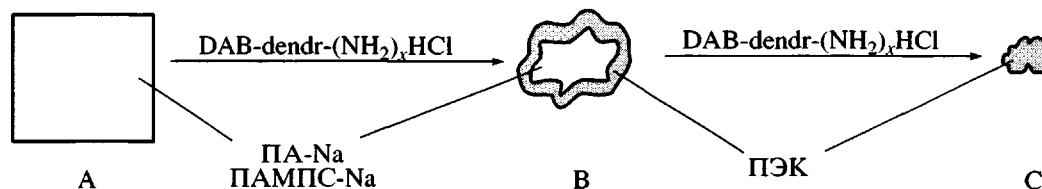
выделяется в раствор, окружающий гель. После инкубирования в щелочных растворах образцы вынимали из растворов. К этим растворам добавляли 0.2 N HCl до pH ≈ 3.5 и определяли в них концентрацию дендримеров турбидиметрическим титрованием раствором ПСС-Na (0.01основомоль/л). В случае DAB-dendr-(NH₂)₄HCl и DAB-dendr-(NH₂)₈HCl концентрацию дендримера в растворе находили также методом потенциометрического титрования.

Результаты измерений для систем ПАМПС-Na-DAB-dendr-(NH₂)_xHCl приведены в табл. 3.

Видно, что дендример первой генерации равномерно распределен между внешним и внутрен-

ним слоями. В то же время в случае дендримеров 2–4 генераций ситуация совершенно другая. Как видно из табл. 3, внутренняя часть частично превращенных образцов практически не содержит дендримера, по крайней мере его количество меньше определяемого экспериментально. Почти весь дендример обнаруживается во внешнем слое образца. Такое же распределение дендримера наблюдается и в продуктах взаимодействия DAB-dendr-(NH₂)_xHCl с ПА-Na.

Исходя из полученных результатов, превращение анионной сетки в ПЭК в результате реакции с дендримерами высших генераций можно схематически представить следующим образом:



С х е м а II

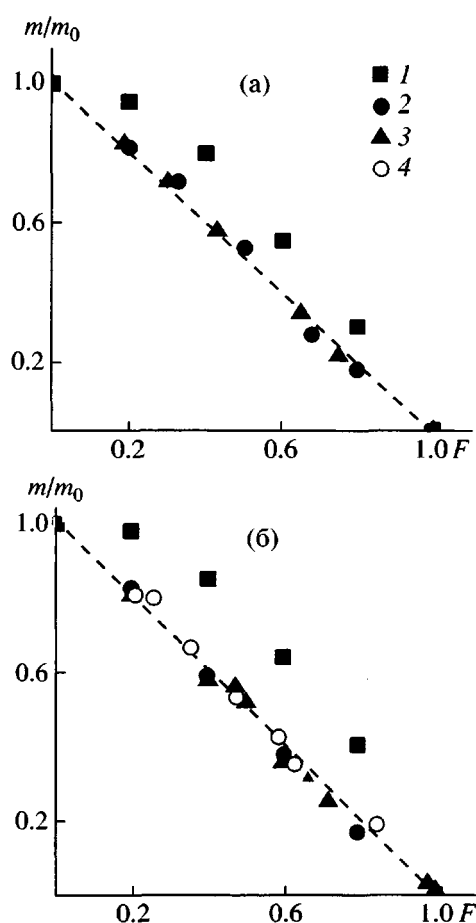


Рис. 2. Зависимость отношения m/m_0 от степени завершенности сорбции F для систем ПА-Na-DAB-dendr-(NH₂)_xHCl (а) и ПАМПС-Na-DAB-dendr-(NH₂)_xHCl (б). $x = 4$ (1), 8 (2), 16 (3) и 32 (4).

На схеме приведен внешний вид срезов исходного образца геля (А), частично превращенного образца (В) и продукта полного превращения геля в ПЭК (С).

Как следует из табл. 3, сильно набухающая внутренняя часть образца В не содержит дендримера, в то же время в оболочке обнаруживается весь дендример, сорбированный гелем. Существенно, что обе сосуществующие макроскопические фазы не перемешиваются. Граница между периферийной фазой ПЭК и внутренней сильно набухшей фазой исходного сетчатого полиэлектролита не размывается и не смещается при длительном (более месяца) выдерживании образца В в воде. Об этом прямо свидетельствуют результаты анализа распределения DAB-dendr-(NH₂)₈HCl, DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl и DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl в продуктах незавершенной сорбции, инкубирован-

ных в течение месяца в воде. Отсюда следует важный вывод о том, что неоднородное распределение дендримеров высших генераций в продуктах неполной сорбции имеет термодинамическую природу и не связано с особенностями кинетики процесса сорбции, которая будет рассмотрена ниже. Такой характер распределения был установлен ранее для комплексов сетчатых полиэлектролитов с противоположно заряженными линейными полиионами, ПАВ и белками [1–4].

Необходимо отметить, что двухфазные продукты неполной сорбции дендримеров высших генераций могут быть получены не только путем полного поглощения недостаточного количества дендримера, но и в результате ограничения времени погружения образца геля в раствор дендримера. И тот, и другой способы позволяют задавать толщину оболочки ПЭК. В первом случае задают количество дендримера в растворе, отвечающее условию $Z < 1$, и ждут его исчерпывающего поглощения. Во втором – варьируют время контакта образца геля с раствором дендримера. Оба приема могут быть успешно использованы для синтеза высоконабухших заряженных гидрогелей с поверхностным слоем ПЭК заданной толщины, содержащим дендример высшей генерации.

