

На правах рукописи

Люлин Сергей Владимирович

**СТРУКТУРА И ДИНАМИКА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ И КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Специальность 02.00.06 — высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2010

**Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте высокомолекулярных соединений РАН**

Официальные оппоненты:

академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор *А.Р. Хохлов*

доктор физико-математических наук, профессор *П. Н. Воронцов-Вельяминов*

доктор химических наук *А.В. Якиманский*

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт математических проблем биологии РАН

Защита состоится «03» марта 2011 г. в 10ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 при Учреждении Российской Академии наук Институте высокомолекулярных соединений РАН по адресу: 199004, г. Санкт - Петербург, Васильевский остров, Большой пр., д.31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской Академии наук Института высокомолекулярных соединений РАН.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.229.01
кандидат физико-математических наук

Н.А.Долотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В современной науке о полимерах важным направлением является исследование высокофункциональных (то есть с большим числом реакционных групп) макромолекул сложной архитектуры. К таким полимерам относятся высокомолекулярные соединения со значительным количеством концевых групп - звезды, щетки, сверхразветвленные полимеры и др. Именно концевые функциональные группы обладают большей свободой локализации и более доступны для модификации при изменении окружающей среды. Корректный учет взаимодействий функциональных групп друг с другом и окружением, а также влияние этих взаимодействий на структуру и подвижность изучаемых систем является до сих пор нерешенной проблемой физики и химии высокомолекулярных соединений. Детальный экспериментальный анализ и построение аналитической теории для описания структуры и подвижности таких соединений затруднено из-за сложности строения их молекул.

В сверхразветвленных полимерах из-за их древообразной архитектуры (топологии) доля концевых групп может достигать 50%. Степень их ионизации в водных растворах зависит от pH, в результате чего сверхразветвленные полимеры при определенных условиях могут образовывать интерполиэлектrolитные комплексы с противоположно заряженными молекулами. Это позволяет использовать сверхразветвленные полимеры в качестве молекулярных наноконтейнеров для доставки лекарств и генов в клетки организма, а также в качестве добавок в пищевой и полиграфической промышленности.

При продолжающемся расширении практического применения сверхразветвленных полимеров понимание фундаментальных основ

поведения в растворах не только их комплексов с низко- и высокомолекулярными соединениями, но и самих сверхразветвленных полимеров, является важной научной задачей. Компьютерное моделирование позволяет наиболее эффективно проводить теоретическое исследование указанных сложных полимерных систем.

До сих пор остается открытым целый ряд вопросов, касающихся изучения структуры и подвижности сверхразветвленных полиэлектролитов в растворах до и после комплексообразования с линейными полиэлектролитами методами компьютерного моделирования даже с использованием крупнозернистых моделей (или моделей обобщенных атомов, когда каждой «бусинке» модели соответствует группа атомов реальной молекулы). Нет ответа на вопрос, когда необходим явный учет противоионов в таких системах, а когда возможно применение приближения Дебая-Хюккеля для описания электростатических взаимодействий, существенно увеличивающего масштабы исследуемых времен. Важный для биологических систем эффект инверсии заряда, хорошо исследованный для непроницаемых коллоидных частиц, не изучался для проницаемых макроионов, которыми являются сверхразветвленные полимеры. Открытым остается и вопрос влияния топологии нерегулярных сверхразветвленных полиэлектролитов на их поведение в комплексах с линейными полиэлектролитами. Исследование комплексов сверхразветвленных и линейных полиэлектролитов является важным шагом в анализе возможности использования сверхразветвленных полимеров в качестве молекул, действие которых может контролироваться изменением внешней среды.

Таким образом, теоретическое исследование интерполиэлектролитных комплексов, образованных сверхразветвленными и линейными полиэлектролитами, методами компьютерного моделирования является **актуальным** как для создания высокофункциональных полимерных систем, так и для дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах нового поколения.

Данная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИВС РАН по темам «Экспериментальное и теоретическое исследование супрамолекулярных полимерных систем» (2005-2007гг.) и «Структура и динамика наноразмерных полимерных систем. Эксперимент, теория и компьютерное моделирование» (2008-2010гг.) и была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Санкт-Петербурга, Греческого Секретариата исследований и технологий, Академии Финляндии, фонда INTAS (International Association for the promotion of co-operation with scientists from the New Independent States of the former Soviet Union) и фонда NWO (Netherlands Organization for Scientific Research).

Целью работы являлось изучение влияния меж- и внутримолекулярных взаимодействий на структуру и подвижность высокофункциональных сверхразветвленных полиэлектролитов различной топологии и их комплексов с линейными полиэлектролитами методами компьютерного моделирования с использованием броуновской и молекулярной динамики.

Для достижения указанной цели в диссертационной работе решаются следующие **задачи**:

1. Установление структуры и анализ подвижности на разных масштабных уровнях нейтральных и заряженных регулярных (дендримеров) и нерегулярных сверхразветвленных полиэлектролитов различной молекулярной массы, а также их комплексов с линейными полиэлектролитами в разбавленных растворах при учете объемных, гидродинамических и электростатических взаимодействий.
2. Исследование явления инверсии заряда при формировании комплексов сверхразветвленных и линейных полиэлектролитов, а также его связи со структурными и динамическими характеристиками интерполиэлектролитных комплексов.
3. Анализ влияния связывания противоионов на структуру и подвижность заряженных дендримеров и их комплексов с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами в зависимости от величины электростатических взаимодействий.
4. Установление влияния топологии нерегулярных сверхразветвленных полиэлектролитов на их структурные и динамические характеристики в комплексах с линейными полиэлектролитами.

Научная новизна работы. Методами компьютерного моделирования изучены основные закономерности изменения структуры и подвижности сверхразветвленных полиэлектролитов и их комплексов с линейными полиэлектролитами в разбавленных растворах, обусловленные меж- и внутримолекулярными взаимодействиями и заключающиеся в следующем.

1. Установлено конкурирующее влияние отталкивания одноименно заряженных концевых групп дендримера, с одной стороны, и его экранировки благодаря связыванию противоионов дендримера при

увеличении электростатических взаимодействий, с другой, на структуру и подвижность дендримеров в разбавленных растворах.

2. Установлена возможность управления локализацией связанного дендримером короткого линейного полиэлектролита с помощью изменения величины зарядов противоионов.

3. Установлена инверсия заряда сверхразветвленного полиэлектролита в комплексе с длинным линейным полиэлектролитом и определена её энергетическая природа. Обнаружена корреляция между появлением в указанных комплексах несвязанного сверхразветвленным полимером «хвоста» линейного полиэлектролита и резким исчезновением мутности в экспериментах по турбидиметрическому титрованию таких систем при изменении степени нестехиометричности.

4. Предложена классификация многообразия топологических структур нерегулярных сверхразветвленных полимеров по предпочтительности ветвления молекулы по отношению к ядру, которая позволяет определить тип топологии, при которой свойства нерегулярных сверхразветвленных полимеров близки к свойствам регулярных дендримеров.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Компьютерное моделирование, основанное на применении модели обобщенных атомов, является эффективным методом предсказания структуры и подвижности сверхразветвленных полиэлектролитов и их комплексов с линейными полиэлектролитами в разбавленных растворах.

2. Ионизация концевых групп дендримера и изменение ионной силы раствора приводит к существенной перестройке его внутренней структуры, но не вызывает значительных изменений размера дендримера. Дендример с короткими жесткими связями между узлами

ветвления в растворе может быть представлен в виде квазисферического макроиона.

3. Связывание противоионов заряженными дендримерами в разбавленных растворах может приводить к немонотонным зависимостям структурных и динамических характеристик дендримеров от величины электростатических взаимодействий. При использовании крупнозернистой модели дендримера существуют границы применимости приближения Дебая-Хюккеля для описания электростатических взаимодействий в системе.

4. Связывание длинного линейного полиэлектролита сверхразветвленным полиэлектролитом приводит к инверсии заряда последнего и характеризуется немонотонной зависимостью доли связанного линейного полимера от его полной длины в комплексе, что коррелирует с резким исчезновением мутности в экспериментах по турбидиметрическому титрованию исследуемых интерполиэлектролитных комплексов при изменении степени нестехиометричности.

5. Величина заряда противоионов влияет на локализацию короткого полиэлектролита в комплексе с заряженным дендримером: в случае противоионов с единичным зарядом линейный полиэлектролит располагается ближе к ядру дендримера, а при увеличении заряда противоионов преимущественного расположения линейного полиэлектролита не наблюдается. Увеличение заряда противоионов приводит к замедлению локальной ориентационной подвижности функциональных концевых групп сверхразветвленных полиэлектролитов.

6. Связывание длинного линейного полиэлектролита двумя одинаковыми молекулами сверхразветвленного полиэлектролита

может приводить к инверсии заряда последних. При этом максимальная степень инверсии заряда в таких комплексах близка к максимальной степени инверсии заряда в комплексах, образованных только одной молекулой свехразветвленного полиэлектролита. Появлению «хвоста» линейного полиэлектролита при достижении максимальной степени связывания предшествует образование линкера между разветвленными макроионами.

