

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТИХОНОВ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЗВЕЗД НА
ОСНОВЕ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ»

1.4.7 - Высокмолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., академик РАН

Музафаров А. М.

Москва – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 История синтеза и изучения звездообразных полимеров. Основные характеристики расплавов и растворов линейных и звездообразных полимеров, отличия и совпадения.....	13
1.2 Методы анализа структуры звездообразных полимеров	24
1.3 Исследования свойств звездообразных полимеров реологическими, термическими и рентгеновскими методами.....	28
1.4 Практическое применение звездообразных полимеров с различными структурами	45
1.5 Стратегии синтеза звездообразных полимеров.....	57
1.5.1 Дивергентная стратегия (core first)	57
1.5.2 Конвергентная стратегия (arm first)	63
1.5.3 Прививка готовых лучей к готовому центру (grafting onto).....	69
1.6 Силоксановые звездообразные полимеры	72
Выводы из литературного обзора	80
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	82
2.1 Получение объектов исследования – рядов звездообразных полидиметилсилоксанов.....	82
2.1.1 Синтез полилитиевых макроинициаторов на основе ДДМС-производных карбосилановых дендримеров G2, G4, G6 и G8	82
2.1.2 Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (D₃) с использованием макроинициаторов на основе карбосилановых дендримеров G2, G4, G6 и G8. для получения звездообразных ПДМС с различным числом лучей.....	102

2.1.3	Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (D_3) с использованием дендримерного макроинициатора на основе карбосиланового дендримера G_6 для получения звездообразных ПДМС с различной длиной луча.....	110
2.2	Изучение свойств синтезированных звездообразных полидиметилсилоксанов.....	114
2.2.1	Исследование свойств звездообразных ПДМС $f = 8, 32$ и 128 и длиной луча $n \sim 60$	114
2.2.2	Исследование звездообразных ПДМС с $f = 128$ и различной длиной лучей	120
2.2.3	Исследование звездообразных ПДМС с $f = 128$ различной длиной луча методом широкополосного ЯМР	124
2.2.4	Исследование звездообразных ПДМС методом АСМ.....	126
2.3	Исследование возможности применения звездообразного ПДМС в качестве компонента магнитореологической жидкости	129
	ВЫВОДЫ	137
	ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	139
3.1	Использованные материалы и оборудование.....	139
3.2	Синтез карбосилановых дендримеров	142
3.3	Синтез дидодецилметилсилана (ДДМС).....	147
3.4	Синтез ДДМС-производных карбосилановых дендримеров.....	148
3.5	Синтез макроинициаторов на основе ДДМС-производных карбосилановых дендримеров.....	152
3.6	Синтез звездообразных ПДМС	155
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	161
	БЛАГОДАРНОСТИ	165

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... 166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время большое внимание исследователей направлено на изучение влияния архитектуры полимерной макромолекулы известной природы на ее свойства, при сохранении комплекса важнейших параметров, характерных для данного типа полимера. Одним из таких объектов являются силиконы - широкий класс полимерных соединений, обладающий уникальным комплексом свойств, определяющим их промышленное производство и широкое применение в самых различных областях народного хозяйства, от авиации и строительства до медицины и сельского хозяйства. Варьирование архитектуры силиконовой макромолекулы является важнейшим инструментом тонкой настройки потребительских свойств новых объектов и открытия новых областей практического применения, что делает создание новых силоксановых объектов с последовательно изменяемыми параметрами молекулярной структуры весьма актуальным направлением.

Конкретно, перспективным и комбинаторным направлением исследований является синтез высоко разветвленных полимеров, основной особенностью которых являются меньшие размеры молекул относительно линейных аналогов по молекулярной массе, более высокая плотность структуры макромолекулы и меньшие значения вязкости. К такого рода объектам относят полимерные щетки, сверхразветвленные полимеры и их регулярная разновидность - дендримеры, H-образные и звездообразные полимеры. Все эти типы высокомолекулярных соединений значительно отличаются по свойствам от своих линейных аналогов, а их главной особенностью является возможность последовательного регулирования структуры и, соответственно, свойств. Большой интерес с этой точки зрения вызывают звездообразные структуры, свойства которых в зависимости от строения изменяются в очень широких пределах по мере изменения молекулярных параметров.

В общем случае, звездообразные структуры представляют собой некоторое количество линейных лучей f , ковалентно связанных одним концом с

разветвляющим центром. Число связанных лучей f , также, как и их длина, являются важными параметрами, определяющими конечные свойства получаемого продукта. В качестве разветвляющего центра (ядра) звезды могут использоваться как низко-, так и высокомолекулярные соединения. Целенаправленный подбор природы и размеров ядра, а также количества и длины лучей позволяет получать продукт с заданными свойствами.

Большая часть работ в области звездообразных полимеров касается случаев, в которых и ядро, и лучи звездообразных полимеров имеют органическую природу. Звездообразным полисилоксановым объектам посвящено значительно меньшее число исследований, при этом они касаются, в основном, 3-х и 4-х - лучевых звезд, свойства которых лишь незначительно отличаются от линейных объектов. Появление доступных методик синтеза полифункциональных разветвляющих центров, таких как дендримеры, определило возможность синтеза многолучевых систем с хорошей контролируемостью числа лучей в конечном звездообразном полимере. Благодаря таким свойствам, как термостойкость, биологическая инертность, возможность вторичной переработки и низкая вязкость, звездообразные полидиорганосилоксаны позволяют расширить область применения силиконов. Полученные результаты важны для понимания природы многолучевых звезд как отдельного специфического класса полимерных объектов. Данное исследование посвящено изучению звездообразных полидиметилсилоксанов, которые, с одной стороны, обладают всеми ценными характеристиками этого хорошо известного и широко применяемого полимера, и, с другой стороны, являются носителями новых свойств, характерных для макромолекул-частиц. Для описания взаимосвязи структуры и свойств этих объектов, а именно, длины лучей и их числа, определяемого генерацией исходного карбосиланового дендримера в ядре звезды, на реологические и термические характеристики, необходимо исследование соответствующих гомологических рядов многолучевых звезд, с последовательно изменяемыми параметрами молекулярной структуры.

Степень разработанности темы. К моменту постановки данной работы в лаборатории ИСПМ РАН были разработаны подходы к синтезу звездообразных ПДМС с числом лучей до 128 включительно, и проведен ряд исследований их свойств. Описан синтез полифункциональных макроинициаторов анионной полимеризации с противоионами лития на основе карбосилановых дендримеров с углеводородным внешним слоем для предотвращения агрегации и обеспечения их растворимости. Было показано, что характеристические вязкости полученных звездообразных ПДМС имеют аномально низкие значения. Исследования полученных объектов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) показали, что строение многолучевых систем приводит к значительному изменению их свойств, вплоть до появления мезофазы, неизвестной ранее для полидиметилсилоксанов. Однако свойства таких объектов в блоке изучены не были, а имеющиеся в литературе данные по органическим аналогам были противоречивы. Необходимость исследования «белых пятен» в описании этих объектов, а именно отсутствие данных по их реологии в блоке, исследованиям самодиффузии и самоорганизации на поверхности, стало определяющим фактором при выборе целей и задач данной работы. Помимо этого, исследование возможности увеличения числа лучей в звездообразном полимере также являлось актуальной задачей для установления закономерностей поведения последовательно уплотняющихся структур.

Цель и задачи работы: Изучение взаимосвязи строения и свойств рядов звездообразных полидиметилсилоксанов с различными числом и длиной лучей и дендримерным ядром в качестве центра ветвления.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- Синтез индивидуальных полилитиевых производных карбосилановых дендримеров 2, 4, 6 и 8 генераций для получения звездообразных полидиметилсилоксанов с различным числом и длиной лучей.

- Синтез рядов звездообразных ПДМС с различными количествами и длиной лучей путем анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) с использованием синтезированных дендримеров-инициаторов.
- Исследование строения полученных соединений методами ГПХ, 1H ЯМР спектроскопии, МУРР, широкополосного ЯМР и АСМ.
- Изучение реологического и термического поведения звездообразных ПДМС.
- Анализ полученных результатов с точки зрения поведения уплотняющихся при увеличении числа лучей структур, определение перехода к макромолекулам-частицам и далее к коллоидообразным объектам.
- Исследование звездообразного полимера в качестве матрицы в составе МРЖ с карбонильным железом в качестве дисперсной фазы.

Научная новизна полученных результатов.

- Впервые были синтезированы ряды звездообразных полидиметилсилоксанов с карбосилановыми ядрами, а именно, ряд с количеством лучей f от 8 до 128 и одинаковой длиной лучей, и ряд с $f = 128$ и разными длинами лучей, с доказанным строением макромолекул.

- Впервые было обнаружено, что дендример G8 является пороговым для получения макроинициаторов по данной схеме, то есть в этом случае высокая плотность внешнего слоя приводит к появлению недоступных терминальных групп, что приводит к появлению дефектов в структуре. Анионная полимеризация с его использованием приводит к получению звездообразного ПДМС статистического строения с низким выходом.

- Впервые были получены кривые течения рядов звездообразных полидиметилсилоксанов, в интервале температур от 20 до 120°C. Было обнаружено, что рост количества лучей изменяет характер течения с ньютоновского на псевдопластичный, а увеличение длины луча в 128-лучевых системах – с псевдопластичного на ньютоновский.

- Впервые найдены энергии активации вязкого течения звездообразных ПДМС, во всех рассмотренных случаях незначительно отличающиеся от Еакт

линейного ПДМС (16-19 кДж/моль), что показывает их полимерный, а не коллоидный, как предполагали для многолучевых звезд, характер течения. При этом объекты обладали значительно меньшими значениями вязкости, чем линейные аналоги по молекулярной массе.

- Впервые показано, что использование звездообразного ПДМС в качестве дисперсной среды для карбонильного железа при создании магнитореологической жидкости имеет некоторые преимущества по сравнению с линейным ПДМС: при том, что обе композиции обладают высоким магнитореологическим эффектом, начальная вязкость МРЖ на основе звездообразного ПДМС ниже, чем у линейного аналога, в связи с чем относительный магнитный отклик у данной МРЖ выше; кроме того, предел текучести в магнитном поле в этом случае меньший, чем у аналогичной МРЖ на основе линейного ПДМС. Также тангенс угла механических потерь в данных композициях изменяется в пределах трех порядков в отсутствие механического поля и при $B = 1$ Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в широких пределах.

Теоретическая и практическая значимость работы: На примере двух рядов звездообразных ПДМС показаны влияние таких параметров, как число и длина силоксановых лучей, на реологические и термические свойства в блоке. Из полученных значений энергии активации вязкого течения и самодиффузии видно, что полученные системы имеют полимерный, а не коллоидный характер течения, в отличие от большинства данных, представленных в литературе для органических звездообразных полимеров различной природы.