Следует также указать, что при переносе продукта неполной сорбции В из воды в раствор дендримера процесс сорбции возобновляется и граница между оболочкой и ядром продвигается внутрь образца. Сорбцию можно остановить на любой стадии и вновь продолжить. Фактически взаимодействие полианионной сетки и положительно заряженного дендримера 2–4 генераций, как и взаимодействие сетчатых полиэлектролитов с линейными полиионами, ПАВ или белками противоположного знака заряда [1–4], представляет собой фронтальную гетерогенную реакцию, в результате которой сильно набухающая фаза геля превращается в слабо набухшую фазу ПЭК.

Поскольку сорбция сопровождается значительным уменьшением массы геля в ходе реакции, был использован метод взвешивания образца. На рис. 2 представлены зависимости отношения m/m_0 (m – масса образца в ходе сорбции, m_0 – масса исходного равновесно набухшего геля) от степени завершенности сорбции $F = q_D/q_0$, где q_D – количество молей сорбированного дендримера, а

q_0 – максимальное количество молей дендримера, которое способна поглотить сетка в данных условиях; как было показано выше, q_0 равно количеству молей ПА-Na или ПАМПС-Na в образце геля $q_{ПЭ}$. Каждая точка на этих прямых получена путем последовательного выдерживания одного и того же образца геля в водном растворе дендримера, содержащем 5–20 моль. % (от количества молей геля) дендримера в течение суток. После завершения каждого этапа сорбции частично превращенные образцы гелей отмывали дистиллированной водой, чтобы избежать ошибки, связанной с контракцией геля вследствие выделения NaCl – низкомолекулярного продукта реакции. Из рис. 2 видно, что при взаимодействии DAB-dendr-(NH₂)₈HCl, DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl и DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl с ПА-Na и ПАМПС-Na масса m полиэлектролитного геля практически линейно уменьшается с увеличением степени завершенности сорбции дендримера. Наблюдаемая зависимость m от F описывается формулой

$$m = m_0 - F(m_0 - m_{ПЭК}), \quad (2)$$

где $m_{ПЭК}$ – масса ПЭК при завершенной сорбции. Уменьшение массы геля в процессе реакции происходит за счет выделения из него воды при образовании комплекса, степень набухания которого, как отмечено выше, на 2–3 порядка ниже, чем у исходного геля, поэтому вместо соотношения (2) с хорошей точностью можно пользоваться формулой

$$m = m_0(1 - F) \quad (3)$$

Линейная зависимость m/m_0 от F означает, что состав и свойства сосуществующих фаз (схема II) практически не изменяются в процессе реакции. Изменяется только соотношение между фазами ПЭК и геля. Иными словами, в процессе сорбции нацело протонированного дендримера анионной сеткой сильно набухающий гель превращается в слабо набухающий стехиометричный ПЭК. Граница между этими фазами по мере увеличения F продвигается внутрь геля. Исходный гель подвергается в результате коллапсу, который имеет локализованный характер, т.е. происходит только в той части геля, которая превращается в ПЭК. Такой характер коллапса был обнаружен нами ранее при взаимодействии сетчатых полиэлектролитов с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами и ПАВ [1–4].

Из рис. 2 видно, что в случае DAB-dendr-(NH₂)₄HCl зависимость m/m_0 от F не описывается линейным уравнением (3). Наблюдаются существенные положительные отклонения от зависимости, соответствующей дендримерам высших генераций. В то же время относительная масса продуктов завершенной сорбции практически одинакова для всех изученных дендримеров и степень набухания таких продуктов составляет ~1. Напомним, что сорбция дендримеров высших генераций слабо сшитыми анионными сетками протекает как фронтальный процесс, в результате которого при $F < 1$ образуется макроскопически двухфазный продукт, а сорбция DAB-dendr-(NH₂)₄HCl приводит к равномерному распределению молекул дендримера в объеме геля. Это может быть причиной установленного различия в зависимостях m/m_0 от F для дендримеров первой и высших генераций.

В работах по взаимодействию слабо сшитых заряженных сеток с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами и белками [1, 3] показано, что если взаимодействие макромолекулы пенетранта с сеткой вызывает дополнительную контракцию соседних участков сетки, не связанных непосредственно с этой молекулой, термодинамически выгодным является макроскопическое диспропорционирование системы на слой ПЭК, содержащий весь сорбированный пенетрант, и ядро геля, не содержащее пенетранта и соответственно не подвергающееся контракции. Это остается справедливым и для процессов сорбции дендримеров высших генераций отрицательно заряженными сетками. В отличие от рассмотренной ситуации во взаимодействии с DAB-dendr-(NH₂)₄HCl участвует малый сегмент сетки, включающий всего шесть анионных групп. Можно думать, что при этом участки сетки, расположенные по соседству с сорбированными дендримерными молекулами, не подвергаются контракции. В данном случае равномерное распределение молекул дендримера в сетке оказывается термодинамически выгодным из-за выигрыша в энтропии смешения малых молекул дендримера с гелем. При малых степенях заполнения сетки этот энтропийный выигрыш препятствует слипанию относительно гидрофобных участков сетки, занятых молекулами DAB-dendr-(NH₂)₄HCl. Однако при больших степенях заполнения притяжение таких участков оказывается доминирующим, что