7. Электронейтральные интерполиэлектrolитные комплексы на основе свехразветвленных и линейных полиэлектролитов остаются стабильными под воздействием сдвигового потока вплоть до критического значения его градиента скорости, при котором происходит разрушение комплексов и который зависит от величины заряда свехразветвленного полимера и не зависит от его топологической структуры.

8. Свойства нерегулярных свехразветвленных полимеров с преимущественным ветвлением вблизи ядра близки к свойствам регулярных дендримеров и не зависят от того, насколько заряд линейного полиэлектролита превышает заряд свехразветвленного полиэлектролита в комплексе. Форма и размеры нерегулярных свехразветвленных полимеров с преимущественным ветвлением на периферии зависят от степени связывания линейного полиэлектролита.

Достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов основана на использовании апробированных ранее моделей и методов, обобщенных для рассмотренных в работе систем. Основные выводы проведенного компьютерного моделирования находятся в хорошем качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными и данными, полученными с помощью

компьютерного моделирования в работах других авторов, применяющих иные модели.

Практическая значимость работы. Обнаруженные закономерности изменения структуры и подвижности сверхразветвленных полиэлектролитов и их комплексов открывают широкие возможности для направленного регулирования свойств этих полимеров, перспективных для применения в медицине, биологии и других областях промышленности.

Личный вклад автора состоял в постановке задач и выборе методов исследования, непосредственного выполнения всех основных расчетов, анализе результатов, их обобщении и сравнении с известными экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, симпозиумах, представлялись на семинарах в ведущих европейских научных центрах. Среди них важнейшими являются следующие: 4-й, 5-й и 6-й международный симпозиум «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 2002, 2005, 2008); Международный семинар SUPERNET (Страсбург, Франция, 2002); Международная конференция SUPERNET «Multiscale Phenomena in Material Structure Formation» (Словения, Блед, 2004); Европейский полимерный конгресс (Москва, 2005); 22-ой симпозиум по реологии (Валдай, 2006); 4-ая и 5-ая Всероссийская Каргинская конференция, (Москва, 2007, 2010); Европейский полимерный конгресс (Портоторж, Словения, 2007); 4-ый Международный семинар «Nanosciences & Nanotechnologies» (Салоники, Греция, 2007); 6-ая Всегреческая научная конференция по химической инженерии (Афины, Греция, 2007), международная конференция «Hyperbranched polymers as novel

materials for nanoscale applications: insight from experiment, theory and simulations» (Крит, Греция, 2008), международный семинар «Theoretical Assessment and Prediction of the Biological and Environmental Effects of Nanomaterials», International Dendrimer Simposium-2009 (Стокгольм, Швеция), International Training school «Computer Simulation Methods for Dendrimers» (Эйндховен, Нидерланды, 2010), Международный семинар «Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments» (Москва, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликована глава в книге, 19 статей, а также тезисы 30 докладов на конференциях.

Структура. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (349 наименований) и приложения. Работа изложена на 315 страницах машинописного текста, включая 117 рисунков и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель, основные положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость.

ГЛАВА 1 содержит обзор литературы по теме диссертации. В **первом разделе** представлены общие сведения о сверхразветвленных полимерах (СРП). Описаны методы синтеза, свидетельствующие о возможности получения СРП различной топологии, основные свойства регулярных СРП (дендримеров) и нерегулярных СРП (НСРП). Обсуждаются главные преимущества дендримеров (их симметричная топология, древообразная структура, контролируемая монодисперсность) и основанное на них применение в прикладных задачах. Во **втором разделе** представлен обзор теоретических и

экспериментальных методов исследования и полученных основных результатов по изучению структурных и динамических характеристик отдельных СРП в разбавленных растворах. Отмечается практическое отсутствие теоретического исследования заряженных СРП. В **третьем** разделе обосновывается необходимость исследования свойств интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), образованных сверхразветвленными и линейными полиэлектролитами (ЛПЭ). Особое внимание уделяется описанию явления инверсии заряда в ИПЭК, одним из компонентов которого является ЛПЭ, и важности этого эффекта в нестехиометричных комплексах, образованных проницаемыми СРП. В таких ИПЭК явление инверсии заряда заключается в том, что доля связанного ЛПЭ превышает количество, необходимое для электронейтрализации второго компонента комплекса. В заключении (**четвертый раздел**) обобщены актуальные вопросы изучения СРП и ИПЭК на их основе. Это обобщение является обоснованием поставленной задачи, конкретных целей исследования диссертационной работы и выбора компьютерного моделирования как наиболее эффективного метода теоретического изучения структуры и подвижности СРП и сформированных ими комплексов с ЛПЭ.

ГЛАВА 2 посвящена изучению свойств нейтральных и заряженных дендримеров в разбавленных растворах. В данной части работы проводится апробация используемых моделей и методов моделирования.

В **первом разделе** описывается используемая в основной части диссертационной работы (при моделировании методом броуновской динамики) обобщенная модель СРП. На Рис.1 схематично изображена свободно-сочлененная модель, состоящая

из «бусинок» с коэффициентом трения ζ , соединенных жесткими связями («палочками») длиной l , для дендримера поколения $g = 2$.

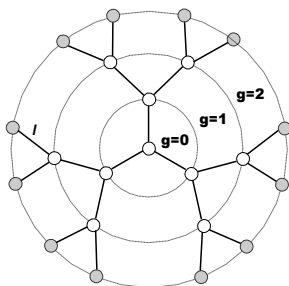


Рис.1. Свободно-сочлененная модель дендримера с жесткими связями, состоящего из «палочек» и «бусинок». Показан дендример поколения $g=2$ с трехфункциональным ядром и трехфункциональными узлами ветвления. Заряженные концевые группы изображены серым цветом.

В работе исследуются СРП с трехфункциональным ядром и трехфункциональными узлами ветвления. Генерации СРП нумеруются, начиная с нулевой, которая для всех рассмотренных СРП состоит из четырех «бусинок», включая ядро. Общее число «бусинок» N в дендримере поколения g может быть определено как

$$N = 3(2^{g+1} - 1) + 1.$$

При моделировании движения мономеров методом броуновской динамики (БД) используется конечно-разностная численная схема, основанная на уравнении Ермак – McCampon.

Объемные взаимодействия в системе задаются модифицированным потенциалом Леннарда-Джонса U_{LJ} , в который введен безразмерный фактор β_{LJ} , регулирующий силу Ван-дер-Ваальсова притяжения, то есть качество растворителя:

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \beta_{LJ} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где r - расстояние между двумя выбранными мономерными звеньями, не связанными химическими связями. Если специально не указано, то в работе рассматривается атермический растворитель, которому при выбранных значениях параметра потенциала $U_{LJ}(r)$ ($\varepsilon_{LJ} = 0.3k_B T$, k_B - постоянная Больцмана, T - температура; $\sigma = 0.8l$ - диаметр Леннард-Джонсовской «бусинки») будет соответствовать $\beta_{LJ} = 0$.

В работе рассмотрены СРП, у которых заряжены только концевые группы. Такая ситуация реализуется, например, в водных растворах дендримеров ПАМАМ (полиамидоамин) и других при нейтральных значениях рН. Электростатические взаимодействия мономерных звеньев с единичным зарядом задаются потенциалом Дебая-Хюккеля U_C с радиусом экранировки Дебая r_D :

$$\frac{U_C}{k_B T} = \lambda_B \frac{\exp(-r/r_D)}{r},$$

где $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s k_B T}$ - бьеррумовская длина, характеризующая силу электростатических взаимодействий в среде с диэлектрической постоянной ε_s . Здесь ε_0 - диэлектрическая постоянная, e - элементарный заряд. Значение λ_B в воде при комнатной температуре близко к длине сегмента обычного гибкоцепного полимера. Поэтому без потери общности в основной части работы, где не проводится изучение влияния величины электростатических взаимодействий, полагается $\lambda_B = l$.

Гидродинамические взаимодействия, описывающие взаимодействия через растворитель, вводятся в системе с помощью тензора Rotne-Prager-Yamakawa.

В работе при описании результатов, полученных методом БД, используются безразмерные величины, выраженные в единицах длины l , энергии $k_B T$, коэффициента терния ζ , времени $\zeta l^2 / k_B T$, заряда e .