Продемонстрирована возможность применения звездообразного ПДМС в качестве дисперсной среды в составе магнитореологической жидкости с карбонильным железом. Сравнения с аналогичной МРЖ на основе линейного полимера показали больший относительный магнитный отклик, а также возможность регулирования свойств полученной композиции в более широких пределах. Получение звездообразных ПДМС возможно из коммерчески доступных веществ.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в установлении зависимости свойств звездообразных ПДМС от их структуры на основе исследования характеристик рядов с изменением количества и длины лучей, и влияния их, преимущественно, на термические и реологические характеристики. Строение и чистоту полученных полимеров подтверждали с помощью методов гель-проникающей хроматографии (ГПХ), ^1H ЯМР спектроскопии, статического светорассеяния. Термические исследования проводили с использованием ДСК, реологические – на реометре с измерительным узлом конус-плоскость. Двумерные картины рассеяния высокого разрешения были получены при помощи системы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Также для изучения саморганизации полученных объектов на поверхности свежесколотой слюды использовался метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), исследования самодиффузии проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Положения, выносимые на защиту. 1) Энергия активации вязкого течения, также как и энергия активации самодиффузии, для звездообразных ПДМС с числами лучей до 128 незначительно отличается от значений для линейных аналогов, что говорит о полимерном характере их течения. 2) Разветвляющий центр на основе карбосиланового дендримера 8-й генерации находится за границей возможностей получения регулярных узкодисперсных звездообразных ПДМС по дивергентной стратегии синтеза. 3) Применение звездообразного ПДМС в качестве дисперсной среды в составе магнито-реологической жидкости с карбонильным железом приводит к ряду преимуществ в свойствах МРЖ по сравнению с линейным ПДМС.

Личный вклад автора. Автор выполнил синтез и выделение всего ряда промежуточных соединений и конечных полимеров, начиная со второй генерации карбосиланового дендримера. Кроме того, автор осуществлял анализы ГПХ и ГЖХ, реологические измерения кривых течения полученных полимеров, принимал участие в характеристике соединений методами ^1H ЯМР спектроскопии, ДСК, интерпретации полученных данных.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается современными физико-химическими методами анализа, оцененными специалистами с многолетним опытом, воспроизводимостью известной методики получения звездообразных полимеров, а также тем, что результаты проходили экспертную оценку рецензентов при публикации в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень Web of Science.

Апробация работы. Результаты работы также представлялись в качестве стендовых докладов на 6 российских и международных конференциях, по теме диссертации опубликовано 3 научных статьи и 1 обзор в журналах, входящих в Web of Science и перечень ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, выводов, экспериментальной части, синтеза и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 183 страницах печатного текста, включает 73 рисунка, 11 таблиц и список цитируемой литературы из 130 наименований.

В обзоре литературы, представленном в первой главе, дано краткое описание многообразия многолучевых звездообразных полимеров, основные синтетические схемы и историография направления, (более подробно все эти направления рассмотрены в опубликованном недавно нашем обзоре [1]). В этой главе основное внимание уделено описанию реологических методов, используемых для изучения сложных полимерных объектов. Именно к таким объектам относятся многолучевые полимерные звезды, причем описание результатов реологических исследований и их трактовка имеют в ряде случаев противоречивый характер.

Во второй главе представлено обсуждение основных результатов работы. В ней последовательно рассмотрены результаты синтеза двух гомологических рядов многолучевых звезд, выбранных с целью объективной оценки влияния различных элементов структуры звезд (длины лучей и числа лучей) на различные физико-химические параметры этих объектов, но главным образом на реологию расплавов.

Описание основных экспериментальных подходов по исследованию синтезированных объектов, методики синтеза, начиная с синтеза и выделения исходных дендримеров и заканчивая синтезом многолучевой звезды за пределами регулярного роста, приведены в третьей главе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 История синтеза и изучения звездообразных полимеров. Основные характеристики расплавов и растворов линейных и звездообразных полимеров, отличия и совпадения

Первые зафиксированные попытки синтеза звездообразных полимеров предпринимались еще в 60-х годах прошлого столетия. В этих ранних работах главным ограничивающим фактором было отсутствие многофункциональных разветвляющих центров, и исследования ограничивались синтезом 3-х и 4-х лучевых систем с полистирольными [2], полибутадиеновыми [3] и полисилоксановыми [4] лучами, а в качестве связующего центра в системах использовались хлорпроизводные бензола и хлорсиланы. При этом уже на столь простых по строению объектах было обнаружено, что звездообразные полимеры обладают весьма специфическими свойствами, прежде всего, реологическими, характеристические вязкости растворов звездообразных полимеров имеют величины значительно меньшие, чем растворы как линейных полимеров аналогичной молекулярной массы, так и просто разветвленных аналогов. Исследования в этом направлении были продолжены, до начала 80-х годов производились разные попытки синтезировать звездообразные полимеры с числом лучей ≤ 10 , в том числе и диблок- [5] и триблок-сополимеры [6], метилфенилсилоксаны в форме звезды с атомами кремния и титана в центре [7]. Предпринимались и попытки изучения их физических свойств, таких как измерение диэлектрических характеристик в звездообразных полипропиленоксидах [8]. Интерес к таким структурам не ослабевал, и позднее появление различных полифункциональных соединений, прежде всего дендримеров и фуллеренов [9, 10] определило появление большого количества исследований в этом направлении, и по синтезу объектов, и по изучению взаимосвязи строения и свойств, прежде всего реологических, звездообразных полимеров.

Одной из основных проблем в полимерной науке всегда являлось понимание и контроль вязкоупругих свойств макромолекул, которые являются отражением их

подвижности. Для описания релаксации вязкоупругих напряжений в линейных молекулах были разработаны соответствующие модели, одной из которых является модель Роуза (Rouse). Согласно этой классической модели, созданной в 50-х годах 20-го века [11], градиент скорости в растворах линейных полимеров производят движения полимерных молекул, которые разложены на две составляющие: 1) движения атомов на каждом стыке между двумя «субмолекулами» (так Rouse называет составные части одной большой макромолекулы) со скоростью, равной скорости окружающей жидкости и 2) согласованное броуновское движение сегментов каждой молекулы полимера, за счет которого конфигурации дрейфуют к своему равновесному распределению. Обоснование данного подхода опирается на гибкость полимерной молекулы – для того, чтобы каждая ее часть могла двигаться со скоростью окружающей жидкости, конфигурация молекулы должна иметь возможность меняться так быстро, как того требует градиент скорости жидкости. Если молекула полимера имеет недостаточную гибкость, чтобы позволить это быстрое изменение конфигурации, наличие градиента скорости в растворе всегда влечет за собой движение растворителя относительно групп полимерной цепи. Относительные движения вызывают диссипацию энергии, и вклад полимера к действительной части комплексной вязкости будет большим на всех частотах.

В результате расчетов, представленных в данной работе, показано, что вязкоупругие свойства раствора полимера можно описать с помощью обобщенной модели Максвелла (Максвелла-Вихерта) с множеством элементов пружина-поршень, которая показывает, что релаксация происходит не одномоментно, по причине того, что различные по размеру молекулярные сегменты создают временное распределение во время релаксации (Рисунок 1).

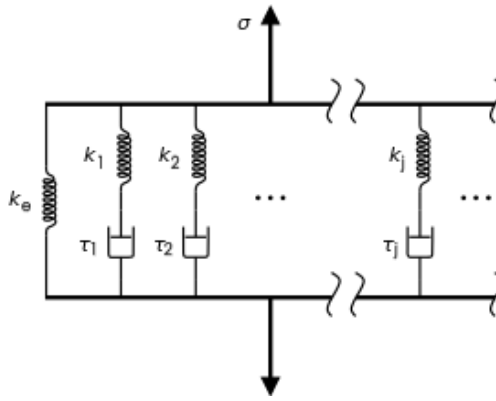


Рисунок 1 - Схема обобщенной модели Максвелла-Вихерта

Каждый элемент вносит свой вклад в действительную часть комплексного модуля сдвига, кроме того, каждое время релаксации зависит от температуры. Время релаксации, формула для расчета которого также получена в работе, может быть вычислено из вязкостей установившегося потока раствора и растворителя, молекулярной массы, массовой концентрации полимера и абсолютной температуры. Действительные части комплексной вязкости и комплексного модуля сдвига при определенной угловой частоте также могут быть рассчитаны. С помощью полученных формул в работе также были построены кривые, которые в первом приближении хорошо описывают вязкоупругое поведение разбавленных растворов полистирола и полиизобутилена, что было подтверждено экспериментальными данными. Но в работе оговаривалось, что данная модель может иметь некоторые расхождения с экспериментальными данными в силу трех причин: процессов, происходящих на высоких частотах, которые не учитываются в данной модели, полидисперсности реальных полимеров и влияния внутримолекулярных и межмолекулярных помех на движения сегментов полимерных цепей.

В чуть более поздней работе Зимма (Zimm) [12] данная модель была улучшена и представляла собой цепочку из бисера, соединенных идеальной пружиной. Спектр времен релаксации, построенный с помощью расчетов по этой модели, аналогичен найденному Rouse'ом, но имел максимум при более низкой частоте.

Понятно, что строение звездообразной макромолекулы, с ее закрепленностью лучей на общем центре, должно оказывать существенное влияние на вязкоупругое поведение объекта в рамках данных схем.

Одним из самых известных механизмов, описывающих движения полимерной цепи является механизм рептации. Рептация – механизм течения полимерной молекулы, аналогичный перемещению змеи в узкой норе. В работе De Gennes'a [13], описывающей механизм рептации полимерной цепи внутри сильно сшитого полимерного геля, данный тип движения называется «червеобразными смещениями». Для данной модели в этой теории устанавливается требование, что цепь не может пересекать любую из цепей геля G. В выводах для этой модели обозначено следующее:

а) Есть два характерных времени для цепного движения: одно из них (T_d) – это время уравнивания концентрации дефектов, которое пропорционально молярной массе цепи в квадрате (M^2). Другое время (T_r) – это время, необходимое для полного восстановления конформации цепи, и оно пропорционально M^3 .

(б) Суммарные коэффициенты подвижности и диффузии цепи R пропорциональны M^{-2} .

(с) При временах $t < T_r$ среднеквадратичное смещение одного мономера R увеличивается только как $(\langle r_t - r_0 \rangle^2) = \text{const } t^{1/4}$.

Расплавы линейных полимеров, то есть - полимеры, которые находятся в вязкотекучем состоянии (выше температуры текучести T_T) и без растворителя, обычно принято характеризовать с помощью кривых течения – так называемых зависимостей между напряжением сдвига, скоростью сдвига и коэффициентом вязкости, которые связаны выражением:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$$

Данное выражение является формой закона Ньютона, в которой τ – напряжение сдвига, выражающееся в Па, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, выражающееся в s^{-1} , а η_0 – является коэффициентом вязкости или просто вязкостью, выраженный в Па·с, которая является мерой сопротивления сдвигу [14]. Самая простая зависимость – когда вязкость не зависит от скорости или напряжения сдвига и остается

постоянной. Жидкости с таким характером течения называются ньютоновскими. Однако, для некоторых реальных полимеров зависимость между напряжением и скоростью сдвига не описывается вышеупомянутой формулой. Если с увеличением скорости сдвига полимера наблюдается падение вязкости, то такой характер течения называется псевдопластичным и относится к неньютоновскому. Для такого варианта распространена следующая формула:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n$$

Такое выражение носит название «степенного закона течения» и предназначено для описания реальных тел, в которых не удастся пренебречь изменением структуры при деформации, в отличие от идеально упругих тел, описываемых законом Гука и идеально вязких тел, для которых подходит вышеупомянутый закон Ньютона. Так как у полимеров нет четкой границы между высокоэластичным и текучим состоянием, даже при значительном преобладании текучей составляющей в силу природы длинноцепных молекул у них будет иметься также и упругая составляющая. Появившаяся степень у скорости сдвига n носит название индекса течения, который в случае ньютоновской жидкости в логарифмических координатах является тангенсом угла наклона и равен единице. В некоторых случаях с увеличением скорости сдвига наблюдается также увеличение вязкости, такие жидкости называются дилатантными.