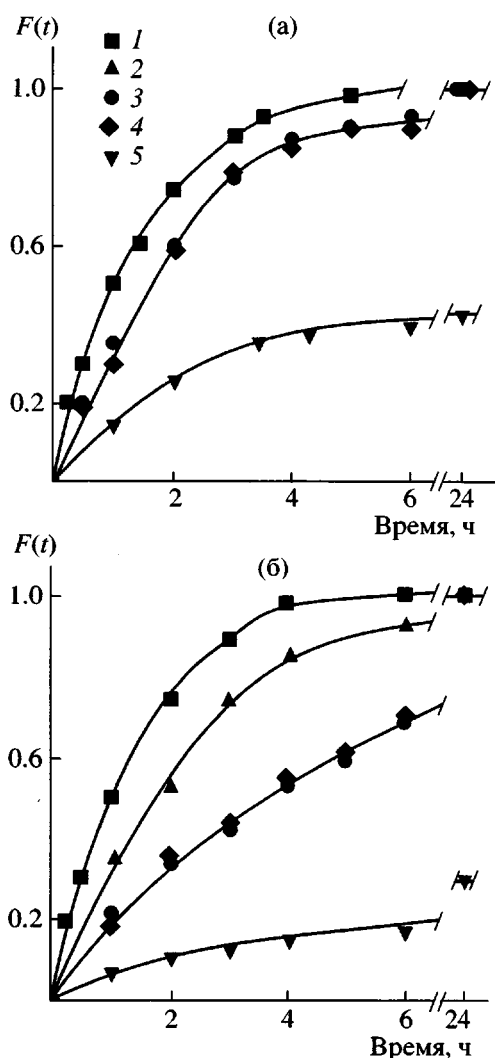


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции DAB-dendr-(NH₂)_xHCl гелями ПА-Na (а) и ПАМПС-Na (б). $m_0 = 1$ г, $c = 0.01$ осново-моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$. $x = 4$ (1), 8 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5).

и сопровождается кооперативным коллапсом геля. Такая ситуация рассмотрена в общих теориях коллапса сеток [13].

Отклонения от линейной зависимости в области малых значений F для дендримера первой генерации (рис. 2) также хорошо согласуются с равномерным характером распределения частиц DAB-dendr-(NH₂)₄HCl в анионных сетках. В этом случае связанные с дендримером участки сетки не ассоциируют и остаются сильно гидратированными, в то время как фазовое разделение и ассоциация таких гидрофобных участков в комплексах с дендримерами высших генераций приводит к их значительной дегидратации.

Кинетика сорбции полипропилениминовых дендримеров полианионными сетками

Изучена кинетика сорбции протонированных дендримеров пяти генераций из разбавленных бессолевых водных растворов. Кинетические измерения проводили при концентрации дендримера $c = 0.01$ осново-моль/л. В специальных опытах было установлено, что при $c > 0.007$ осново-моль/л скорость сорбции не зависит от концентрации дендримера в окружающем растворе. Таким образом, полученные нами данные отвечают режиму, при котором кинетика сорбции определяется скоростью переноса дендримерных молекул в фазе геля.

На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции полностью протонированных дендримеров гелями ПА-Na и ПАМПС-Na. Эксперимент проводили следующим образом. Образец равномерно набухшего геля массой 1 г погружали в раствор DAB-dendr-(NH₂)_xHCl с $c = 0.01$ осново-моль/л, задавая эквимольное соотношение между аминогруппами дендримера и отрицательно заряженными звеньями сетки. Затем через 1–2 ч образец вынимали и в оставшемся растворе определяли концентрацию дендримера методами турбидиметрического или потенциометрического титрования. Образец переносили в новую порцию раствора DAB-dendr-(NH₂)_xHCl с $c = 0.01$ осново-моль/л и вновь через 1–2 ч определяли остаточную концентрацию дендримера в растворе. Эту процедуру многократно повторяли до завершения процесса сорбции. Степень завершенности сорбции $F(t)$ рассчитывали по формуле

$$F(t) = v_t/v_0,$$

где v_t и v_0 – количество молей дендримера, поглощенного гелем к моменту времени t , и исходное количество молей геля в образце соответственно.

Из рис. 3 следует, что при возрастании номера генерации дендримера от первого до третьего скорость сорбции уменьшается, что является естественным следствием увеличения ММ и соответственно размеров дендримерных молекул. Поскольку размеры этих молекул R_D слабо изменяются с ростом номера их генерации или молекулярной массы ($R_D \sim M_D^{1/3}$), различия в скоростях сорбции или угловых коэффициентах начальных участков кинетических кривых оказываются сравнительно небольшими.