Во **втором разделе** приведены результаты исследования влияния качества растворителя и электростатических взаимодействий на размеры и структуру дендримеров, полученные на основе моделирования методом БД. Изучены дендримеры поколений $g = 0 \div 6$ в разбавленных растворах. Получено, что размеры дендримера (квадрат радиуса инерции R_g^2) уменьшаются при ухудшении качества растворителя, но слабо меняются при изменении величины электростатических взаимодействий. В то же время, внутренняя структура оказалась достаточно чувствительной к изменениям величины электростатических взаимодействий. Такой вывод делается на основе рассчитанных радиальных функций плотности мономеров

$\rho(r)$, $(\rho(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{V(r)})$, где $\langle n(r) \rangle$ - среднее число мономерных звеньев

в слое объема $V(r)$, интегральных функций распределения массы и заряда, структурного фактора в зависимости от величины электростатических взаимодействий, радиуса экранировки электростатических взаимодействий r_D и качества растворителя, регулируемого силой Ван-дер-Ваальсова притяжения между частицами в системе (параметр β_{LJ}). Обнаружено, что функция распределения концевых групп нейтрального дендримера $\rho_i(r)$ имеет достаточно

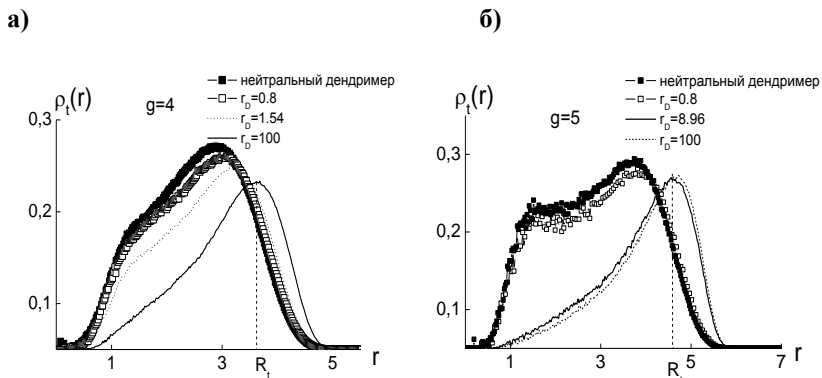


Рис. 2. Радиальная функция распределения концевых групп $\rho_t(r)$ нейтральных и заряженных дендримеров поколения $g = 4$ (а) и $g = 5$ (б). R_t характеризует положение максимума в распределении концевых групп при наибольшем рассмотренном значении радиуса Дебая.

широкий максимум, то есть эти группы распределены по всему объему молекулы. Данный результат подтверждает справедливость представления дендримера в виде сферической частицы с более плотным ядром, в отличие от предсказаний теории, развитой de Gennes. Наши результаты подтверждаются имеющимися экспериментальными данными и данными компьютерного моделирования методом Монте-Карло. В случае дендримера с заряженными концевыми мономерными звеньями максимум в распределении концевых групп сдвигается к периферии при увеличении радиуса экранировки r_D (Рис.2).

В диссертационной работе показано, что для аналитического описания набухания и коллапса как нейтральных, так и заряженных дендримеров с помощью теории среднего поля Флори, необходимо учитывать в выражении для свободной энергии вклад от

электростатических и объемных многочастичных взаимодействий, а также возможного негауссового растяжения отдельных ветвей, когда распределение их концов становится отличным от гауссового (подробно соответствующий вывод выражения для свободной энергии приведен в **Приложении 1** диссертации).

Наряду со структурными характеристиками моделирование методом БД позволяет исследовать подвижность нейтральных и заряженных дендримеров. В **третьем разделе ГЛАВЫ 2** рассмотрены динамические свойства дендримеров генераций $g = 0 \div 5$ в разбавленных растворах на разных масштабных уровнях и изучено влияние объемных, гидродинамических и электростатических взаимодействий. Проведено сравнение с предсказаниями аналитических теорий, использующих модели Рауза и Зимма, которые не учитывают объемные взаимодействия в системе. Показано, что только трансляционная диффузия дендримера как целого может быть описана с помощью теории Зимма, в которой учитываются предусредненные гидродинамические взаимодействия. Получено, что при описании трансляционной диффузии дендример генерации $g = 1 \div 4$ с короткими жесткими связями между узлами ветвления может быть представлен в виде непроницаемой жесткой сферы с гидродинамическим радиусом R_h . Однако зависимость R_h от номера генерации дендримера g оказалась немного слабее теоретической, полученной при использовании модели Зимма. Зависимость коэффициента трансляционной диффузии D дендримера от молекулярной массы при учете гидродинамических взаимодействий является степенной ($D \sim N^{-\alpha_0}$, где $\alpha_0 = 0.35$, Рис.3). Rietveldt и

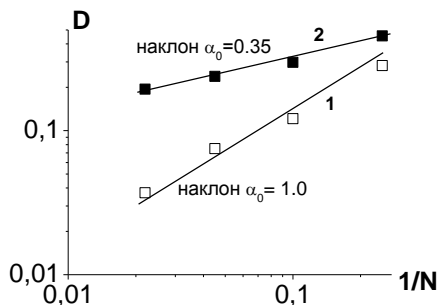


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии D для протекаемой (без учета гидродинамических взаимодействий), (1), и непротекаемой модели (с учетом гидродинамических взаимодействий), (2) нейтрального дендримера от обратной молекулярной массы $1/N$.

Bedeaux для разбавленного раствора полипропиленаминного дендримера до генерации $g=5$ включительно с помощью ЯМР-спектроскопии получили $\alpha_0 = 0.36$ при температуре $T = 40^\circ C$, $\alpha_0 = 0.38$ при температуре $T = 25^\circ C$ и $\alpha_0 = 0.32$ при температуре $T = 5^\circ C$. Vaile с сопр. для разбавленного раствора того же дендримера при $T = 25^\circ C$ получили $\alpha_0 = 0.40$. Таким образом, рассчитанное нами значение α_0 совпадает с имеющимися экспериментальными данными для полипропиленаминных дендримеров в разбавленных растворах.

Показано, что объемные взаимодействия существенно влияют на динамику флуктуаций размеров дендримера, поэтому получено сильное отличие результатов компьютерного моделирования и теоретических предсказаний для модели дендримера без объемных взаимодействий. Характерные времена флуктуаций размеров дендримера, которые могут быть определены с помощью

динамического светорассеяния, оказались слабо чувствительными к наличию гидродинамических и электростатических взаимодействий, а поведение дендримера близко к поведению эластичной сферы в вязкой среде. Ионизация концевых групп наиболее заметно проявляется в изменении их локальной ориентационной подвижности.

Для описания локальной подвижности дендримеров были рассчитаны корреляционные функции $P_1(t)$, характеризующие изменение со временем угла поворота мономерных звеньев:

$$P_1(t) = \langle \vec{b}_i(0) \cdot \vec{b}_i(t) \rangle,$$

где $\vec{b}_i(t)$ - единичный вектор для выделенной i -й связи в момент времени t . В релаксации $P_1(t)$ проявляются все три типа основных релаксационных процессов, указанных выше. Этот вывод был установлен с помощью сравнения с развитой аналитической теорией Готлиба с сотр. Наиболее быстрая релаксация $P_1(t)$ наблюдается для концевых групп, что подтверждается известными результатами экспериментов по ЯМР релаксации и результатами моделирования методом молекулярной динамики (МД).

В **четвертом разделе** с помощью моделирования методом МД исследованы заряженные дендримеры генерации $g = 3 \div 4$ в явном неполярном растворителе, т.е. с учетом его дискретной природы, и с явным учетом противоионов. В результате было установлено влияние связывания противоионов на структурные и динамические характеристики дендримеров в разбавленных растворах и определена область применения приближения Дебая-Хюккеля для описания электростатических взаимодействий.

Бьеррумская длина λ_B , определяющая в выбранной модели величину электростатических взаимодействий в системе, варьировалась в широких пределах от 0.2 до 8, т.е. от значений, много меньших длины мономерного звена до значений, намного ее превышающих. Заметим, что при значениях λ_B порядка длины мономерного звена ($\lambda_B = 1$) энергия электростатических взаимодействий на расстоянии длины мономера равна энергии его теплового движения.

При увеличении λ_B наблюдается монотонное увеличение степени связывания дендримером собственных противоионов. Это приводит к немонотонному изменению размеров самого дендримера: при малых значениях λ_B размер дендримера увеличивается по сравнению с нейтральным дендримером, при больших значениях λ_B наблюдается его уменьшение до размеров нейтрального. Возникновение немонотонной зависимости объясняется совокупностью двух противоположных эффектов: наличием отталкивающих электростатических взаимодействий, увеличивающихся с ростом λ_B , и их экранировкой, увеличивающейся с ростом степени связывания противоионов. Максимальный размер дендримера наблюдается, когда значение λ_B становится сравнимым с диаметром «бусинки» σ , то есть при $\lambda_B \sim \sigma \sim l$. Таким образом, приближение Дебая-Хюккеля, когда связывание противоионов не приводит к качественному изменению исследуемых характеристик, может быть использовано только при $\lambda_B \leq l$.

Немонотонное изменение размеров дендримера при увеличении электростатических взаимодействий проявляется и в таких

динамических характеристиках дендримера, как вращательная диффузия дендримера как целого, флуктуация положения центра масс дендримера относительно ядра, характеризующая внутреннюю подвижность дендримера, Рис.4, и локальная ориентационная подвижность внутренних связей дендримера, расположенных ближе к его ядру.

Монотонное увеличение степени связывания противоионов, наоборот, оказывает определяющее влияние на монотонное замедление с ростом силы электростатических взаимодействий локальной ориентационной подвижности концевых групп дендримера, которое объясняется увеличением степени связывания противоионов, замедляющих движение концевых групп.