Возможен также вариант, когда при введении в полимер наполнителя при подаче на систему некоторого напряжения сдвига скорость сдвига остается нулевой, однако после достижения некоего предельного напряжения сдвига система может начать течь как ньютоновская или как неньютоновская жидкость. Этот предел называется пределом текучести. Если полимер не имеет предела текучести, он называется вязким, если имеет, то в этом случае он пластичный.

В случае звездообразной структуры можно предположить, что размер ядра, его жесткость и соотношение мягкой оболочки лучей и ядра может оказывать существенное влияние на текучесть системы.

Опираясь на теорию течения Френкеля-Эйринга, течение веществ происходит путем перемещения отдельных молекул в соседнее свободное

пространство. Однако процесс этот происходит и в отсутствии внешнего напряжения сдвига – из-за тепловых флуктуаций. При приложении внешнего воздействия вероятность таких перемещений увеличивается. Но, в отличие от низкомолекулярных веществ, молекулы полимеров не могут перемещаться как единое целое, они перемещаются отдельными частями по совокупностям элементов свободного объема по вышеупомянутому механизму рептации, который позволяет длинной молекуле избежать разрыва химических связей при течении. Прикладывая силу к подобным длинноцепочным молекулам, их изначальная клубкообразная конформация деформируется, цепочки начинают вытягиваться в направлении приложенной силы, рушатся ассоциаты и зацепления между клубками. Свободное течение молекулы и тепловые флуктуации возможны до тех пор, пока в полимере имеется больше 2.5% свободного объема. При уменьшении незанятого пространства ниже этой величины наступает стеклообразное состояние [14, 15].

Также, на характер течения линейных полимеров влияет их полидисперсность. Если полимер узкодисперсный ($PDI = M_w/M_n = 1.02 \div 1.05$), он будет иметь ньютоновский характер течения, для более широкодисперсных полимеров ($PDI > 1.2$) наблюдается неньютоновский характер течения. Обусловлено это тем, что более длинноцепочечные молекулы раньше оказываются предельно деформированными и перестают участвовать в сегментальном движении, из-за чего вязкость понижается с ростом скорости сдвига [14].

Для переработки полимерных расплавов важно знать, как сильно вязкость зависит от температуры. Согласно уже вышеупомянутой теории Френкеля-Эйринга, зависимость вязкости от температуры описывается следующим выражением Аррениуса:

$$\eta_0 = A e^{E_a/RT}$$

где A – множитель перед экспонентой, учитывающий параметры структуры, E_a – энергия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура в К. Энергия активации вязкого течения – величина, которая характеризует, какую энергию необходимо получить сегменту

макромолекулы, чтобы оторвать его от окружения таких же сегментов, соответственно, данная величина не зависит от количества сегментов макромолекулы, то есть, от молярной массы. Поэтому, чтобы найти значение данной энергии, можно построить зависимость $\ln \eta_0 - 1/T$ и по тангенсу угла наклона, помноженному на R , определить значение в кДж/моль. Температура – действенный способ сделать полимер менее вязким и, соответственно, более перерабатываемым, однако, следует регулировать его в пределах температуры деструкции конкретного полимера [14].

Вязкость же, в отличие от энергии активации вязкого течения, наоборот, пропорциональна молекулярной массе полимера, в области олигомеров она пропорциональна средневесовой молекулярной массе:

$$\eta_0 = KM_w$$

Однако, когда цепочка полимера становится достаточно длинной, появляется значительно больше зацеплений между ними, чем у короткоцепных молекул, и тогда данная зависимость приобретает степень у молекулярной массы, которая для довольно широкого круга полимеров имеет показатель 3.4 [14]:

$$\eta_0 = KM_w^{3.4}$$

Помимо измерения вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов полимеров, также важную информацию о поведении могут дать измерения релаксационных спектров полимеров динамическими методами. Деформирование полимеров происходит в достаточно малых пределах для предотвращения разрушения структуры, а сама нагрузка дается в соответствии с гармоническим законом. В динамических измерениях частота деформации имеет тот же физический смысл, что и скорость сдвига в измерениях кривых течения, так как полимер в процессе течения движется с неким градиентом скорости и непрерывно вращается.

Измеряемыми величинами в данных опытах являются модуль накопления (G') – это та энергия, которую запасает полимер в каждом полуцикле и отвечает за упругую составляющую, а также модуль потерь (G'') – часть той энергии, которая переходит в тепло в процессе деформации, отвечает за вязкую составляющую

полимера. Оба модуля имеют единицы измерения Па. Отношение G''/G' называется тангенсом угла механических потерь, $\text{tg}\delta$. Данная величина при построении ее зависимости от температуры может свидетельствовать о релаксационных переходах или фазовых превращениях в полимерах, если будет наблюдаться максимум в данной зависимости. Также, благодаря динамическим измерениям в разных шкалах частот и температур, возможно определять протяженность зоны перехода из текучего в эластичное состояние, а также из эластичного в стеклообразное. Из измерений также можно получить абсолютную величину комплексного модуля $|G^0| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$, которая характеризует общее сопротивление полимерной системы циклическим деформациям, в которую, как видно из выражения, входит и упругая, и вязкая составляющая. Данная величина по физическому смыслу совпадает с напряжением сдвига при течении полимерных систем [15]. Понятно, что специфическое строение звездообразных полимеров оказывает влияние на все рассмотренные процессы, и ниже мы рассмотрим имеющиеся данные по таким макромолекулам.

Одной из первых, применяемых и в настоящее время, схем, обобщающих строение и закономерности поведения звездообразных полимеров, является теория Daoud'a и Cotton'a [16], разработанная в 1982 году, в которой описана модель звездообразного полимера с тремя областями от центра к периферии, показанная на рисунке 2:

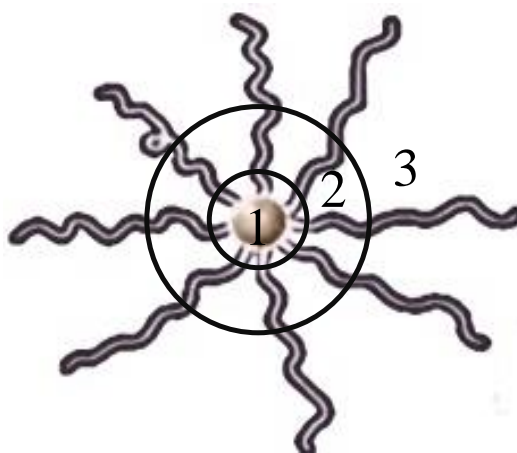


Рисунок 2 - Схематическое изображение звездообразного полимера

Для подтверждения справедливости данной модели несколько позже проводились экспериментальные работы на ее основе [17, 18], а относительно недавняя публикация с ее упоминанием [19] показывает актуальность подобных представлений о звездообразных полимерах и по сей день. Разработка данной модели послужила стимулом к дальнейшему наращиванию числа лучей в получаемых звездообразных молекулах. Данная цель достигалась как с помощью изменения структуры разветвляющихся центров, так и с появлением новых методов полимеризации.

Согласно представлениям Daoud'a и Cotton'a, в строении макромолекулы звездообразного полимера можно выделить 3 области: центральная часть 1 на рисунке 2, включающая в себя центр ветвления и начальные звенья выходящих из него лучей – область плотного ядра макромолекулы, далее идет промежуточная область 2, в которой поведение лучей аналогично полуразбавленному раствору, и внешняя область молекулы 3 – область свободной конформации полимерных лучей.

Исследования реологических характеристик начались в работах Milner и McLeish [20], которые создали теорию, позволяющую предсказать релаксацию напряжений в расплавах звездообразных полимеров. В рамках этой теории рассматривались системы только с количеством лучей меньше или равному 32-м, без регулируемых параметров, сверх тех, которые можно измерить в расплавах. Полученные результаты позволяли достаточно точно прогнозировать вязкоупругое поведение звезд. К измеряемым параметрам относятся следующие:

Молекулярная масса между узлами зацепления M_e ;

Модуль плато $G_N^0 = 0,8\rho RT/M_e$;

Время запутывания $\tau_e = \zeta N_e^2 b^2 / 3\pi^2 k_B T$;

ζ – коэффициент мономерного трения;

где N_e - число статистических единиц на зацепление, b – длина статистического сегмента, k_B – константа Больцмана

Результаты для модулей, зависящих от угловой частоты, хорошо согласуются с экспериментальными данными для образцов 1,4-полибутадиеновых

звездообразных полимеров. Согласно данной теории, аналогично случаю линейных цепей, сеть зацепления для лучей звезды предотвращает движение, кроме как по ограничивающей «трубе»; но в этом случае точка ветвления предотвращает рептацию. Напряжение в звездообразных полимерах вместо этого расслабляется за счет втягивания луча, которые принимают новые конфигурации, отступая по трубкам, и снова раскрываются в новом направлении. Втягивание энтропийно маловероятно, поэтому втягивание луча «активируется» термически, и снятие напряжения в расплаве звездообразного полимера происходит экспоненциально медленно, поскольку происходит удлинение лучей. Однако, в самом конце отмечается, что данная модель справедлива не для всех полимеров, в пример несоответствия модели приводится иная картина для полиэтилена.

Подтверждение применимости данной теории для 4-лучевых полиизопреновых звезд, молекулярные массы лучей которых варьируются от 17000 до 105000 г/моль, наблюдается в работе [21]. Согласие между теоретическими и экспериментальными данными хорошо коррелируют со значениями модулей упругости и коэффициентами трения, а также не наблюдается аномальной зависимости от энергии активации от длины луча. В работе отмечается, что полиизопреновые и полибутадиеновые звезды хорошо подходят для описания этой моделью и для них соблюдается принцип температурно-временной суперпозиции, однако, например, в полиэтиленовых звездах энергия активации линейно изменяется с молекулярной массой луча и что принцип температурно-временной суперпозиции не выполняется для данной системы. Результатом работы является построение зависимостей G' и G'' от угловой частоты, из которых видно, что концепция «втягивания лучей, закрепленных со стороны центра звездообразного полимера, по трубе» дает хорошее согласование с теорией в случае полимеров двух разных природ – полибутадиена и полиизопрена.

Годом позже после появления модели Daoud'a и Cotton'a была предоставлена теория Pearson'a и Helfand'a [22], которая описывает вязкоупругие свойства звездообразных полимеров. В ней считается, что в процессе распутывания преобладает диффузия концов лучей. В сравнении с существовавшими на тот

момент экспериментальными данными о хорошо охарактеризованных полимерных звездах, теория предсказывает правильную молекулярно-массовую зависимость вязкости от скорости сдвига, также как и зависимость динамических модулей накопления и потерь (G' и G'') от угловой частоты. Также теорией рассматриваются и предлагаются полезные переменные для построения графиков данных о релаксации звездообразных полимеров, зависящих от времени или частоты.