Обращает на себя внимание то, что сорбция при переходе от третьей к четвертой генерации не замедляется – кинетические кривые сорбции DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl и DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl как гелем ПА-На, так и гелем ПАМПС-На практически совпадают. Этот интересный и многократно проверенный факт на сегодняшний день не находит удовлетворительного объяснения и требует, по-видимому, серьезных дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Кинетика сорбции дендримера пятой генерации существенно отличается от таковой для дендримеров 1–4 генераций. Прежде всего это выражается в резком падении начальной скорости сорбции, что видно из сравнения кинетических кривых на рис. 3. Вместе с тем для дендримера пятой генерации в отличие от других дендримеров не удается достичь высоких значений $F(t)$. При количестве этого дендримера, достаточном для заполнения всего образца геля, кинетические кривые сорбции выходят на предел $F(t) \approx 0.3–0.5$ (в различных экспериментах).

Данный факт уже сам по себе указывает на кинетическую природу остановки сорбции. Еще од-

но свидетельство кинетической природы этого эффекта получено нами в опытах с диспергированием образцов геля. Оказалось, что если двухфазный образец, сформировавшийся к моменту остановки сорбции, разрезать на две части, то процесс сорбции возобновляется со стороны свежесрезанной поверхности геля. Последовательно измельчая образец, можно добиться завершения сорбции и образования стехиометричного ПЭК. Заметим, что именно таким образом найден приведенный выше стехиометричный состав ПЭК для DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl.

Одно из возможных объяснений кинетической остановки процесса связано с топологией дендримерной молекулы и полиэлектролитной сетки. Можно предположить, что в сетке существуют “ловушки”, попав в которые, дендримерная молекула теряет способность к трансляционному переносу в геле. Такой “ловушкой” служит, например, узел сетки, если он оказывается глубоко утопленным внутрь дендримерной молекулы, как это показано на схеме IIIа:

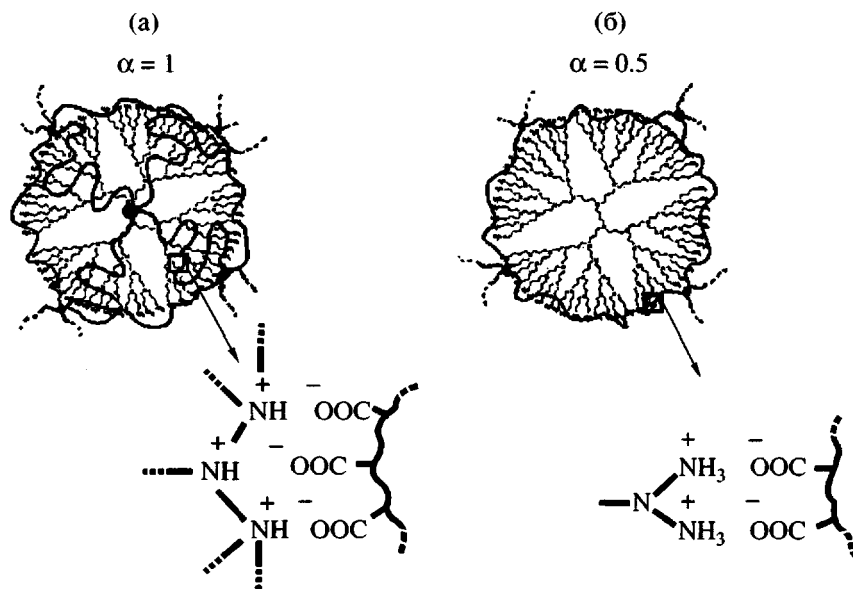


Схема III

Иммобилизованная таким образом молекула дендримера не только сама не способна участвовать в переносе, но и создает препятствие для движения следующих за ней молекул. Вероятно, подобные ситуации могут реализовываться и для

дендримеров более низких генераций, но из-за меньших размеров молекул они не носят столь драматический характер и не приводят к потере дендримером способности продвигаться вглубь сетки. Только начиная с пятой генерации, когда

для выхода из “ловушки” требуется согласованное перемещение большого количества звеньев дендримера, возникновение таких топологических зацеплений играет решающую роль. В этом смысле поведение дендримеров существенно отличается от поведения линейных полиионов при их переносе в сетках. В последнем случае кинетической остановки процесса сорбции не наблюдается даже при весьма высоких (превышающих 10^3) степенях полимеризации [14].

Кинетические препятствия для переноса молекул DAB-dendr-(NH₂)₆₄ можно устранить, если протонировать дендример только наполовину. Это показано на рис. 4, на котором представлены кинетические кривые сорбции для дендримеров пятой генерации с разными степенями протонирования α . При $\alpha = 0.5$ в основном протонируются периферийные первичные аминогруппы в силу их более высокой основности по сравнению с внутренними третичными аминогруппами. Именно эти аминогруппы и образуют солевые связи со звеньями сетки, как показано на схеме IIIб. Отрицательно заряженные звенья сетки при этом не проникают глубоко внутрь молекулы дендриме-

ра, и вероятность попадания этой молекулы в “ловушку” типа IIIа практически равна нулю. Действительно, как следует из кривой 1 на рис. 4, при сорбции наполовину заряженных дендримерных молекул кинетическая остановка процесса не наблюдается и в реакции участвует весь объем образца геля.