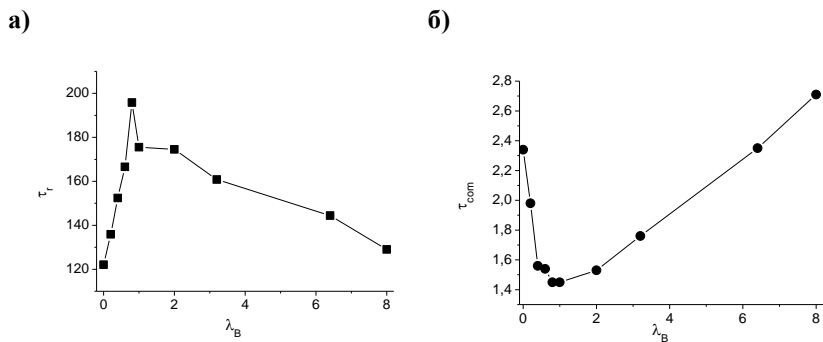


Рис. 4. а) Характерное время релаксации τ_r вращательной диффузии дендримера как целого. б) Характерное время релаксации τ_{com} вектора, соединяющего ядро дендримера и его центр масс, как функции бьеррумовской длины λ_B . Времена τ_r и τ_{com} выражены в единицах характерного времени системы $\tau_0 = l(m/\varepsilon_{LJ})^{1/2}$, где m - молекулярная масса отдельного мономера, $\varepsilon_{LJ} = 0.3k_B T$.

При связывании дендримером всех противоионов его свойства оказываются близкими к свойствам отдельного нейтрального дендримера, что соответствует полной экранировке электростатических взаимодействий в системе.

Таким образом, показано, что явный учет противоионов имеет значение при исследовании структурных свойств разбавленных растворов дендримеров при значении λ_B , превышающем длину связи дендримера.

В **Главе 3** исследованы полиэлектролитные комплексы, образованные заряженным дендримером поколений $g = 3 \div 4$ и противоположно заряженным линейным полиэлектролитом, заряд которого меньше, равен или превышает заряд дендримера.

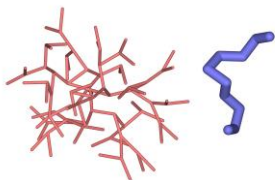
В **первом разделе** с помощью моделирования методом МД исследовано влияние величины заряда противоионов на структуру ИПЭК, образованных заряженным дендримером поколения $g = 4$ и противоположно заряженным коротким ЛПЭ, чей заряд существенно меньше заряда дендримера. В выбранной модели $N_{ch}=10$. В рассматриваемой системе заряд дендримера не скомпенсирован полностью короткой адсорбированной цепью и поэтому при определенных значениях λ_B возможно сильное связывание противоионов дендримера.

В этом разделе изучена роль изменения величины электростатических взаимодействий и значений зарядов отдельных мономерных звеньев в рассматриваемых ИПЭК. С этой целью исследованы комплексы как с единичными, так и с удвоенными значениями зарядов мономерных звеньев ЛПЭ при различных значениях заряда противоионов. Однако заряд ЛПЭ всегда оставался

меньше заряда дендримера. В рассмотренных комплексах не только противоионы, но и молекулы растворителя учтены явным образом.

Получено, что после образования комплекса происходит компактизация как дендримера, так и связанной им линейной цепи, с проникновением ЛПЭ внутрь дендримера, Рис.5. Благодаря явному учету молекул растворителя в системе удалось количественно рассчитать дегидратацию цепи, то есть уменьшение количества молекул растворителя внутри комплекса после его образования. Степень дегидратации увеличивается с ростом величины электростатических взаимодействий. Таким образом, заряженные дендримеры демонстрируют способность к компактизации и защиты от растворителя молекулы-гостя, что является важным при оценке использования дендримеров в качестве наноконтейнеров для доставки лекарств и генов.

а)



б)

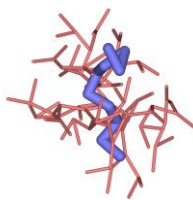


Рис.5. Типичные мгновенные конфигурации рассмотренных ИПЭК, образованных дендримером генерации $g=4$ с заряженными концевыми группами и противоположно заряженным ЛПЭ длиной $N_{ch} = 10$ до (а) и после (б) образования комплекса. Для простоты на рисунках не показаны противоионы и молекулы растворителя.

Показано влияние противоионов и величины их заряда на структуру исследованных полиэлектролитных комплексов, которое увеличивается с ростом величины электростатических взаимодействий.

В случае противоионов с единичным зарядом показано, что ЛПЭ выгодно располагаться ближе к ядру дендримера, а противоионам дендримера - ближе к периферии при всех рассмотренных значениях λ_B (см. в качестве примера Рис.6, $\lambda_B = 1$).

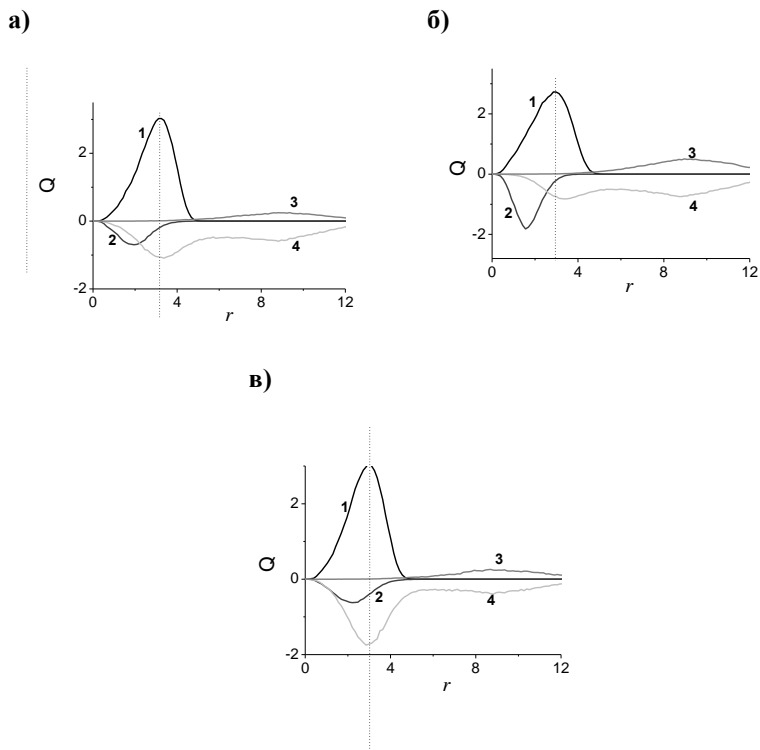


Рис.6. Распределение заряда внутри отдельных частей комплекса при значении бьеррумовской длины $\lambda_B = 1$ для систем DCI-111 (все заряды единичны) (а), DCI-121 (заряды мономерных звеньев ЛПЭ удвоены, остальные заряды – единичные) (б), DCI-112 (заряды всех противоионов удвоены, остальные заряды – единичные) (в). Показаны зависимости для заряженных групп дендримера (1), ЛПЭ (2), противоионов ЛПЭ (3) и противоионов дендримера (4). Вертикальной пунктирной линией показано положение максимума в распределении заряженных групп дендримера.

Для системы же с противоionsами с удвоенным зарядом такое различие в распределении противоionsов и ЛПЭ становится малым при $\lambda_B = 1$ (см. Рис.6); при больших значениях λ_B различие исчезает совсем, то есть мономерные звенья ЛПЭ распределены по всему объему дендримера, а не только вблизи его ядра, Рис.6.

Во **втором разделе** исследуются структурные характеристики комплексов, образованных достаточно длинными ЛПЭ, заряд которых равен или превышает заряд дендримеров. В **третьем разделе** изучаются их динамические характеристики. В обоих разделах моделирование проводилось методом БД, когда электростатические взаимодействия описывались в приближении Дебая-Хюккеля, без явного учета противоionsов, поскольку образование электростатических контактов между дендримером и соединенными в цепь зарядами ЛПЭ энтропийно выгоднее по отношению к возможному связыванию «облака» противоionsов дендримера. Во **втором разделе** показано, что в комплексах, образованных ЛПЭ, чей заряд превышает заряд дендримера, число мономеров цепи, связанных дендримером, больше, чем число, необходимое для его электронейтрализации, т. е. наблюдается эффект инверсии заряда дендримера. Данный результат не зависит от выбора критерия связывания мономерного звена ЛПЭ дендримером. Были использованы два критерия связывания – «сферический» и «локальный».

В «сферическом» критерии, мономерное звено ЛПЭ считается связанным дендримером, если оно находится внутри сферы определенного радиуса $R_D + l$ от центра масс дендримера. В «локальном» критерии мы считаем мономерное звено цепи связанным дендримером, если рядом с ним на расстоянии меньше некоторого

значения $r_c = l + \sigma = 1.8$ находится хотя бы одно мономерное звено дендримера.