В данной работе, ссылаясь на работы de Gennes'a и Doi – Edwards'a по механизмам течения линейных полимеров, авторы утверждают, что, в отличие от линейных полимеров, в которых механизм рептации является основным в движении макромолекул друг относительно друга, в разветвленных молекулах данный механизм будет сильно подавлен. В расчетах данной модели также встречается выражение, которое показывает, что вязкость звездообразных полимеров возрастает экспоненциально с ростом молекулярной массы лучей. Также время релаксации, как отмечено в работе, является временем, за которое луч высвобождается из трубки, то есть, в отличие от линейных полимеров, звездообразные полимеры меняют конфигурацию путем втягивания лучей и выталкиванием их снова в другом направлении в окружающей матрице по причине закрепленности луча с одного конца на ядре (точке ветвления). Также, в обсуждении результатов данной теории помимо параметров M_e и ζ вводится параметр ν , который связан с функцией потенциала U , влияющий на втягивание конца луча звезды по оси импровизированной трубки. Основная предпосылка модели, которую использовали авторы, заключается в следующем: каждое из плеч звездообразного полимера расслабляется независимо от других. Следовательно, линейные вязкоупругие свойства зависят от молекулярной массы луча, а не от общей молекулярной массы звезды.

Примерно до конца 80-х годов прошлого века исследования звездообразных полимеров проводились без учета структуры разветвляющего центра по причине его малых размеров в сравнении с лучами и незначительного вклада в реологию расплавов и растворов получаемых полимеров. Однако, с появлением более массивных соединений с большим количеством функциональных групп на

поверхности, одними из которых являются дендримеры [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30], природе ядра стало уделяться гораздо большее внимание, и, в связи с этим, начали появляться новые стратегии синтеза данного класса соединения, которые будут описаны далее.

1.2 Методы анализа структуры звездообразных полимеров

Для анализа звездообразных полимеров используются те же классические методы, что и для анализа обычных линейных полимеров: ГПХ, ЯМР на разных ядрах, матричная лазерная десорбционная / ионизационная времяпролетная масс-спектрометрия (MALDI-ToF MS) [31, 32, 33, 34, 35, 36]. Однако особенностью звездообразных полимеров является тот факт, что их гидродинамические радиусы значительно меньше, чем у линейных полимеров с идентичной ММ из-за их компактного строения. Это означает, что хроматографические методы, основанные на разделении по разности в гидродинамических объемах (например, ГПХ), будут сильно недооценивать ММ звездообразных полимеров, если инструменты были откалиброваны с использованием линейных полимерных стандартов. Поэтому, детекторы светорассеяния (чаще всего многоугловое рассеяние лазерного света (MALLS)) [37, 38] часто подключаются к системе ГПХ для получения абсолютных данных по ММ для звездообразных полимеров при условии известного изменения приращения показателя преломления в зависимости от концентрации (т.е. dn/dc) для образца полимера. Динамическое рассеяние света (DLS) является еще одним основным инструментом для характеристики звездообразных полимеров, предоставляя информацию об их гидродинамическом размере (часто выражается в гидродинамическом диаметре (D_h)) в растворе. Размеры звездообразных полимеров сильно варьируются в зависимости от метода синтеза, однако большинство из них имеют диаметр обычно меньше 100 нм. Большие изменения в D_h могут быть достигнуты для той звезды, у которой лучи содержат чувствительные к внешним воздействиям элементы (например, температуре, pH, функциональные группы) [39, 40] (Рисунок 3).

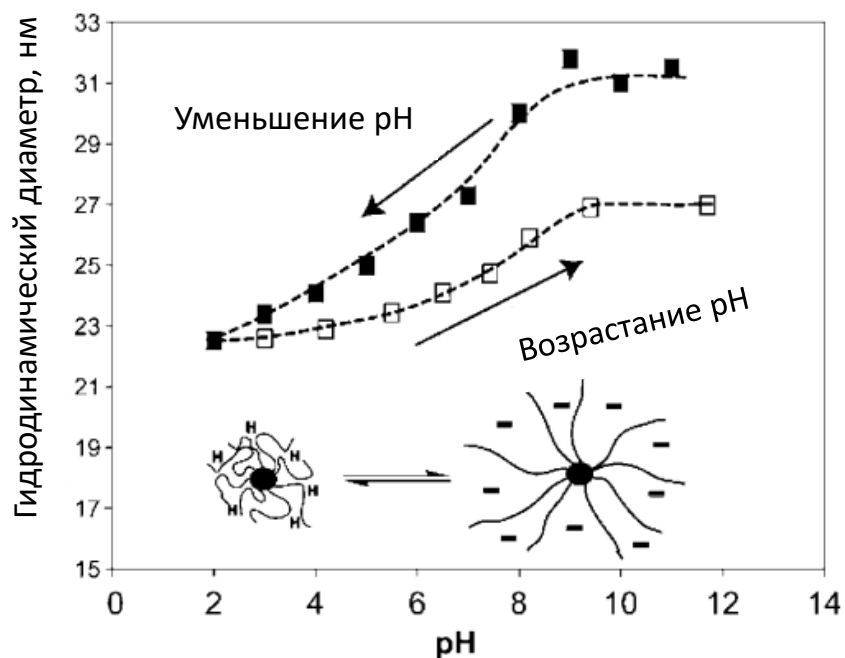


Рисунок 3 - Гидродинамические диаметры звездообразной полиакриловой кислоты из работы [40] при изменении pH и схематические изображения возможных конфигураций. Снижение pH из щелочных условий (закрашенные квадраты) и увеличение pH из кислых условий (белые квадраты)

Для звезд с высокой композиционной или топологической сложностью информация о точном структурном составе, полученная с помощью традиционного анализа ГПХ или ЯМР, более ограниченная. Подробный анализ может быть выполнен путем объединения этих методов с другими средствами разделения и обнаружения. Большинство синтетических полимеров проявляют структурную неоднородность в более чем одном параметре одновременно (например, ММ и химический состав); следовательно, объединение двух методов разделения позволяет оптимизировать чувствительность к данному свойству независимо в каждом «измерении». Эти методы называются двумерной (2D) хроматографией и особенно полезны для хроматографического анализа полимерных материалов, где наблюдаются большие статистические распределения и структурная неоднородность. Упоминается сочетание методов ГПХ и так называемой хроматографии температурно-градиентного взаимодействия (TGIC) [41, 42], которая является мощным инструментом для анализа звездообразных полимеров по сравнению с простой ГПХ.

При анализе звезд методом ^1H ЯМР спектроскопии полимерные резонансные пики расширены за счет статистического распределения среди множества аналогичных, хотя не идентичных, атомов окружения. Несмотря на это, данный спектроскопический анализ может быть эффективно использован для базовой характеристики и количественной оценки большинства звездообразных полимеров. Имеются данные, что для полимеров, синтезированных с помощью подхода «сначала луч», имеющих шитое ядро, метакрилатные сигналы изолированного ядра оказались сильнее, чем у такого же ядра, но с лучами, которые каким-то образом уменьшают подвижность сшивающих цепей, что подавляет их сигналы на конечном спектре [43].

Путем микроскопии звездообразные полимеры, учитывая их небольшие размеры, достаточно сложно, но возможно наблюдать с помощью таких методов, как АСМ [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51] (Рисунок 4) и просвечивающая или сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ / СЭМ) [41, 48, 49] (Рисунок 5).

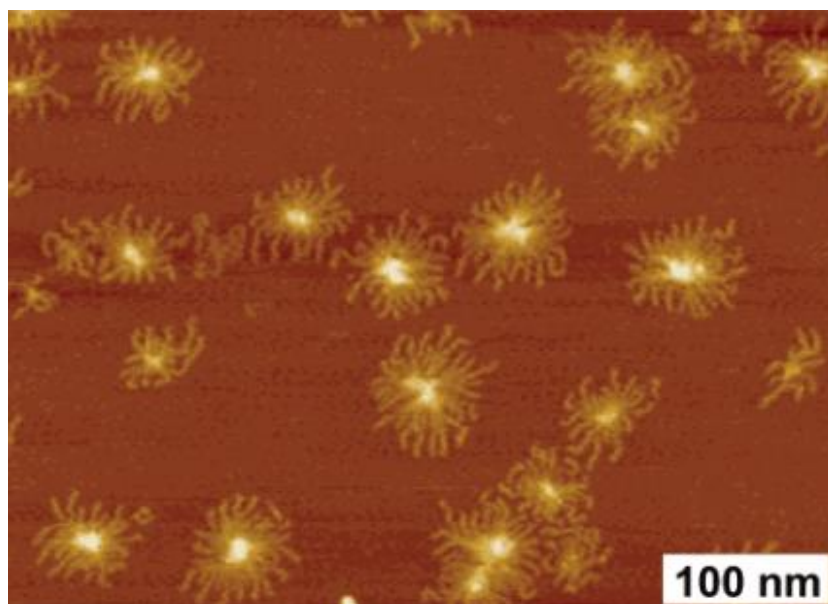


Рисунок 4 - Микрофотографии с АСМ для звездообразного сополимер поли-н-бутилметакрилата и метакрилат метилового эфира полиэтиленгликоля из работы [44]

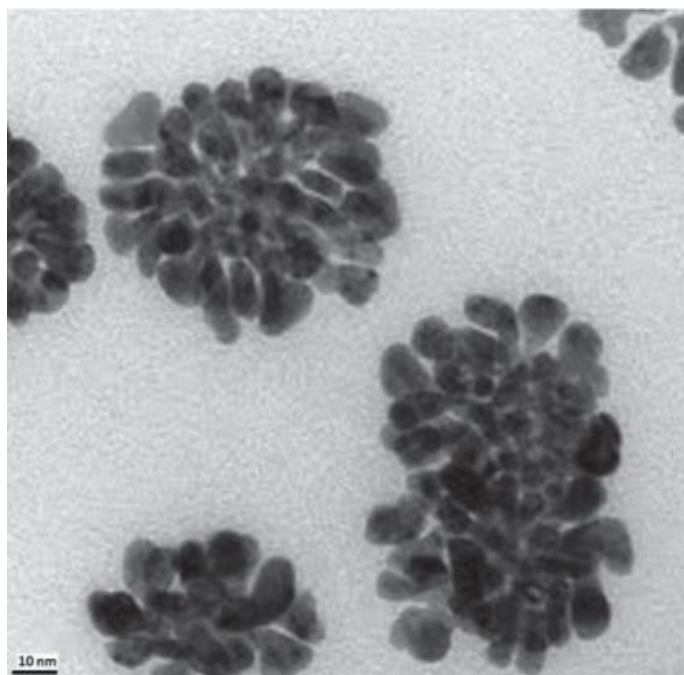


Рисунок 5 - Изображение звездообразного полистирола на полиуретановой дендритной матрице третьей генерации, полученное с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения из работы [48]

Размеры звезды часто ниже пределов разрешения, и в некоторых случаях распадаются на глобулярные структуры, скрывая тонкие структурные детали данного класса архитектурно сложных макромолекул. Тем не менее, последние достижения в инструментальных технологиях и другой микроскопии, например, оптическая микроскопия сверхвысокого разрешения [52], может вскоре преодолеть эти трудности, чтобы сделать прямое изображение звездообразных полимеров практическим инструментом для характеристики полимеров.

Основные параметры, которые следует учитывать при реологических измерениях – это ММ луча, функциональность ядра или число лучей (f) и размер ядра. Для звездообразных полимеров с низким f , ядро можно рассматривать как точку ветвления, которая не влияет на динамику полимерных лучей, то есть звездообразные полимеры имеют конформацию гауссова клубка, и релаксация напряжения не зависит от функциональности звезды. Однако для звездообразных полимеров с высоким f (в полимерах со значительным размером ядра) звезды принимают структуру ядро-оболочка и влияние ядра необходимо учитывать для анализа реологического поведения. Несмотря на большое количество публикаций,

касающихся синтеза звездообразных полимеров с использованием различных методов полимеризации, на удивление мало реологических исследований, посвященных звездообразным полимерам.