Механизм транспорта дендримеров в сетках и анализ кинетики процесса переноса

Чтобы понять наблюдаемые явления, следует обратиться к механизму переноса заряженных частиц в противоположно заряженных сетках. Основные положения этого механизма были впервые сформулированы в работах [1, 4], в которых взаимодействие линейных полиионов с противоположно заряженными гелями рассмотрено в терминах трехфазной модели.

Ниже изображена такая модель для системы анионный гель – катионный дендример высшей генерации (на примере DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl).

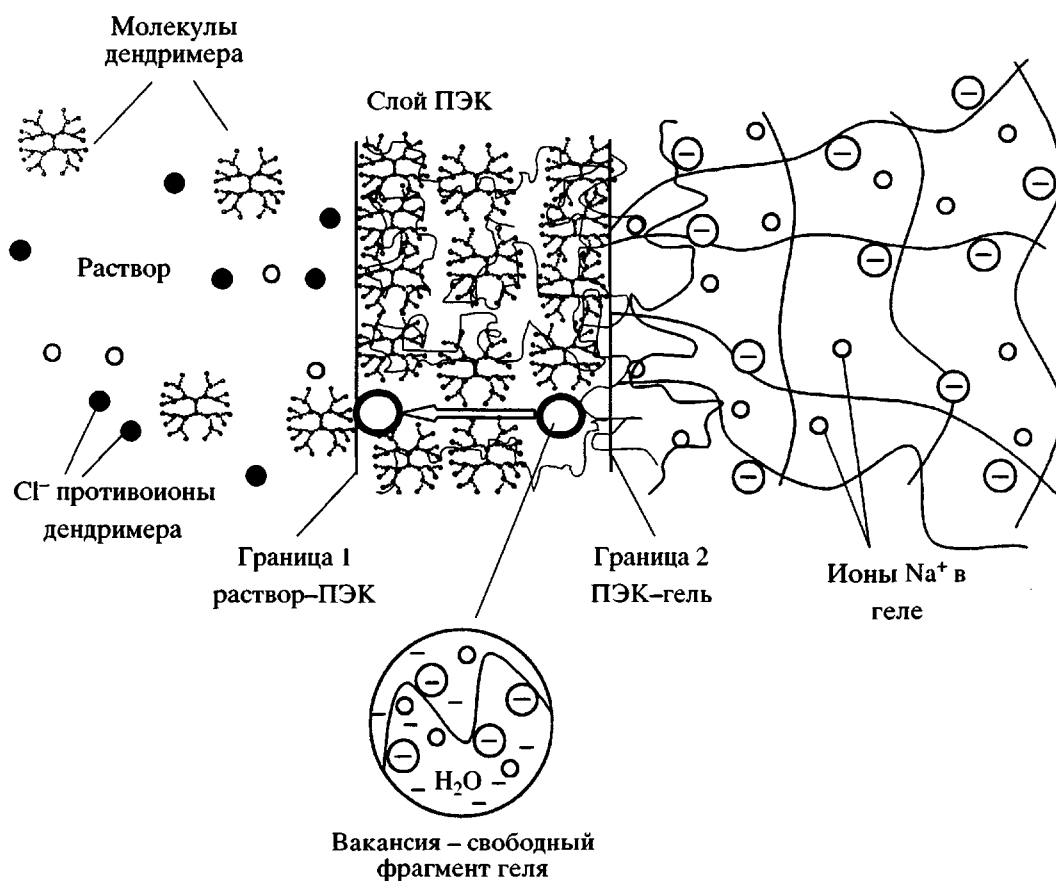


Схема IV

Сосуществующими фазами в системе являются раствор дендримера (фаза 1), анионный гель (фаза 2) и фаза ПЭК (фаза 3), разделяющая фазы 1 и 2. Справедливость такой модели прямо следует из наших результатов, приведенных в предыдущем разделе и выраженных схемой II. Фазы 1 и 3 разделены границей 1, а фазы 3 и 2 – границей 2. На границе 1 происходит интерполиэлектролитная реакция соединения молекул дендримера и звеньев сетки, сопровождающаяся образованием ПЭК. Выше было установлено, что при взаимодействии полностью заряженных дендримеров и сетки образуется электронейтральный стехиометричный ПЭК. Интерполиэлектролитная реакция соединения является движущей силой процесса сорбции дендримера сеткой. Соответственно проникновение дендримерных молекул в сетку и их движение от периферии (т.е. от границы 1) к центру образца являются химически активированным транспортом.

Очевидно, что анализ ситуации, складывающейся на границе 1, недостаточен для понимания процесса переноса молекул дендримера в геле. Возможность такого переноса и, следовательно, увеличение протяженности фазы 3, прямо связана с явлениями, протекающими на межфазной границе 2, разделяющей фазы 3 и 2. Дендримерные молекулы, включенные в состав ПЭК, на этой границе находятся в контакте с анионным гелем. Можно ожидать, что в приграничной области концентрация звеньев сетки выше, чем в исходном геле благодаря их “втягиванию” в молекулы дендримера. Эти звенья способны обмениваться на границе 2 со звеньями сетки, включенными в ПЭК, т.е. участвовать в интерполиэлектролитной реакции обмена. Равновесие и кинетика таких реакций изучены для пар противоположно заряженных линейных полиэлектролитов [15]. В результате теплового движения сегмент сетки способен отслоиться от дендримерной молекулы, находящейся на границе 2, и заместиться участком сетки из приграничного слоя. Этот отслоившийся участок сетки, который в дальнейшем мы будем называть “вакансией” (на