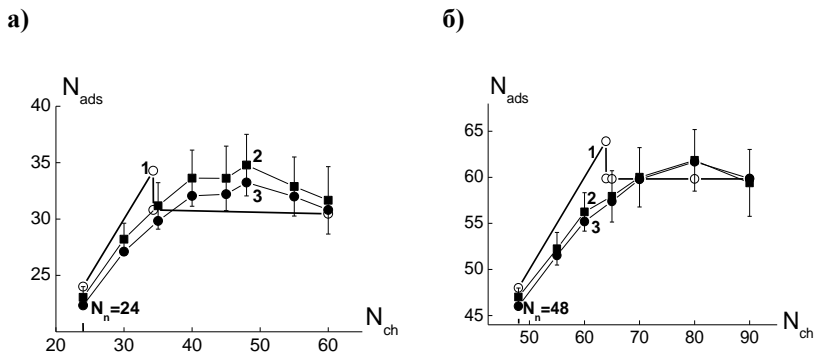


Рис. 7. Зависимость числа N_{ads} связанных дендримером мономерных звеньев ЛПЭ от длины ЛПЭ N_{ch} в комплексе с дендримерами генерации $g = 3$ (а) и $g = 4$ (б).

$N_{ch} = N_n$ соответствует количеству концевых групп дендримера и равно длине цепи, которая необходима для нейтрализации дендримера. 1 – результаты корреляционной теории Nguen и Shklovskii для твердой сферы с эффективным радиусом, соответствующему размеру дендримера, 2 – результаты броуновской динамики (БД), “сферический” критерий связывания, 3 – результаты БД, “локальный” критерий связывания.

Наблюдается немонотонная зависимость количества N_{ads} связанных дендримером мономерных звеньев ЛПЭ от его длины N_{ch} ,

Рис.7, качественно согласующаяся с теоретическими предсказаниями Nguen и Shklovskii в рамках корреляционной теории для комплекса ЛПЭ с противоположно заряженной сферической непроницаемой коллоидной частицей. Обнаруженный эффект инверсии заряда дендримера при образовании ИПЭК с противоположно заряженным ЛПЭ связан с корреляционными взаимодействиями «избытков» зарядов части ЛПЭ, связанного дендримером. Корреляционная теория

Nguyen и Shklovskii для гибкой модели цепи предсказывает следующее изменение структуры комплекса при увеличении длины цепи N_{ch} , начиная с $N_{ch} = N_n$, которая необходима для электронейтрализации сферического макроиона. При $N_{ch} \geq N_n$ линейная цепь полностью адсорбируется на сфере до тех пор, пока длина цепи не достигнет критического значения N_c . При $N_{ch} = N_c$ наблюдается фазовый переход первого рода, при этом число мономеров ЛПЭ, адсорбированных на сфере, резко уменьшается и остается постоянным при дальнейшем увеличении длины ЛПЭ. Фазовый переход соответствует переходу ЛПЭ из свернутой конфигурации к свернутой конфигурации с вытянутым несвязанным «хвостом».

Установленная в работе немонотонность зависимости $N_{ads}(N_{ch})$, Рис.7, обнаруживается и в зависимостях от длины ЛПЭ квадрата радиуса инерции, радиальной функции распределения плотности мономеров комплекса, распределения массы и заряда внутри комплекса.

Корреляционная теория предсказывает, что при наличии эффекта инверсии заряда сферического макроиона есть дополнительный вклад в свободную энергию, связанный с регулярным расположением заряда ЛПЭ на поверхности сферы. Соответствующий вклад в свободную энергию пропорционален величине $N_{ads} \ln(N_{ads}/R_D)$. В работе показана справедливость данного выражения и для проницаемых коллоидных частиц, которыми являются заряженные дендримеры: изменение «корреляционной» энергии при изменении соотношения зарядов компонентов комплекса вносит вклад в изменение электростатической энергии притяжения

ΔE_{attr} . Расчет ΔE_{attr} как функции $N_{ads} \ln(N_{ads}/R_D)$, Рис.8, позволил установить линейный характер указанной зависимости. Таким образом, инверсия заряда дендримера имеет энергетическую природу, а соответствующий «корреляционный» вклад в свободную энергию описывается теми же формулами, что и для непроницаемого сферического макроиона в теории Nguen и Shklovskii.

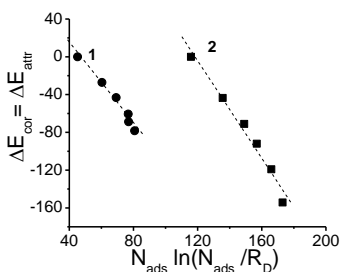


Рис.8 Зависимость электростатической энергии E_{electr} , нормированной на общее число мономеров в комплексе $N + N_{ch}$ для комплексов, образованных дендримером генерации $g=3$ (1) и $g=4$ (2) от $N_{ads} \ln(N_{ads}/R_D)$, где N_{ads} - количество связанных дендримером мономеров ЛПЭ, $R_D = \sqrt{\frac{5}{3} R_g^2}$, R_g^2 - средний квадрат радиуса инерции дендримера.

Как и для непроницаемого сферического макроиона, в рассмотренных ИПЭК максимум связывания ЛПЭ дендримером наблюдается при некотором критическом значении длины ЛПЭ N_{ch}^c . При дальнейшем увеличении длины ЛПЭ в комплексе, конформация линейной цепи с одним длинным хвостом энергетически более выгодна, чем конформация с двумя короткими хвостами, которая реализуется крайне редко. Таким образом, в конформации ЛПЭ при изменении его длины наблюдаются признаки фазового перехода

первого рода в точке $N_{ch} = N_{ch}^c$ - от полностью свернутой (связанной) конфигурации к свернутой конфигурации с вытянутым «хвостом». Во-первых, при $N_{ch} = N_{ch}^c$ наблюдается значительное увеличение флуктуаций размеров цепи. Во-вторых, о наличии фазового перехода свидетельствует функция распределения $f_{tails}(N_{tails})$ по количеству мономерных звеньев ЛПЭ N_{tails} , относящихся к «хвостам» ЛПЭ в комплексе, Рис.9.

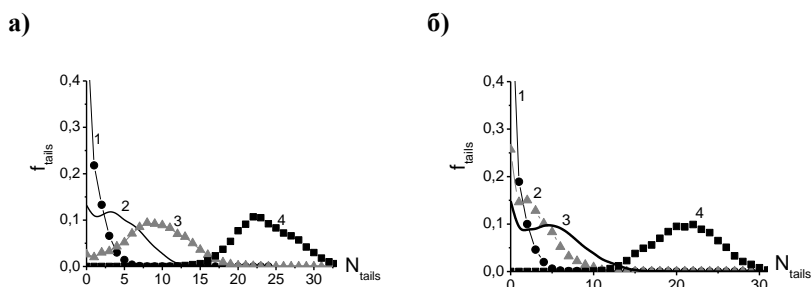


Рис.9. Функция распределения $f_{tails}(N_{tails})$ «хвостов» с длиной N_{tails} ЛПЭ в комплексе, образованном дендримером генерации $g = 3$ (а), где $N_{ch} = 24$ (1), $N_{ch} = 40$ (2), $N_{ch} = 48$ (3), $N_{ch} = 60$ (4) и в комплексе, образованном дендримером генерации $g = 4$ (б), где $N_{ch} = 48$ (1), $N_{ch} = 65$ (2), $N_{ch} = 75$ (3), $N_{ch} = 90$ (4).

В случае коротких цепей, функция $f_{tails}(N_{tails})$ имеет максимум в нуле, что соответствует полному связыванию ЛПЭ дендримером и энергетической «невыгодности» появления несвязанных «хвостов» в ИПЭК. Затем, при увеличении длины ЛПЭ и приближении его длины к критическому значению N_{ch}^c происходит появление второго максимума, соответствующего ненулевой длине «хвостов» (кривые №2

на Рис.9). При дальнейшем ИПЭК. Затем, при увеличении длины ЛПЭ и приближении его длины к критическому значению N_{ch}^c , увеличении длины ЛПЭ, первый максимум в нуле исчезает, что говорит о выгодности возникновения «хвоста» ЛПЭ на дендримере (кривые №4 на Рис.9).

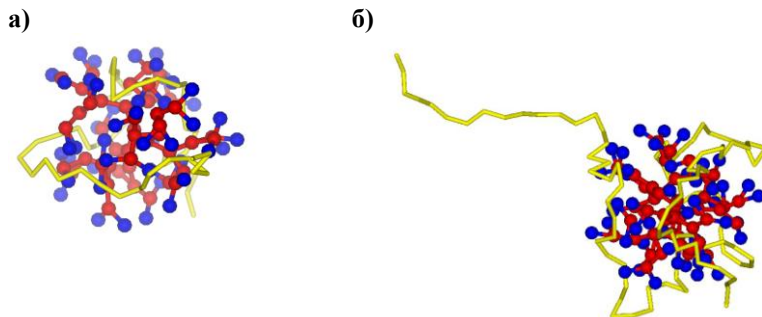


Рис.10. Мгновенные конфигурации комплекса, образованного дендримером генерации $g = 4$ и ЛПЭ с длиной а) $N_{ch} = 48$ (электронейтральный комплекс, «хвост» ЛПЭ не образуется), б) $N_{ch} = 90$ (отчетливо виден длинный «хвост» ЛПЭ).