1.3 Исследования свойств звездообразных полимеров реологическими, термическими и рентгеновскими методами

Как уже было отмечено ранее, первые модели и работы по звездообразным полимерам рассматривали ядро малолучевых звезд как точку начала ветвления лучей и не придавали ей значения в плане влияния на реологические характеристики. Однако на настоящий момент существует ряд работ, который доказывает, что ядра звезд, особенно многолучевых, различной формы вносят значительный вклад в характер течения и отклика в реологических измерениях.

Наглядно это демонстрируется в работе [53], где были исследованы реология расплавов и кинетика кристаллизации звездообразных полиэтиленоксидов (PEO) с числом лучей 4-32, молекулярными массами от 5.5 до 12 кг/моль с помощью реологических методов, ПОМ и ДСК. Со ссылками на исследования Pakula [54], Kapnistos [55] и Vlassopoulos [56], изучавшими звездообразные полиизопрены, 1,4-полибутадиены и полистиролы, в выводах к данной работе утверждается, что вязкоупругие свойства звезд с низкой функциональностью f , имеющие около 16 лучей, зависят скорее от молекулярной массы луча, но не от числа лучей, то есть, релаксация данных звезд происходит через лучи и хорошо описывается вышеупомянутой моделью Milner'a и McLeish'a. Однако, начиная с числа лучей $f \sim 32$, в дополнение к релаксации лучей наблюдается медленный режим, который относится к движению центра масс всей звезды, и его нельзя четко отделить от релаксации лучей. Изучения кинетики кристаллизации показали, что для данных систем значительное влияние оказывает длина луча и незначительное влияние оказывает функциональность звездообразного полимера, а также отмечается более медленная кинетика кристаллизации в сравнении с линейными аналогами полимеров PEO.

В работе Snijkers'a [57] и коллег исследовали влияние микроструктуры ядра на реологическое поведение расплавов полимерных звезд. Были представлены

четыре звездообразных полимера с поли-н-бутилакрилатными (n-PBA) лучами, синтезированы с использованием ATRP; две звезды имели линейные ядра, на которых происходило инициирование с получением LBS10 и LBS20, $f = 10$ и 20 соответственно, а два других имели сшитые ядра и синтезированных по принципу «сначала луч» (CCS27 и CCS46, $f = 27$ и 46 соответственно) (Рисунок 6).

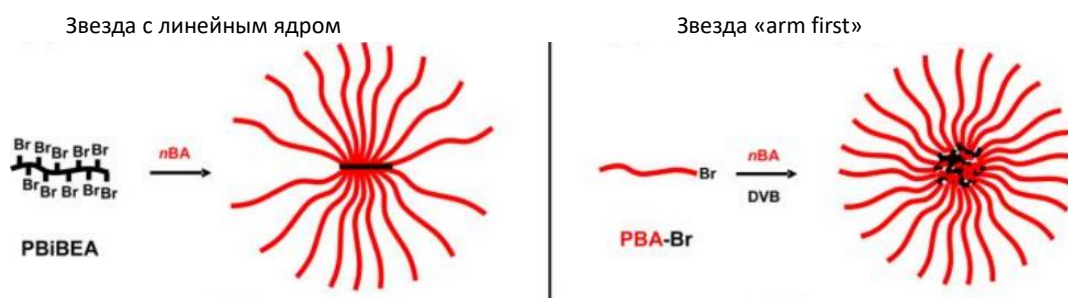


Рисунок 6 - Схемы синтеза звездообразных поли-н-бутилакрилатов с линейным ядром и методом arm-first из работы [57]

МУРР в разбавленном растворе показало, что звездообразные полимеры с линейной основной цепью (LBS) ведут себя как обычные звезды (с незначительным размером ядра), тогда как звезды с сшитым ядром (CCS) были больше похожи на коллоидные частицы с эффектом ядро-оболочка. Реология расплавов полимера LBS были аналогичны обычным гибким звездам с умеренной запутанностью. Небольшая разница при удлинении сердечника не оказывало заметного влияния на реологическое поведение. В вязкоупругом отклике двух полимеров LBS преобладала релаксация лучей, что было подтверждено с помощью моделирования, в то время как большие сшитые ядра в полимерах CCS сильно повлияли на их реологическое поведение. По данным МУРР, полимеры CCS в расплавах напоминали частицы, проявлявшие эффект ядро-оболочка, которые были плотно расположены со встречными, а не с запутанными лучами. Реология этих CCS полимеров показала гелеобразную степенную релаксацию в течение почти 8 порядков по частоте. Модули, соответствующие оболочке и ядру были дополнительно оценены по теории эластичности резины. Реологическая реакция оболочки была исследована при низких частотах, отклик ядра был измерен на более высоких частотах, и кооперативная структурная перестройка и взаимодействие

исключенного объема была исследована на промежуточных частотах. Это исследование демонстрирует, что микроструктура ядра оказывает значительное влияние на реологию полимеров CCS по сравнению с малыми линейными, особенно для тех, у кого большой размер ядра.

В работе [58] изучается вязкоупругий отклик звездообразных n-PBA, полученных через сшивание макрономеров через ATRP, с числом лучей 31 и 72, молярными массами $M_w = 180$ кг/моль и 466 кг/моль соответственно ($PDI = 1.17-1.19$), массовой долей ядра 9-18%, и сравнение их с линейными полимерами аналогичного химического состава, один имел $M_w = 5.3$ кг/моль с полидисперсностью $PDI = 1.05$, а другой 80 кг / моль с $PDI = 1.12$. Отмечается порог, который можно считать границей между мало- и многолучевыми системами $f=24$ луча, при котором реологические характеристики звездообразного полимера зависят не только от релаксации лучей, поскольку центр тяжести в виде ядра становится источником медленной релаксации. Работа показывает, что исходя из найденных величин по теории классической релаксации Rouse, а также Milner и McLeish [20] $M_e = 20$ кг/моль, $G_N^0 = 110$ кПа, $\tau_e = 0.045$ с для линейных н-бутилакрилатов, можно с хорошей точностью предсказать их вязкоупругий отклик, что наглядно демонстрирует сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей модулей от угловой частоты (Рисунок 7).

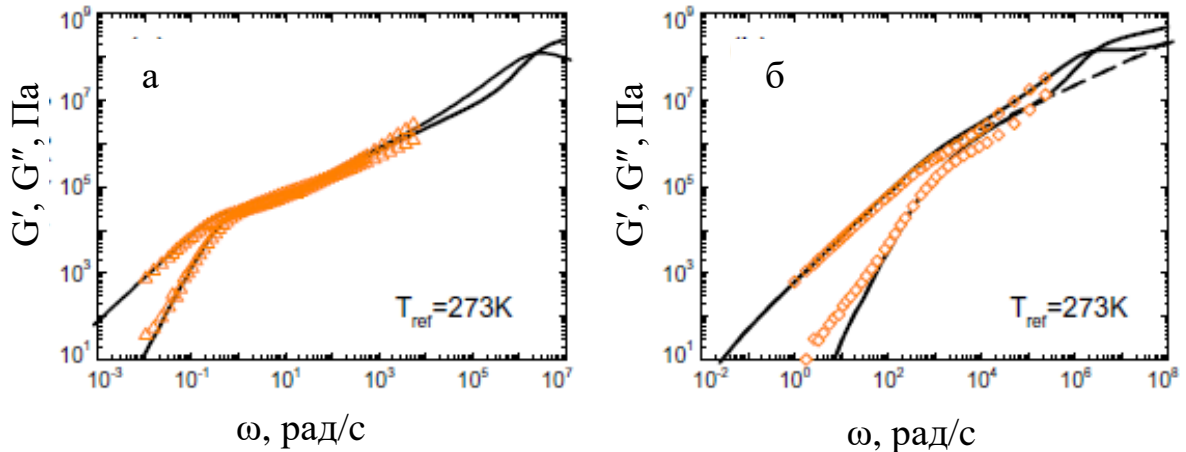


Рисунок 7 - Модули накопления и потерь линейных поли-н-бутилакрилатов с $M_n = 80$ кг / моль (а) и с $M_n = 5.3$ кг / моль (б): сравнение экспериментальных (символы) и теоретических (сплошные кривые) данных. На (б) также представлены прогнозы, полученные без учета сегментарной динамики (пунктирные кривые)

Однако для звездообразных полимеров в данной модели наблюдаются некие отклонения от теоретических значений и для таких систем она работает полуколичественно (Рисунок 8).

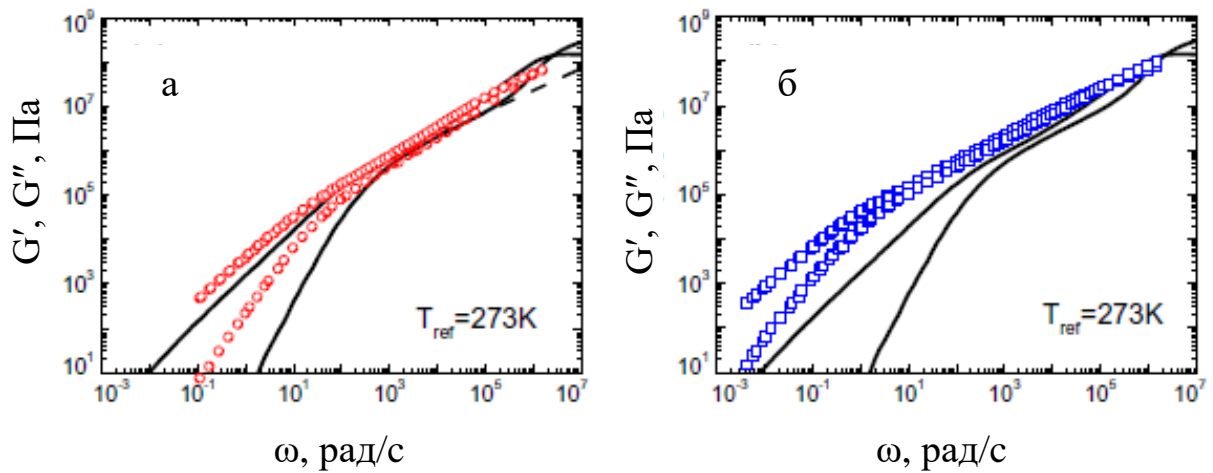


Рисунок 8 - Модули накопления и потерь звездообразных полимеров с 31 (а) и 72 (б) поли-н-бутилакрилатными лучами из работы [58]: сравнение экспериментальных (символы) и теоретических (сплошные кривые) данных. На (а) также представлены прогнозы, полученные без учета сегментарной динамики (пунктирные кривые)

Авторы объясняют данные отклонения тем, что у звездообразных полимеров релаксация лучей происходит быстрее, чем у линейных, так как они менее запутаны, а также тем, что, начиная с $f = 31$ ощущается вклад медленной релаксации, связанной с ядром, в добавление к релаксации лучей. Это явление уже связывается авторами с коллоидной природой подобных звезд, так как звезда находится в клетке ее соседей, в которой проявляются эффекты исключенного объема, наблюдаемые в плотных суспензиях частиц. В системе с $f = 72$ отклонения от теории становятся еще сильнее, в которой медленный коллоидный режим преобладает над терминальной релаксацией лучей из-за еще более массивного ядра.