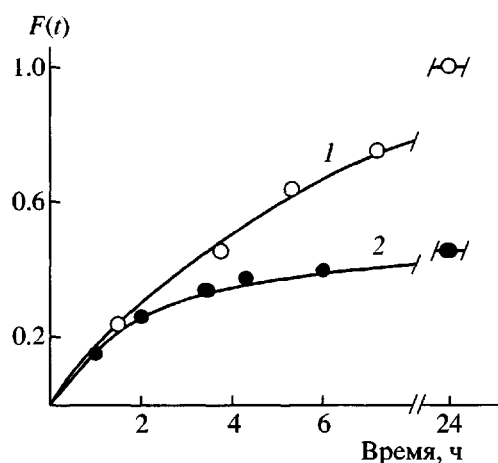
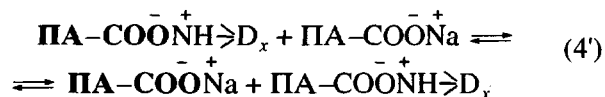
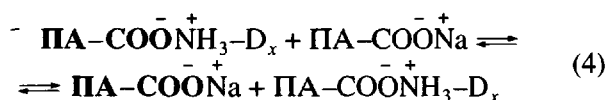


Рис. 4. Кинетика сорбции DAB-dendr-(NH₂)₆₄ гелем ПА-Na при степени ионизации дендримера α = 0.5 (1) и 1.0 (2). m₀ = 1 г, c = 0.01 основноль/л, T = 20°C.

схеме IV он заключен в кружок), может многократно участвовать в реакции обмена с дендримерными молекулами в фазе 3 ПЭК. Такая реакция для ПА-Na выражается уравнениями



В результате случайного блуждания в фазе 3 такая вакансия оказывается на границе 1 и уничтожается по интерполиэлектролитной реакции соединения (1), (1') с дендримерной молекулой из фазы 1.

Собственно интерполиэлектролитная реакция обмена (4), (4') и обеспечивает продвижение границы 2 внутрь геля, она же определяет общую скорость сорбции дендримеров сеткой. Ранее нами было показано, что скорость сорбции определяется теми же факторами, что и скорость реакции обмена. Значительное ускорение этих процессов наблюдается, в частности, при добавлении в реакционную систему простых солей, экранирующих интерполиэлектролитное взаимодействие, а также при уменьшении линейной плотности заряда пенетранта или его ММ [1, 13]. Последний эффект экспериментально подтвержден в данной работе (рис. 3).