На Рис.10 показаны типичные конформации комплекса, образованного ЛПЭ с длиной $N_{ch} = 48 < N_{ch}^c$, когда невыгодно образование «хвоста», и с достаточно большой длиной $N_{ch} = 90 > N_{ch}^c$, когда выгодно образование «хвоста».

В **третьем разделе** исследованы динамические свойства обсуждаемых комплексов. Изучена ориентационная подвижность отдельных связей дендримера, флуктуации размеров дендримера и вращательная подвижность дендримера после образования комплекса с ЛПЭ. Показано, что характерные времена указанных релаксационных процессов в заряженном дендримере не зависят от длины ЛПЭ в комплексе и близки к соответствующим значениям для отдельного

нейтрального дендримера. Изменение подвижности всего комплекса при изменении длины ЛПЭ определяется изменением подвижности ЛПЭ. Показано, что характерное время разрушения существующих электростатических контактов меньше времени, характеризующего флуктуации размеров дендримера.

В **четвертом разделе** исследуется стабильность ИПЭК, образованных дендримером и длинным ЛПЭ при увеличении концентрации соли в растворе, которое учитывалось в рамках приближения Дебая-Хюккеля путем уменьшения радиуса экранировки Дебая. Показано, что при увеличении концентрации соли сначала исчезают корреляционные эффекты, что приводит к исчезновению инверсии заряда в исследуемых ИПЭК, а затем происходит полное разрушение комплекса.

В **пятом разделе** исследуется структура комплекса при связывании длинного ЛПЭ двумя дендримерами генерации $g=3$ с заряженными концевыми группами. При этом заряд ЛПЭ варьировался; его минимальное значение было равно суммарному заряду двух дендримеров.

Степень инверсии одного дендримера в таких комплексах оказывается практически неизменной по сравнению с комплексами, образованными одним дендримером.

Показано, что при увеличении длины ЛПЭ в комплексе при достижении максимума связывания ЛПЭ сначала происходит образование «моста» между макроионами, и только затем начинается выброс «хвостов». Такое поведение качественно согласуется с результатами развитой корреляционной теории для системы, состоящей из двух одинаковых заряженных непроницаемых сферических макроионов и одного длинного противоположно

заряженного ЛПЭ, заряд которого превышает суммарный заряд макроионов. Наличие такой структуры комплексов при изменении длины ЛПЭ иллюстрируется и мгновенными конфигурациями системы, Рис. 12.

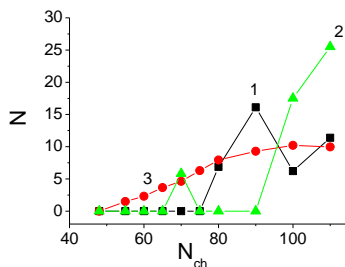


Рис. 11. Зависимость количества мономеров ЛПЭ в «хвостах» (1), «мостах» (2) и количество связанных звеньев ЛПЭ (3).

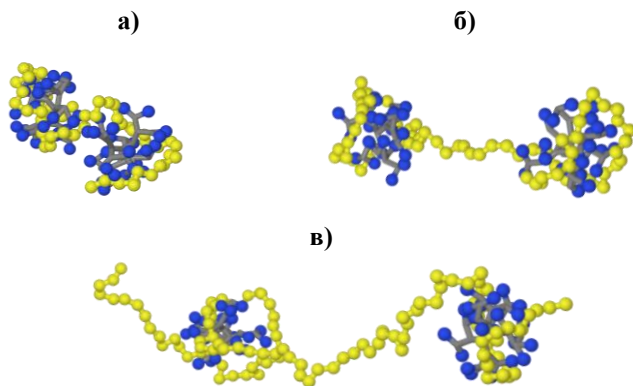


Рис. 12. Мгновенные конфигурации комплексов, образованных 2 дендримерами и ЛПЭ длиной $N_{ch} = 55$ (а), $N_{ch} = 70$ (б) и $N_{ch} = 110$ (в).

В **Главе 4** изучено влияние топологической структуры нерегулярных сверхразветвленных полиэлектролитов на их свойства до и после образования комплексов с ЛПЭ, чей заряд равен или превышает заряд СРП. В **первом разделе** описан используемый в работе способ классификации нерегулярных СРП при помощи двух топологических индексов - степени разветвленности DB и индекса Винера WI . DB определяется по формуле: $DB = \frac{2D}{2D+L}$, где D - количество узлов СРП, в которых есть ветвление, т.е. в нашем случае трехфункциональных узлов, из которых выходит три мономерных звена, L - количество узлов СРП, в которых нет ветвления, т.е. из них выходит только два мономера. В работе выбрано значение $DB = 0.5$, характерное для многих экспериментально изучаемых СРП. Фиксация DB при заданной молекулярной массе однозначно определяет количество ионизованных концевых групп, то есть полный заряд СРП. Индекс Винера определяется как полусумма наименьших расстояний по ветвям СРП между всеми его мономерами.

После генерации большого количества возможных структур СРП с заданными значениями молекулярной массы и степени разветвленности удалось определить два предельных типа топологической структуры СРП. СРП_{мин} - СРП с преимущественным ветвлением ближе к ядру, которые являются наиболее компактными молекулами с наименьшими значениями индекса WI . Другим предельным случаем является СРП_{макс} с ветвлением ближе к периферии. У таких СРП - наибольшие значения WI , Рис.13. Таким образом, молекулы с большим значением WI при фиксированной молекулярной массе и степени разветвленности DB обладают более «рыхлым» ядром.

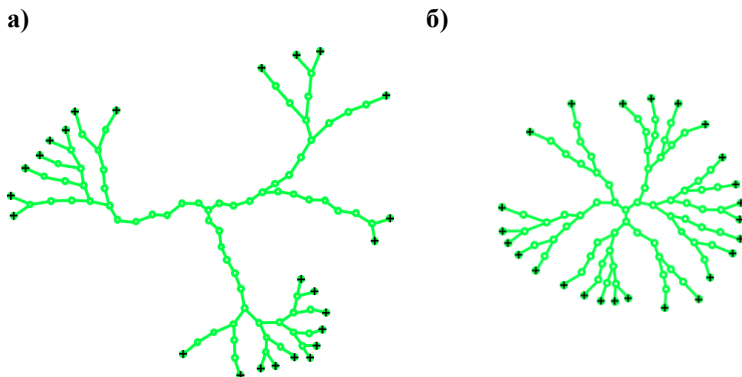


Рис.13. Рассматриваемые предельные конфигурации СРП со степенью разветвленности $DB=0.5$, молекулярная масса которых соответствует регулярному дендримеру генерации $g=4$. а) СРП_{макс} с максимальным рассмотренным индексом Винера $WI=37670$. (б) СРП_{мин} с минимальным рассмотренным индексом Винера $WI=60351$.

В этом же разделе изучено поведение электронейтральных НСРП с концевыми группами, чувствительными к качеству растворителя. Показано, как меняется характеристическая вязкость растворов НСРП при ухудшении качества растворителя для НСРП различной внутренней топологии (при увеличении индекса Винера при сохранении молекулярной массы и степени разветвленности) и указана возможность определения такой топологии по результатам экспериментов по вискозиметрии.

Во **втором разделе** изучены свойства электронейтральных комплексов, образованных СРП и ЛПЭ. Изучается влияние молекулярной массы и топологии СРП на структурные характеристики СРП в комплексах с ЛПЭ. Для этого были рассмотрены ИПЭК, образованные СРП различной молекулярной массы и противоположно заряженными ЛПЭ, при одном, наименьшем, значении длины ЛПЭ, когда комплекс является электронейтральным, Табл. 1. Показано, что

средний размер СРП с максимальным WI в электронейтральных комплексах с ЛПЭ примерно на 25% превышает размер СРП с минимальным WI при тех же значениях молекулярной массы. Из-за наличия более «рыхлого» ядра СРП_{макс} легче меняют свою форму по сравнению с СРП_{мин}. Это приводит к тому, что форма СРП_{макс} больше отличается от сферической, однако анизотропия формы СРП обоих типов уменьшается при увеличении молекулярной массы.

Табл. 1

Описание рассмотренных электронейтральных комплексов СРП со степенью разветвленности $DB = 0.5$ и ЛПЭ.

№ п/п	Система	WI	N	g	G	N_T	N_{ch}	$N_{complex}$
1	G2_7MIN	990	22	2	3	7	7	29
2	G2_7MAX	1 327	22	2	5	7	7	29
3	G3_13MIN	6 384	46	3	5	13	13	59
4	G3_13MAX	9 710	46	3	8	13	13	59
5	G4_25MIN	37 670	94	4	6	25	25	119
6	G4_25MAX	60 351	94	4	11	25	25	119
7	G5_49MIN	210 726	190	5	8	49	49	239
8	G5_49MAX	333 493	190	5	15	49	49	239

WI - индекс Винера, N - число мономеров в СРП, g - генерация дендримера с такой же молекулярной массой, G - число «псевдо-генераций» в СРП, N_T - число концевых групп в СРП, N_{ch} - количество мономеров в ЛПЭ, $N_{complex}$ - общее число мономеров в комплексе.