В статье [54] довольно подробно описываются различные свойства звездообразных полиизопренов и полибутадиенов, в зависимости от длины и количества лучей. В частности, при сравнении четырех звездообразных 128-лучевых полибутадиенов с различными длинами луча: 7, 14, 28 и 56 звеньев с помощью метода МУРР авторы выявили следующую закономерность: максимумы пиков на оси вектора рассеяния s (нм^{-1}) с ростом длины луча уходили в более низкие значения, а у длин луча 28 и 56 уже практически не наблюдались. Сдвиг данного пика авторы связывают с увеличением межзвездных расстояний с увеличением длины луча, что также говорит о снижении концентрации центров звезд на единицу объема и уменьшение их межцентровой дистанционной корреляции. Авторы предсказывают, что для звезды с 7-звенным лучом могут также наблюдаться пики в более высоких значениях s , что может свидетельствовать об упорядоченном жидком состоянии. Для определения расстояния между центрами звезд авторы используют формулу $d = a/s_{\text{max}}$, где $a = 1,23$, таким образом, они посчитали $d = 13,1$ нм, $16,6$ нм, и $20,9$ нм для PB128-07, PB128-14 и PB128-28 соответственно, что они трактуют как приблизительный размер одной звездообразной молекулы, а также то, что данный размер связан с молекулярной массой отношением $d \sim M^{0,35}$.

Модельный эксперимент в данном исследовании свидетельствует о том, что многолучевые системы склонны к упорядочению. Авторы строили зависимости

для систем с одинаковой длиной луча, с разным количеством и наоборот, с разной длиной и одинаковым количеством лучей и заключили, что для звезд с небольшим количеством лучей наблюдаются только корреляционные дыры, тогда как звезды с числом лучей $f > 24$ вытесняют друг друга в пространстве и их центры масс предполагают четкие относительные положения. Позиции максимумов коррелируют с размерами звезд, как функция от общего количества элементов в звездах.

На примере двух звезд с одинаковой длиной лучей в 20 звеньев и разным количеством лучей: 16 и 64 авторы создали модели, показывающие, что в 16-лучевой системе максимум плотности внутри звезд ниже среднего значения по системе, а в 64-лучевой системе плотность в центре достигает средней плотности по системе, на основании чего авторы работы делают выводы, что в первом случае лучи соседних звезд проникают друг в друга, а после значения лучей 24 молекула звезды перестает быть проницаемой для элементов таких же соседних молекул. Помимо уже упомянутых выводов о том, что увеличение числа лучей способствует упорядочению звезд, авторы заключают с помощью еще одной зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от числа элементов, составляющих звезду, что размер звездообразного полимера слабо зависит от числа лучей, что связано с изменением упаковки элементов цепи внутри звезд.

Дальнейшие измерения модулей накоплений и потерь говорят о следующих фактах: во всех случаях при измерении 4- и 18-лучевых систем с различными длинами лучей видны два хорошо различимых процесса релаксации: высокочастотная релаксация, которая относится к сегментарному движению и низкочастотная релаксация, связанная с ориентационным расслаблением линейных цепей или лучей звезд («терминальный» процесс). В то время как сегментная релаксация не зависит от изменения параметров звезды, таких как количество и длина лучей, низкочастотная релаксация сильно зависит от длины луча. Время релаксации определяется пересечением модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') на зависимостях от угловой частоты (ω).

Качественно другая картина наблюдается для систем с 64 и 128 лучами, у которых терминальная релаксация в области $10^{-4} - 10^{-3}$ рад/с не является единым процессом, так как там наблюдается 2 точки пересечения G' и G'' . Помимо этого, изменение в числе лучей сильно влияет на релаксацию в низкочастотной области. Медленная релаксация отсутствует для малолучевых объектов, но с увеличением числа лучей она все отчетливее наблюдается на зависимостях модулей от частот.

Далее с помощью корреляционных функций авторы делают выводы, что у звезд с малым числом лучей динамика в основном контролируется ориентационной релаксацией лучей. Как только число лучей начинает превышать 24, появляется медленная компонента релаксации, которая значительно превышает релаксацию лучей, поэтому полная релаксация таких звезд должна быть связана с поступательным движением всей звезды на расстоянии, сопоставимом с размером звезды. Медленная составляющая корреляции положения должна быть отнесена к поступательному движению звезд в изначально занимаемом пространстве; в упорядоченной системе это может происходить только совместно с некоторыми соседями. Этот тип релаксации превышает размер одной звезды и, следовательно, становится самым медленным в системе. Порог между мало- и многолучевыми звездами в $f = 24$ также отмечается в работе [59].

Затем, по моделированиям зависимости времен релаксации, авторы делают следующие выводы: скорость сегментарной релаксации, как и ожидалось, не зависит от числа лучей, в соответствии с экспериментами. Слабая зависимость от количества лучей также наблюдается для времен релаксации лучей. В отличие от этого, времена релаксации, характеризующие смещения звезд (структурная релаксация) очень быстро увеличиваются для большого количества лучей, и этот процесс релаксации становится самым медленным для многолучевых звезд (с высоким f). Среднеквадратичные смещения центров масс звезд также указывают на качественную разницу в характере диффузии между звездами с маленьким и большим количеством лучей. Звезды с низкой функциональностью ($f = 4$) может плавно перемещаться во всем наблюдаемом диапазоне смещения почти случайным диффузионным движением. Вопреки этому поведение, для звезд с большим

количеством лучей ($f > 48$), отчетливое плато наблюдается во временной зависимости среднеквадратичного смещения, указывающее на свободное движение звезды на короткие расстояния (диффузия в «клетке»), но значительные препятствия для больших смещений, что приводит к резкому замедлению диффузии на расстояниях, превышающих размеры звезд. Эти результаты находятся в согласии с измерениями самодиффузии на концентрированных растворах многолучевых звезд.

В заключительном обсуждении авторы предполагают, что степень упорядочения в изучаемых системах в основном контролируется отношением радиуса ядра к толщине короны. Поэтому для звезд с большим количеством коротких лучей следует ожидать самую высокую степень упорядочения, тогда как звезды с длинными лучами могут показать ограниченный порядок, даже когда количество лучей велико. Тип порядка, наблюдаемый в расплавах многолучевых звезд, можно описать как жидкоподобный в макромолекулярном масштабе. Ни в реальных, ни в симулированных системах не были обнаружены какие-либо четкие признаки формирования решетки. Это, вероятно, связано с деформируемостью и формой колебаний звездных коронок. Они состоят из гибких лучей и остаются мягкими сферами, даже когда f большое и радиус ядра большой. Последнее хорошо подтверждено по динамическим свойствам изучаемой системы.

Релаксации, обнаруженные с помощью вязкоупругих измерений, как ожидалось авторами, отражаются в моделировании. Два вида релаксации наблюдаются во всех системах, одна связана с сегментарным движением, другая с расслаблением звездного луча. Скорость релаксации сегментарного движения независима от параметров структуры звезды, как в экспериментах, так и в симуляции. С другой стороны, наблюдалось, что релаксация звездного луча в значительной степени зависит от длины луча, но, по существу, не зависит от числа лучей. Интересным эффектом, наблюдаемым как в моделируемой, так и в реальной системах, был дополнительный медленный релаксационный процесс, появляющийся в системах с четким упорядочением звезды. Анализ результатов моделирования относительно динамики, а также наблюдение за движениями звезд

в этих системах, привели авторов к концепции, что это медленный процесс может быть связан с перестановками звезд в упорядоченном состоянии. Это может быть совместным процессом на макромолекулярном масштабе.

Помимо этого, авторы выделяют предельных 2 случая в звездообразных системах: первый вид - расплав, содержащий звезды с небольшим количеством длинных лучей, которые не упорядочиваются, и терминальная динамика в основном контролируется релаксацией лучей. Второй вид расплавов включает в себя звезды с большим количеством относительно коротких лучей, которые показывают четкое упорядочение и в котором самая медленная динамика контролируется структурными перестановками. Первую группу можно скорее рассматривать как типичную полимерную систему, но вторая группа показывает аналогии с коллоидами.

В статье Fitzgerald'a и коллег [60] полимерные звезды представлены простейшими разветвленными полимерами, поведение которых является промежуточными между линейными полимерами и твердыми коллоидами. Они состоят из ряда плеч или линейных полимеров f (также называемой функциональностью), ковалентно связанных на одном конце с общим центром. Степень взаимопроникаемости между соседними звездами зависит от f , а также от количества мономеров в каждом луче. При $f \rightarrow 1$ или 2, их свойства аналогичны свойствам линейных полимеров, в то время как при $f \rightarrow \infty$ частицы стремятся к стерически стабилизированным сферическим коллоидным частицам, имитирующие, таким образом, сферы с обширными эффектами исключенного объема. Динамика звездообразных полимеров значительно отличается от линейных полимеров из-за наличия единственной точки ветвления, которая предотвращает рептацию. Скорее, динамика звезды регулируется релаксацией лучей, а именно, колебаниями длины контура (КДК). КДК является энтропийно неблагоприятным процессом и экспоненциально зависит от количества зацеплений луча. Следовательно, звездообразные полимеры можно рассматривать как мягкие коллоиды, которые соединяют поведение линейных полимерных цепей и твердых сфер. Линейный реологический отклик полимерных расплавов звезд хорошо

известен тем, что существует два отдельных релаксационных процесса; релаксация луча (полимерное), которое не зависит от f , и структурный или релаксация центра масс (ядро), который является функцией f и размера звездообразного полимера. Однако нелинейная реология звездообразных полимеров менее изучена. Тем не менее, сочетание экспериментов и компьютерное моделирование может обеспечить более глубокое понимание реологических реакций звездообразных полимеров.

Чтобы правильно охарактеризовать длительный отклик плотной, звездообразной полимерной системы, по мнению авторов, требуется подход моделирования с обширными масштабами времени и длины. Крупнозернистая модель (highly coarse-grained model) идеально подходит для этой цели, где полимеры представлены в виде ряда бусин, с каждой бусиной, представляющей группу мономеров, или где каждый полимер представлен одной точкой. Последний случай лежит в основе алгоритма Responsive Particle Dynamics (RaPiD), которая была успешно применена в моделировании различных линейных и нелинейных поведении жидкости в растворах и расплавах. Недавно крупнозернистая модель среднего поля, где цепи представлены в виде случайных блужданий определенного луча была применена, чтобы предсказать нелинейный вязкоупругий отклик расплава звезды с небольшим количеством запутанных лучей, то есть, $f=4$. Однако алгоритм RaPiD, с его конкретным грубым подходом, может служить мостом между полимерами (с низким f) и коллоидами (с высоким f) и дополнительно предсказать реакцию как незапутанных, так и запутанных полимерных систем. Эта комбинация подчеркивает силу подхода RaPiD и сопоставляется в данной работе с новыми экспериментальными данными о линейном и нелинейном вязкоупругом отклике расплава звездообразного полистирола (PS). Звезды PS в данной работе имеют низкую молекулярную массу луча (ниже предела запутанности и, следовательно, считаются незапутанными), умеренное $f = 16$ и низкую полидисперсность ($PDI = 1.02$). Для моделирования авторы выбирают соответствующий потенциал средней силы для звездообразных полимеров, а также

авторы учитывают время релаксации, зависимое от расстояния между соседними звездами.