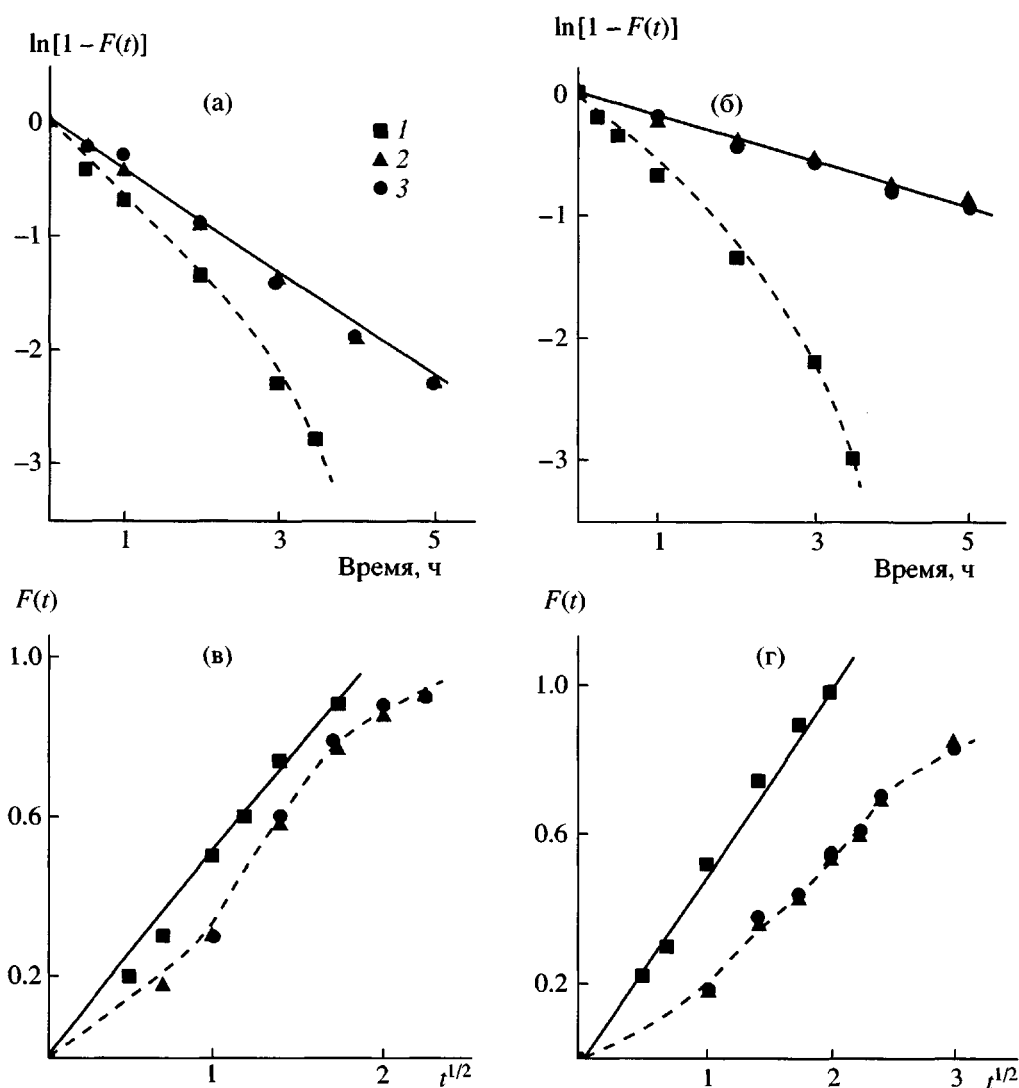


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции DAB-dendr-(NH₂)_xHCl гелями ПА-Na (а, в) и ПАМПС-Na (б, г) в координатах уравнения 12 (а, б) и уравнения Фика (в, г). $x = 4$ (1), 16 (2) и 32 (3).

В связи с рассмотренным механизмом следует отметить, что вакансии, изображенная с большим увеличением в кружке на схеме IV, помимо отрицательно заряженного сегмента сетки включает ее противоионы (в данном случае катионы Na⁺) в количестве, равном числу анионов в сегменте сетки, а также воду. Фактически именно эти вакансии осуществляют доставку катионов Na⁺ из фазы геля 2 в фазу внешнего раствора 1 через фазу 3, т.е. они играют роль насоса, обеспечивая активированный перенос ионов Na⁺. В том же количестве в раствор в результате интерполиэлектролитной реакции соединения (1) и (1') выделяются противоионы дендримера (Cl⁻). Вода также доставляется из внутренней сильно набухшей фазы 2,

в окружающий раствор 1 через фазу 3 теми же вакансиями. Этот процесс обеспечивает уменьшение массы и объема образца в результате взаимодействия дендримеров с сеткой, т.е. наблюдаемый в эксперименте локализованный коллапс геля.

Описанный эстафетный механизм активированного транспорта дендримеров в анионных гелях предполагает, что скорость сорбции дендримера (dC/dt) определяется скоростью зарождения вакансий на границе 2 (dN/dt), так что

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dN}{dt} \quad (5)$$

При условии стационарного режима (когда все образующиеся на границе 2 вакансии, выходя на границу 1, уничтожаются, взаимодействуя с молекулами дендримера из раствора) приращение количества вакансий (dN) должно быть пропорционально убыли площади границы 2 (dS):

$$dN = -\beta dS, \quad (6)$$

где β – коэффициент пропорциональности, равный количеству вакансий на единицу площади. Поскольку уже при малых степенях сорбции F образцы принимают форму, близкую к сферической, площадь внутренней границы 2 равна $S = 4\pi r^2$. Соответственно

$$dN = -\beta dS = -\beta d(4\pi r^2) = -8\pi\beta r dr \quad (7)$$

$$\frac{dN}{dt} = \beta k_s S = \beta k_s 4\pi r^2 \quad (8)$$

(k_s – константа скорости сорбции, r – радиус границы 2).

Из совместного решения уравнений (7) и (8) получаем

$$-2\frac{dr}{dt} = k_s r \quad (9)$$

Его интегрирование дает формулу

$$\ln \frac{r}{r_0} = -\frac{k_s t}{2}, \quad (10)$$

где r – текущее значение радиуса границы 2 в данный момент времени, r_0 – радиус эквивалентной сферы с объемом, равным объему исходного образца геля. Поскольку, как было показано выше (рис. 2), масса образца и, следовательно, его объем линейно изменяются со степенью сорбции дендримера F , можно записать соотношение

$$F(t) = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), получаем конечное выражение

$$\ln[1 - F(t)] = -\frac{3k_s}{2}t \quad (12)$$

Таким образом, в предположении эстафетного механизма экспериментальные кинетические кривые должны спрямляться в координатах $\ln[1 - F(t)] - t$. На рис. 5а, 5б в этих координатах представлены кинетические кривые сорбции дендримеров DAB-dendr-(NH₂)₄HCl, DAB-dendr-

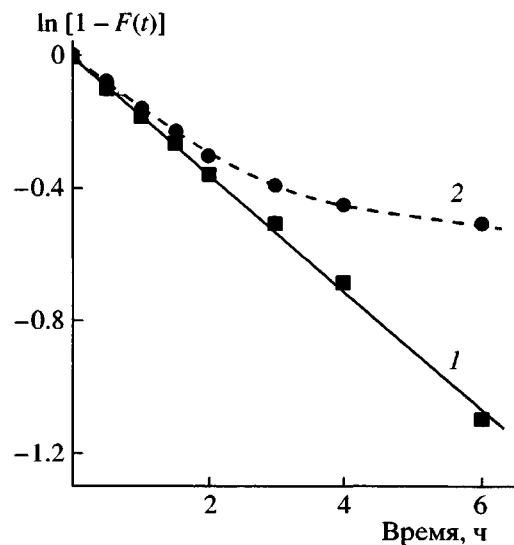


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции DAB-dendr-(NH₂)₆₄ гелем ПА-На в координатах уравнения (12). $\alpha = 0.5$ (1) и 1.0 (2).