Большие размеры СРП_{макс} и более «рыхлая» структура приводят к тому, что локализация мономеров, относящихся к определенной генерации СРП, не имеет четко выраженного максимума, то есть эти

мономерные звенья распределены по всему объему молекулы. Образование комплексов с ЛПЭ приводит к уменьшению размеров $СРП_{\max}$ и появлению максимумов в функциях распределения плотности мономеров.

Динамические процессы в СРП, входящих в комплексы с ЛПЭ исследуются в **третьем разделе** на трех масштабных уровнях. Самые быстрые процессы связаны с движениями на масштабах порядка отдельных связей, времена которых не чувствительны ни к молекулярной массе, ни к топологической структуре СРП. Более медленные релаксационные процессы, связанные с флуктуациями формы и размера и с движениями СРП как целого, сильно замедляются с увеличением молекулярной массы и с увеличением «рыхлости» структуры, т.е. с увеличением WI .

В **четвертом разделе** исследовано влияние сдвигового потока на свойства ИПЭК, образованных $СРП_{\max}$ и $СРП_{\min}$, различной молекулярной массы. Исследованы электронейтральные ИПЭК, образованные СРП с молекулярной массой, соответствующей регулярным дендримерам генерации $g=0-5$, и ЛПЭ. Изучение стабильности комплексов в потоках является чрезвычайно важным для исследования реальных биологических систем, поскольку ИПЭК должны оставаться стабильными при наличии сильного гидродинамического воздействия, сохраняя свою функциональность.

Рассматриваемый поток характеризуется градиентом скорости $\dot{\gamma}^*$, выраженный в безразмерных единицах $k_B T / \zeta l^2$.

Для всех изученных систем, Табл.1, были рассчитаны критические значения градиента скорости потока $\dot{\gamma}_c^*$, при которых происходит разрушение комплекса, Рис.14. При критическом значении

градиента скорости потока расстояние между центрами масс компонентов ИПЭК становилось много больше размеров самого комплекса.

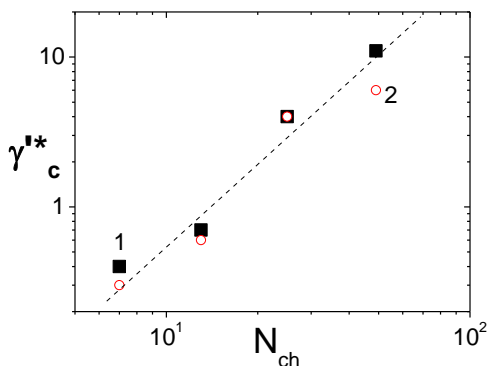


Рис.14. Зависимость критического значения сдвигового потока $\dot{\gamma}_c^{**}$ от длины (молекулярной массы) ЛПЭ в масштабе log-log для СРП_{мин} (1) и СРП_{макс} (2). Наклон линейной аппроксимации равен 1.8 ± 0.2 .

Как следует из Рис.14, $\dot{\gamma}_c^{**}$ не зависит от топологической структуры НСРП, а определяется только количеством зарядов в системе, т.е. в рассматриваемом случае молекулярной массой. Для рассмотренных ИПЭК выполняется зависимость $\dot{\gamma}_c^{**} \sim N_{ch}^\alpha$, где N_{ch} - длина ЛПЭ, $\alpha \sim 1.8 \pm 0.2$, Рис.14. Такая зависимость указывает на физический смысл $\dot{\gamma}_c^{**}$. При критическом значении сдвигового потока сила воздействия потока на комплекс становится сопоставимой с силой электростатических взаимодействий в системе, из-за чего и происходит разрушение ИПЭК. Действительно, сила электростатических взаимодействий в системе должна быть пропорциональна N_{ch}^2 -

квадрату числа заряженных мономерных звеньев ЛПЭ. Небольшое отличие значения α от 2 может быть связано с тем, что воздействие сдвигового потока приводит не только к разрушению комплекса, но и к деформации его компонентов.

В пятом разделе исследованы особенности инверсии заряда в комплексах ЛПЭ и СРП различной топологической структуры. Изучены комплексы, образованные СРП, молекулярная масса которых равна молекулярной массе регулярного дендримера генерации $g=4$ и противоположно заряженным ЛПЭ с различной молекулярной массой, чей заряд равен или превосходит заряд СРП.

Во всех рассмотренных комплексах, когда заряд ЛПЭ превышает заряд СРП, наблюдается эффект инверсии заряда СРП, Рис.15. Оказалось, что поведение $\text{СРП}_{\text{мин}}$ в комплексах близко к поведению регулярных дендримеров. Зависимость степени связывания ЛПЭ от их длины немонотонна в комплексах с $\text{СРП}_{\text{мин}}$. В точке максимума связывания ЛПЭ, при длине $N_{ch} = N_{ch}^c \sim 45$, наблюдаются признаки фазового перехода первого рода. Однако, в ИПЭК, образованных $\text{СРП}_{\text{макс}}$, несмотря на наличие признаков фазового перехода, при тех же значениях длины ЛПЭ, немонотонная зависимость $N_{ads}(N_{ch})$ отсутствует. Это можно связать с внутренней структурой $\text{СРП}_{\text{макс}}$, который, благодаря наличию «рыхлого» ядра может легко менять свою форму и размер. Как следует из корреляционной теории, связывание ЛПЭ цилиндрическим макроионом сильнее, чем связывание сферическим. Как видно из Рис.16, при достижении максимума связывания форма молекулы $\text{СРП}_{\text{макс}}$ характеризуется большей анизотропией, становится подобной цилиндру. Такое изменение анизотропии формы НСРП, то есть

переход от сферической к цилиндрической форме, может являться причиной отсутствия уменьшения степени связывания ЛПЭ после достижения максимума в комплексе с СРП_{макс}, Рис.15.

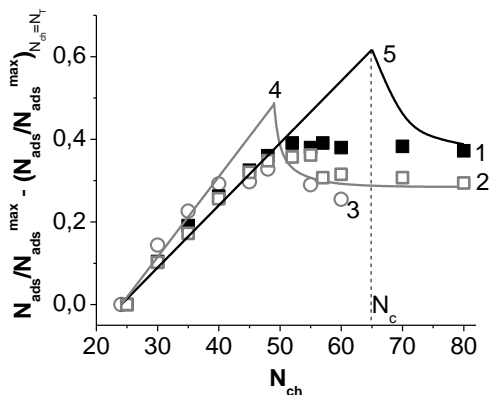
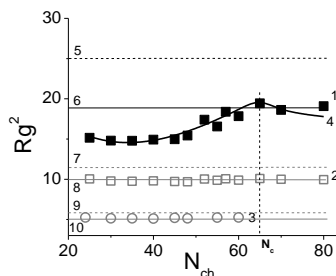


Рис.15. Нормированная на максимальное значение зависимость количества адсорбированных звеньев ЛПЭ $N_{ads}/N_{ads}^{max} - (N_{ads}/N_{ads}^{max})_{N_{ch}=N_T}$ от длины N_{ch}

ЛПЭ в комплексе, образованном СРП_{макс} (1), СРП_{мин} (2) и регулярным дендримером генерации $g=3$ (3), обладающих близкими значениями зарядов. Для сравнения показаны результаты корреляционной теории для сферического макроиона с радиусом, соответствующим размеру дендримера генерации $g=3$ (4), и модифицированной корреляционной теории для сферы с меняющимся радиусом, соответствующей СРП_{макс} (5). Вертикальная пунктирная линия соответствует критическому значению N_c длины ЛПЭ в комплексе с СРП_{макс}, при которой наблюдается максимальная степень связывания ЛПЭ.

Таким образом, свойства СРП_{макс} в комплексе с ЛПЭ отличаются от свойств регулярных дендримеров. Они сами значительно компактизируются после образования комплексов с ЛПЭ. Более того, при достижении максимума связывания они не только меняют свой размер, но и форму, то есть СРП_{макс} оказываются чувствительными к максимальной степени связывания молекулы-гостя.

а)



б)

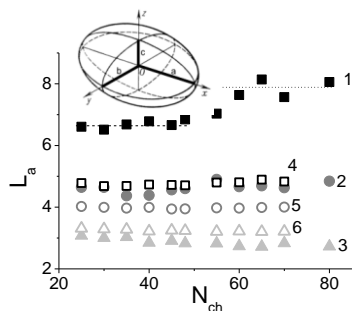


Рис.16. а) Зависимость среднего квадрата радиуса инерции R_g^2 СРП в комплексе от длины ЛПЭ для СРП_{макс} (1), СРП_{мин} (2), дендримера генерации $g=3$ (3). Кривая (4) соответствует предсказанию развитой корреляционной теории для сферического макроиона с меняющимся радиусом, соответствующего СРП_{макс}. Горизонтальные прямые соответствуют значению R_g^2 для отдельного заряженного СРП_{макс}(5), отдельного нейтрального СРП_{макс} (6), отдельного заряженного СРП_{мин} (7), отдельного нейтрального СРП_{мин} (8), отдельного заряженного дендримера генерации $g=3$ (9), отдельного нейтрального дендримера генерации $g=3$ (10).