Затем проводились некоторые экспериментальные и количественные исследования на незапутанных или слегка запутанных звездчатых полимерных системах, но число таких исследований мало по сравнению с таковыми для запутанных звездообразных полимеров. Например, эксперименты, проводимые на расплавах распутанных звезд с умеренной и высокой функциональностью, показывают вязкоупругий отклик, соответствующий модели Rouse-Zimm для распутанных полимерных цепей. Кроме того, предыдущие исследования были сосредоточены в первую очередь на линейном вязкоупругом отклике практически без результатов на нелинейном отклике спутанных звезд. В данном исследовании, через комбинацию моделирования и экспериментов, исследователи устраняют дефицит исследований на расплавах запутанных звезд, изучая их линейную и нелинейную реологию.

В работе измерялась зависимость модулей накопления и потерь от угловой частоты, и констатируют на некотором отрезке начало релаксации точки ветвления, которая длится значительно дольше.

Далее в этой статье говорится о параметрах симуляции и среди них упоминается $n_0(r_{ij})$ - количество ограничений в равновесном состоянии. Звезды с малым f с длинными лучами представляют собой открытые структуры, которые могут легко проникать в соседние звезды, сходные по свойствам с линейными полимерами. С увеличением расстояния между звездами $n_0(r_{ij})$ быстро уменьшается, возможно, как линейная функция. Звезды большим f с короткими лучами представляют собой более компактные объекты, похожие на твердые коллоиды. Внутри радиуса короны объекта, согласно модели Daoud-Cotton'a, плотность мономера высока и линейна с расстоянием, за пределами радиуса короны плотность мономера имеет гауссово затухание. Для этих объектов $n_0(r_{ij})$ может быть аппроксимировано гауссовой функцией. Звезды с умеренным f , такие как PS-звезды в данном исследовании $n_0(r_{ij})$ аппроксимируется как гауссова

функция, учитывая, что эти звезды будет включать вклад небольшой локализованной области ядра.

В выводах данной работы значится хорошее согласие в симуляциях реакции на напряжение. Лучше всего симуляция работает при низких скоростях сдвига, где перенапряжения отсутствуют. В выводах также значится, что в симуляции и эксперименте звездообразный полистирол с $f = 16$ ведет себя, скорее, как мягкая частица, чем как твердый коллоид. Также модель, описанная в статье, хорошо описывает релаксацию напряжений, особенно при высоких скоростях сдвига. Но существующие отклонения объясняются тем, что в текущий алгоритм RaPiD, на котором основаны все симуляции, не включает в себя деформируемость сферических частиц несмотря на то, что качественно эта модель хорошо предсказывает поведение. Добавление этого параметра позволит предсказывать линейный и нелинейный отклик запутанных и незапутанных звездообразных полимеров.

В обзоре [56] авторы отмечают, что линейные полимеры и коллоиды представляют собой два наиболее изученных класса мягких материалов из-за их интересных свойств и широкого распространения и применимости. Они представляют собой крайности в пространственной организации большого числа низкомолекулярных единиц, в первом случае это линейные гибкие струны и во втором случае жесткая компактная сборка с определенной формой (например, сферической). Эта архитектурная разница вызывает значительные различия в динамике и, следовательно, в свойствах этих классов соединений. В частности, полуразбавленные растворы гомополимеров характеризуются коллективными колебаниями концентраций, контролируемые осмотическим давлением системы, которые отражают слабое взаимодействие в мономерных масштабах, поэтому для достижения даже ближнего порядка в таких системах требуются высокие концентрации. В противоположность, коллоидные частицы твердого вещества проявляют динамическое поведение, зависящее от размера и управляемое коллективными тепловыми флуктуациями, и в таких системах упорядочение происходит при сравнительно небольших плотностях и является дальним.

Многолучевую систему авторы рассматривают как перспективную промежуточную систему, у которой мягкость можно регулировать. Авторы рассматривают звезды как идеальные по своей природе стабильные частицы, демонстрирующие морфологию «ядро-корона» с двумя характерными масштабами длины: маленький, который представляет собой размер самозападающего сегмента (объекта взаимодействия) и имеет полимерную природу, и большой, который обычно представляет общий радиус звезды и имеет коллоидный характер.

Имеющиеся результаты позволяют авторам констатировать наличие взаимопроницаемости звезд при числе лучей меньше 24 и непроницаемости макромолекул при $f > 24$. Отмечается, что молекулярно диспергированные в хорошем растворителе, такие гиперзвезды имеют жидкоподобный порядок, так как их концентрация превышает концентрацию перекрытия c^* , как показали эксперименты малоуглового нейтронного (SANS) и рентгеновского (МУРР) рассеяния. Причиной их жидкоподобного образования структуры является повышенное осмотическое давление, которое нарушает баланс упругой энергии энтропийно вытянутых плеч.

Также имеющиеся данные показывают, что соотношение гидродинамического радиуса R_h , который можно получить из соотношения Стокса-Эйнштейна, и радиуса вращения R_g , определяемого с помощью светорассеяния, в хорошем растворителе (циклогексане) слабо возрастает с увеличением числа лучей, а именно, достигая значений 1.24 для $f = 18$, 1.28 для $f = 32$ и 1,4 для $f = 64$ или 128.

В данной работе более подробно описывается характер типов релаксаций, отмеченный в [54]. Выше так называемой «концентрации перекрытия» звезды имеют 3 механизма релаксации и взаимодействий: кооперативная диффузия, самодиффузия и структурная релаксация; при этом первый процесс имеет полимерную природу, два других показывают коллоидный характер звезд. 128-лучевые системы автор называет «мягкими коллоидными сферами с небольшим отклонением от поведения жестких сфер» а 32-лучевые – запутанными полимерами.

Далее, при анализе зависимостей модулей накоплений и потерь от частоты для 64 и 128-лучевых звезд, авторы выделяют 4 области: область стеклования (простирающуюся до частоты ω_s), частота переходного режима Роуза (до ω_e), резиновое плато (до ω_R), и терминальную область (до ω_c), последняя из которых резко отличается от таковой для малолучевых объектов, линейных гомополимеров или коллоидных твердых сфер (Рисунок 9).

Обнаружено, что все изученные полибутадиеновые звезды и их линейные аналоги имеют тот же G_N^0 , подразумевая, что они имеют одинаковую молекулярную массу зацепления, M_e . Релаксация при частоте ω_R обусловлена релаксацией лучей и происходит независимо от их числа.

Таким образом, сложные полимерные системы, такие как расплавы многолучевых звезд или расплавы мицелл в разделенных микрофазах блок-сополимерах проявляют сложную динамику в результате упорядочения макромолекул или мицелл. Структура в них развивается благодаря сильному эффекту исключенного объема между структурными элементами на макромолекулярном масштабе, которые приводят к дополнительным режимам релаксации.

В выводах данного обзора значатся следующие позиции: динамический отклик многолучевых звездообразных полимеров отражает их гибридный полимерно-коллоидный характер. Лучи звезд ответственны за первый, а целые макромолекулярные ядра за последний. В растворе выше c^* - концентрации перекрытия флуктуации концентрации и плотности релаксируют через полимерную кооперативную диффузию, коллоидную самодиффузию и структурную релаксацию. Зависимость динамики от концентрации отражает топологию звезды (вытянутые лучи) и отличает поведение звезды от поведения линейных гибких гомополимеров. В состоянии расплава двухступенчатая вязкоупругая релаксация в концевой области означает, что быстрая релаксация полимерного луча и более медленные коллоидные структурные перестройки

слабоупорядоченных звезд являются следствием макромолекулярного исключенного объема.

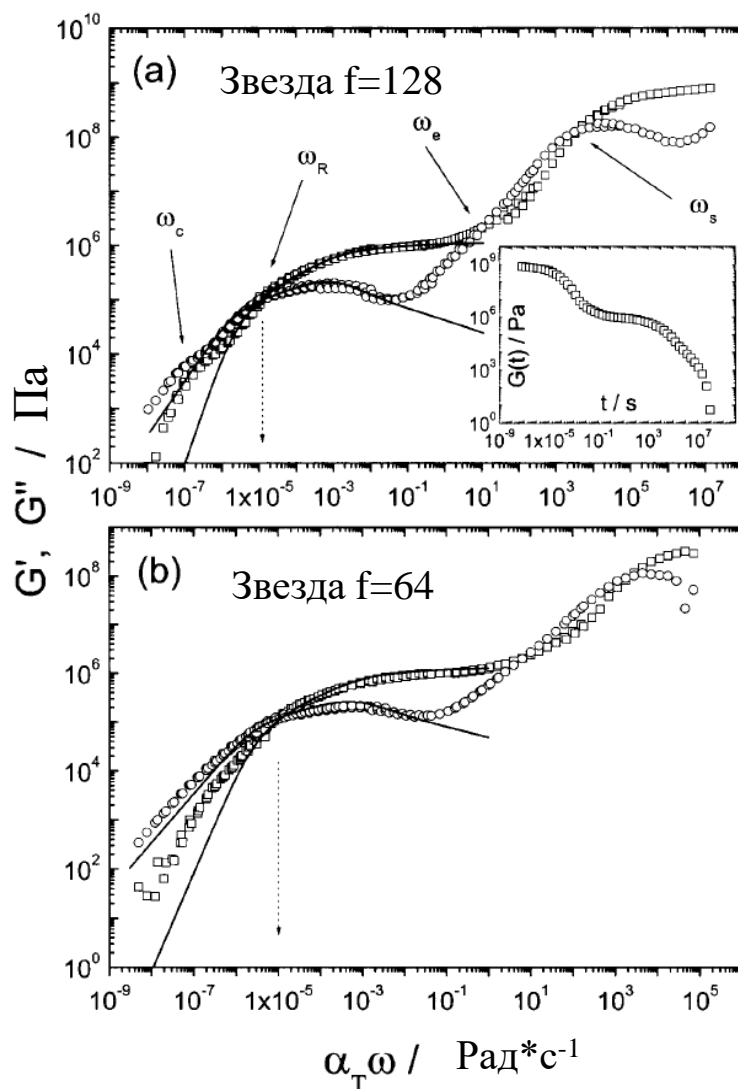


Рисунок 9 - Мастер-кривые модулей накопления (квадраты) и модулей потерь (круги) из работы [56] 128 (a) и 64 (b)-лучевых звездобразных 1,4 – полибутадиенов в интервале температур от 150 до -103 °C. Вертикальные пунктирные стрелки указывают обратные времена релаксации луча, которые не зависят от f . Сплошные линии представляют собой предсказания теории Milner и McLeish для процесса релаксации луча для G' и G'' . На вставке к (a): модуль линейной релаксации $G(t)$ как функция времени для 128-лучевой звезды

Касательно термических свойств звездобразных полимеров, в ранее упомянутом обзоре [39] отмечается влияние звездобразной архитектуры на такие термические свойства, как температура стеклования (T_g), температуру плавления

(T_m), температуру кристаллизации (T_c), температуру разложения (T_d), а также на степень кристалличности. Все вышеперечисленные параметры обычно имеют более низкие значения для звезд по сравнению с линейными полимерами. В звездообразных полимерах наблюдается градиентное распределение сегментарной подвижности и конформации от центра ядра до концов лучей, согласно модели Daoud-Cotton'a. При незначительной массовой доле ядра и его низкой функциональности термические свойства звездообразного полимера регулируются в основном его лучами. При возрастании массовой доли ядра увеличивается и его влияние на тепловые свойства, нарушая равномерность распределения сегментарной подвижности, выражающуюся, например, в более растянутых и плотных цепях рядом с ядром. В качестве примера можно привести работу с звездообразными PLLA [61], содержащими 16-21 лучей. Показано, что при схожих молярных массах 71-72 тысячи кДа, температуры стеклования и плавления звездообразных полимеров понизились на 4.9 и 46.6 °C соответственно по сравнению с линейными аналогами. Помимо этого, разные степени кристалличности привели к двум пикам плавления для звездообразного полимера в отличие одного пика для линейного полимера. Степень кристалличности звездообразного полимера имела значение 0.25, что также намного ниже таковой у линейного аналога (0.41) в силу того, что в звездообразном полимере глобулярная структура ограничивает упаковку лучей для кристаллизации. Отличие в температурах начала и конца разложения также присутствует и составляет для звездообразного полимера 210 и 287°C, а для линейного аналога 250 и 307°C соответственно.