(NH₂)₁₆HCl и DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl. Видно, что для дендримеров высших генераций приведенные зависимости линейны, т.е. удовлетворяют уравнению (12).

Для дендримера первой генерации зависимость $\ln[1 - F(t)] - t$ заметно отклоняется от линейной. Это отражает различный характер сорбции дендримерных гомологов полианионным гелем и полностью согласуется с различным характером распределения дендримеров в гелях поликомплекса. Сорбция дендримеров 2–5 генераций протекает как фронтальная гетерогенная реакция, сопровождающаяся локализованным коллапсом геля. Сорбция низшего гомолога DAB-dendr-(NH₂)₄HCl, который при достижении равновесия равномерно заселяет сетку во всем интервале степеней превращения, в отличие от упомянутого выше процесса, хорошо описывается в рамках диффузии Фика. Это показано на рис. 5в и 5г, на которых кинетические кривые сорбции дендримеров представлены в координатах диффузионного уравнения Фика $F(t) - t^{1/2}$. Видно, что эти зависимости для дендримеров первой генерации и обоих типов гелей линейны. В то же время кинетические кривые сорбции дендримеров высших генераций не описываются в терминах обычной диффузии.

Вернемся теперь к кинетике сорбции дендримера пятой генерации полиакрилатным гелем. На рис. 6 соответствующие кинетические кривые

представлены в координатах уравнения (12). Видно, что для наполовину заряженного DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_{64}$, который взаимодействует с сеткой главным образом периферийными первичными аминогруппами, кинетика сорбции хорошо описывается в терминах рассмотренного выше механизма фронтальной гетерогенной реакции (кривая 1). В случае нацело протонированного дендримера пятой генерации, внутренние аминогруппы которого также взаимодействуют с сеткой и для которого характерна кинетическая остановка процесса сорбции, зависимость $\ln(1 - F(t)) - t$ существенно отклоняется от линейной (кривая 2). Это отражает автозамедление процесса, обусловленное, как описано выше, появлением в ходе сорбции топологических "ловушек", показанных на схеме IIIa.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Kabanov V.A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 126. P. 123.
2. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Khandurina Yu.V., Novoskoltseva O.A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 126. P. 79.
3. Скобелева В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кabanov В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 2. С. 207.
4. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Previs V.A. // *Macromol. Chem.* 1989. V. 190. P. 2211.
5. Welch P., Muthukumar M. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 31. P. 5892.
6. Topp A., Bauer B., Prosa T., Sherrenberg R., Amis E. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 26. P. 8923.
7. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J., Brackman J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
8. Kabanov V.A., Sergeev V.G., Pyshkina O.A., Zinchenko A.A., Zezin A.B., Joosten J., Brackman J., Yoshikawa K. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
9. Okuzaki H., Osada Y. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 2. P. 502.
10. de Brabander E.M.M., Brackman J., Mure-Mak M., de Man H., Hogeweg M., Keulen J., Scherrenberg R., Cousens B., Mengerling Y., van der Wal S.J. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 102. P. 9.
11. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J., Brackman J. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 15. P. 5142.
12. Tanaka T. // *Proc. IUPAC 32 Int. Symp. on Macromolecules "Frontiers of Macromolecular Science".* Kyoto, 1988. P. 325.
13. Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. № 109. P. 123.
14. Чупятов А.М., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кabanov В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 212.
15. Bakeev K.N., Izumrudov V.A., Kuchanov S.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 17. P. 4249.

Interaction of Poly(propylenimine) Dendrimers with Polyanionic Hydrogels

T. V. Panova*, E. V. Bykova*, V. B. Rogacheva*, J. Joosten**, J. Brackman**,
A. B. Zezin*, and V. A. Kabanov*

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**DSM Research,
P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Abstract—Interaction of protonated poly(propylenimine) dendrimers (AstramolTM) of five generations with lightly crosslinked highly swollen polyanionic gels containing carboxylic or sulfo groups was studied. As was found, charged dendrimers are effectively sorbed by polyanionic gels with the formation of an interpolyelectrolyte complex in the gel phase which is stabilized by salt bonds between a dendrimer and a network. Such complexes involve equimolar amounts of the network and dendrimer units, and virtually all ionogenic groups of the dendrimer and the network are involved in the formation of salt bonds. This implies that dendrimer molecules of all five generations under study are fully permeable for weakly crosslinked polyelectrolytes. As was shown, the character of sorption and, correspondingly, the distribution of dendrimer molecules in polycomplex gels are dramatically different for dendrimers of low and higher generations. For dendrimers of higher generations, sorption proceeds as a frontal process which is accompanied by the local gel collapse. The kinetics of this process is well described in terms of a frontal heterogeneous reaction. Sorption of the first-generation dendrimer is described by the Fick diffusion law and leads to a homogeneous dendrimer distribution in polycomplex gels. The fifth-generation dendrimer is characterized by the kinetic inhibition of sorption, which is related to the specific topological features of the network and the dendrimer.