б) Зависимость значений длин полуосей L_a эллипсоида инерции СРП_{макс} (1), (2), (3) и СРП_{мин} (4), (5), (6). (1) и (4) соответствуют длинной полуоси a , (2) и (5) - средней полуоси b , (3) и (6) – наименьшей полуоси c .

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Проведено теоретическое исследование поведения сверхразветвленных полиэлектролитов и их комплексов с линейными полиэлектролитами в широком интервале нестехиометричности, что позволило установить основные закономерности влияния меж- и внутримолекулярных взаимодействий на структуру и подвижность высокофункциональных полимеров различной архитектуры до и после комплексообразования.

2. Установлено, что дендример в растворе является сферическим макроионом, при этом наличие заряда у концевых групп дендримера и

изменение ионной силы раствора не приводит к значительным изменениям размера, но ведет к существенной перестройке внутренней структуры. Рассчитанные зависимости гидродинамических радиусов дендримеров от молекулярной массы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

3. Установлена влияние гидродинамических взаимодействий на характерные времена движений на расстояниях, сравнимых с размерами дендримеров (вращательная и трансляционная диффузия), а объемных взаимодействий и ионной силы раствора - на характерные времена флуктуаций формы дендримеров.

4. Показано, что связывание собственных противоионов дендримеров в разбавленных растворах определяет немонотонность зависимостей структурных и динамических характеристик дендримеров от величины электростатических взаимодействий, для которых установлены границы применимости приближения Дебая-Хюккеля.

5. Исследовано влияние величины зарядов противоионов на структуру и подвижность интерполиэлектrolитных комплексов, образованных регулярными дендримерами с заряженными концевыми группами и короткими линейными полиэлектролитами, зряд которого меньше заряда дендримера. Установлено, что при увеличении заряда противоионов происходит изменение преимущественной локализации линейного полиэлектролита внутри дендримера относительно его ядра.

6. Количественно рассчитана величина избыточного заряда линейного полиэлектролита, связанного сверхразветвленным полиэлектролитом. Обнаружена немонотонная зависимость доли связанной части линейного полиэлектролита от его полной длины в комплексе. Эта зависимость обладает максимумом при критическом

значении длины линейного полиэлектролита, при котором происходит резкое высвобождение несвязанного сверхразветвленным полимером «хвоста» линейной макромолекулы. Такое поведение коррелирует с явлением резкого исчезновения мутности в экспериментах по турбидиметрическому титрованию подобных систем при изменении степени нестехиометричности. Показано, что явление инверсии заряда сверхразветвленного полимера определяет структуру и подвижность образованного им интерполиэлектролитного комплекса.

7. Установлено, что электронейтральные интерполиэлектролитные комплексы, образованные сверхразветвленными и линейными полиэлектролитами, остаются стабильными при воздействии сильных сдвиговых потоков. Критические значения градиента скорости потоков, при которых происходит разрушение комплексов, зависят от заряда сверхразветвленного полимера, а не от его топологической структуры.

8. Установлено влияние топологической структуры нерегулярных сверхразветвленных полимеров на их поведение в комплексах с длинными линейными полиэлектролитами. Показано, что свойства нерегулярных сверхразветвленных полимеров с преимущественным ветвлением вблизи ядра и регулярных дендримеров в комплексах близки и не зависят от того, насколько заряд линейного полиэлектролита превышает заряд сверхразветвленного полимера. Сверхразветвленные полимеры с преимущественным ветвлением на периферии в отличие от дендримеров оказываются чувствительными к максимальной степени связывания линейного полиэлектролита: при достижении максимума связывания наблюдается не только появление несвязанного «хвоста»

линейного полиэлектролита, но и изменение как размера, так и формы сверхразветвленного полимера.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. Моделирование заряженных дендримеров методом броуновской динамики. Статистические свойства // Высокомолек. Соед. А. 2004. Т.46. №2. С. 321-329.
2. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. Моделирование заряженных дендримеров методом броуновской динамики. Динамические свойства // Высокомолек. Соед. А. 2004. Т.46. № 2. С. 330–342.
3. Lyulin S.V., Evers L.J., van der Schoot P., Darinskii A.A., Lyulin A.V. Michels M.A.J. Effect of Solvent Quality and Electrostatic Interactions on Size and Structure of Dendrimers. Brownian Dynamics Simulation and Mean-Field Theory // Macromolecules. 2004. V.37 No.8. P.3049-3063.
4. Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J. Computer Simulation of Dynamics of Neutral and Charged Dendrimers // Macromolecules. 2004. V.37. P.4676-4685.
5. Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V. Computer Simulation of Complexes of Dendrimers with Linear Polyelectrolytes // Macromolecules. 2005. V.38. No.9. P.3990-3998.
6. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А., Емгі І. Эффект инверсии заряда дендримера в комплексах с линейными полиэлектролитами // Высокомолек. Соед. А. 2005. Т.47. №11. С.2022-2033.

7. Gurtovenko A., Lyulin S., Karttunen M., Vattulainen I. Molecular dynamics study of charged dendrimers in salt-free solution: Effect of counterions // *J. Chem. Phys.* V.124. P.094904(1-8). 2006.
8. Lyulin S., Darinskii A., Lyulin A. Dynamics of Complexation of a Charged Dendrimer by Linear Polyelectrolyte: Computer Modelling // *e-Polymers*. 2007. No. 097.
9. Dalakoglou G.K., Karatasos K., Lyulin S.V., Lyulin A.V. Effects of topology and size on statics and dynamics of complexes of hyperbranched polymers with linear polyelectrolytes // *J. Chem. Phys.* 2007. V.127. P.214903(1-11).
10. Lyulin S., Karatasos K., Darinskii A., Larin S., Lyulin A. Structural Effects in Overcharging in Complexes of Hyperbranched Polymers with Linear Polyelectrolytes // *Soft Matter*. 2008. V.4. No.3. P.453-457.
11. Lyulin S., Vattulainen I., Gurtovenko A. Complexes Comprised of Charged Dendrimers, Linear Polyelectrolytes, and Counter-Ions: Insight through Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations // *Macromolecules*. 2008. V.41. No.13. P.4961-4968.
12. Dalakoglou G.K., Karatasos K., Lyulin S.V., Lyulin A.V. Shear induced effects in Hyperbranched-Linear Polyelectrolyte Complexes // *J. Chem. Phys.* 2008. V.129. P.034901(1-12).
13. Lyulin S., Darinskii A., Lyulin A. Energetic and Conformational Aspects of Dendrimer Overcharging by Linear Polyelectrolyte // *Phys. Rev. E*. 2008. V.78. P.041801(1-9).
14. Dalakoglou G.K., Karatasos K., Lyulin S.V., Lyulin A.V. Brownian dynamics simulations of complexes of hyperbranched polymers with linear polyelectrolytes: Effects of the strength of electrostatic interactions on static properties // *Materials Science and Engineering B*. 2008. V.152. Nos.1-3. P.114-118.

15. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. Инверсия заряда дендримера в комплексах с линейными полиэлектролитами // В кн.: Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Под ред. Иванов В.А., Рабинович А.Л., Хохлов А.Р. М.: Книжный дом «Либроком», 2009, 696с.
16. Маркелов Д.А., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Люлин А.В., Люлин С.В. Локальная ориентационная подвижность в дендримере. Теория и компьютерное моделирование // Высокомолек. Соед. А. 2009. Т.51. №3. С.469–477.
17. Ларин С.В., Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. Инверсия заряда дендримеров в комплексах с линейными полиэлектролитами в растворах с низким значение рН // Высокомолек. Соед. А. 2009. Т.51. №4. С.666–676.
18. Markelov D.A., Lyulin S.V., Gotlib Y.Y., Lyulin A.V., Matveev V.V., Lahderanta E., Darinskii A.A. Orientational Mobility and Relaxation Spectra of Dendrimers: Theory and Computer Simulation // J. Chem. Phys. 2009. V.130. P.044907(1-9).
19. Larin S., Lyulin S., Lyulin A., Darinskii A. Computer simulations of interpolyelectrolyte complexes formed by star-like polymers and linear polyelectrolytes // Macromol. Symp. 2009. V.278. P.40–47.
20. Larin S., Darinskii A., Lyulin A., Lyulin S. Linker formation in overcharged complex of two dendrimers and linear polyelectrolyte // J. Phys. Chem. B. 2010. V.114. No.8. P.2910–2919.

БЕСПЛАТНО

Автореферат отпечатан в ИВС РАН. Ризография.

Тираж 120 экз.