Также в работе Kim'a и коллег [62] исследуются звездообразные полимеры с небольшим количеством лучей: 3, 4 и 8, состоящих из PEO, PEO-b-PLLA, PEO-b-PCL (поли-(ε-капролактон)). Результаты показали, что температура плавления смещается в более низкую область с увеличением числа лучей, а именно, 55.5, 49.1 и 40.7°C для звезд PEO с 3, 4 и 8 лучами, соответственно, все они были ниже 63.1 °C для линейного аналога PEO. Помимо этого, также связанные с кристалличностью свойства, такие как ширина пика и теплота плавления, а также

степень кристалличности, тоже снижались с увеличением числа лучей. Для звездообразного сополимера PEO-b-PLA наблюдались аналогичные зависимости, а для звездообразного сополимера PEO-b-PCL наблюдалось понижение температуры плавления и степени кристалличности только для PEO блока, в то время как для PCL блока наблюдалось только понижение температуры плавления, а теплота плавления и степень кристалличности возрастали.

Yuan и коллеги недавно сообщили о исследовании термических свойств звездообразных полимеров miktoarm, содержащие плечи PLLA и PEO и ядро POSS [63]. Значения степени кристалличности гомолучевых звезд PLLA и PEO были ниже, чем те из их соответствующих линейных полимеров. Двойные пики плавления и кристаллизации также наблюдались для miktoarm звезд, поскольку у плеч PLLA и PEO есть отдельные домены, связанные смешанными доменами. Эти отдельные домены показывают тепловые свойства отдельных плеч PLLA и PEO, отличные от их линейных полимеров. Все вышеописанные свойства, а именно, T_m , T_c и X_c из PLLA и PEO-лучевых miktoarm звезд имеют более низкие значения, чем те, что для соответствующих гомолучевых звезд из-за несовершенств кристаллизации, возникающие в результате взаимного вмешательства этих двух разных видов лучей в одном и том же miktoarm звездообразном полимере.

Аналогичная зависимость для различных фазовых переходов наблюдается в работе [64], где были синтезированы звездообразные сверхразветвленные полимеры на основе сложного полиэфира бис-(гидроксиметил)пропионовой кислоты (MPA) с метилметакрилатными (MMA) и PS лучами в сравнении с линейными аналогами. В системе PMPA-PMMA T_g были во всех случаях меньше линейного PMMA, и T_g увеличивалась от генераций G2 (16 лучей) до G4 (64 луча) PMPA-PMMA. Напротив, для PMPA-PS системы, хотя и T_g во всех случаях были меньше, чем линейный PS, T_g снижалась с G2 до G4-PMPA-PS.

Однако, для силоксановых звездообразных полимеров, число лучей в которых не превышает 12 в ранее упомянутой работе [32], наблюдаются T_g , незначительно отличающиеся от линейного ПДМС (от -123°C до -125°C), что немного расходится с другими классами звездообразных полимеров.

1.4 Практическое применение звездообразных полимеров с различными структурами

Звездообразные полимеры из разных химических составляющих в пределах одной структуры подвержены микрофазной сегрегации в массе, приводящая к интересным самоорганизующимся морфологиям и наноструктурам, часто с отчетливыми отличиями от их линейных аналогов. Наиболее изученными звездообразными полимерами с подобными процессами организации являются сополимеры с разнородными лучами, исходящими из центрального ядра, называемые в литературе *microarm* [65], и звезды с однородными блок-сополимерными лучами, исходящими из ядра (то есть, звездообразные блок-сополимеры) [66]. Преимущество использования *microarm* звездообразных полимеров для формирования объемных наноструктурированных сборок является легкость, с которой они образуют трехмерные периодические, а не двумерные структуры. Это связано с ограничениями нескольких (то есть более двух) разных типов полимеров в центральной точке ветвления, которая приводит к границе между отдельными полимерными фазами.

Одним из самых интересных сополимеров для самоорганизации является простая ABC *microarm* звезда, состоящая из трех химически разных лучей. Данные структуры являются первой точкой ответвления от традиционных блок-сополимеров к звездообразным химически гетерогенным структурам можно найти в работе Li и коллег [67], которые продемонстрировали организацию таких звездообразных полимеров в многокомпонентные мицеллы различной морфологии в водных растворах.

Совсем недавно интерес к подобным звездообразным сополимерам был возобновлен благодаря их возможности образования наноструктурированной морфологии в массе, с несколькими работами, детализирующими формирование структурно точной «архимедовой черепицы» [68, 69] (Рисунок 10), которые долгое время не наблюдались для аналогичных линейных блок-сополимеров.

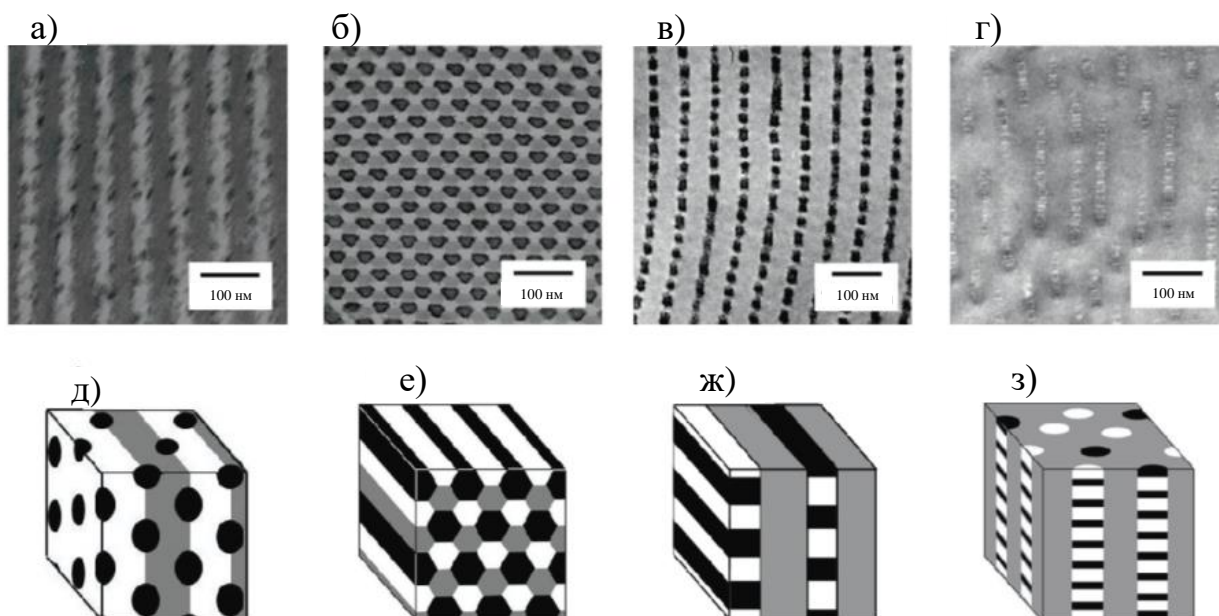


Рисунок 10 - Различные морфологии в работе [69] из звездообразных молекул типа полиизопрен (I), полистирол (S) и поли(2-винилпиридин) (P) состава $I_1:S_1:P_{x1}$. Значения x_1 : (а) 0.2, (б) 0.7, (в) 3 и (г) 10

Эти структуры были предсказаны с помощью моделирования Монте-Карло, и считается, что образуются они отчасти потому, что каждый тип луча ковалентно прикреплен к одной точке (то есть ядру), ведущей к трехфазной границе. Данная ситуация не возникает для линейных сополимеров. Поперечные сечения пленок, полученных из таких материалов, демонстрировали замечательную регулярность и разнообразие структур, которые зависели в первую очередь от объемной доли каждого типа луча. Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (χ) был достаточно высоким для того, чтобы привести полимеры в массу к микрофазной сегрегации. Эти живописные наноструктуры получили название морфологии «калейдоскопа» по понятным причинам. Контроль над формированием структур таких нанодоменов представляет особый интерес в области производства устройств для электроники.

Nunns и соавторы [70] показали формирование архимедовых мозаичных структур с использованием ABC-miktoarm звездообразного полимера с «металлоблоком» поли-(ферроценилэтилметилсилана) (PFS) в качестве одного из типов лучей, наряду с двумя другими типами лучей из полистирола и полиизопрена

для формирования наноструктурированных пленок с металлосодержащими доменами, которые должны быть устойчивым к травлению при постобработке и функционировать в качестве маски для передачи структуры. Морфология пленок была легко изменена путем изменения объемных долей каждого типа луча в соответствии с теорией и характеризуется анализом ПЭМ.

Исследования свойств mikroarm звездообразного полимера A_2B -типа, с двумя плечами PS и одним плечом, полученным из POSS, недавно были выполнены Goseki и коллегами [71]. POSS-содержащие полимеры представляют собой органо-неорганические гибриды, которые быстро стали предметом большого исследовательского интереса из-за их клеточной структуры и высокой растворимости. В A_2B структуре звезды были скомбинированы гибкие сегменты PS и стержнеобразное производное полимера POSS, чтобы показать интересные морфологии, которые удобно контролировать, изменяя объемные доли сегментов PS. Эти полимеры показывают отчетливые отличия от их линейных аналогов, обусловленные повышенной «межповерхностной кривизной». В частности, объемную долю лучей PS можно отрегулировать так, чтобы были получены цилиндры стержнеобразных доменов из POSS, в то время как соответствующий линейный diblock-сополимер с аналогичной объемной долей PS показал только пластинчатую морфологию, что указывает на решающее значение разветвленной или звездообразной структуры на локальное увеличение межфазной кривизны на границе раздела фаз.

Организацию морфологии для звезд в массе с $f > 3$ гораздо сложнее предсказать. Работа Ree и соавторов [72] явилась развитием идеи mikroarm звездообразных полимеров, в которой синтезировали 9-лучевую звезду с тремя различными типами лучей (то есть звезда $A_3B_3C_3$ (PS)₃-(поли(4-метоксистирол)₃-полиизопрен)₃) и ее организация в тонкие пленки была исследована методом рассеяния рентгеновских лучей *in situ* (GIXS) с использованием источника синхротронного излучения. Анализ GIXS выявил сложные, но высокоупорядоченные гексагональные морфологии звездообразных полимерных тонких пленок. При нагревании до температуры выше 190 °C было обнаружено, что часть

конструкции поворачивается на 30° для получения структурного изомера, который сохраняется при охлаждении

Вышеприведенные примеры самоорганизации mikroarm звездообразных полимеров могут быть полезны в областях создания шаблонов и изготовления устройств.

Существует целое направление, в котором звездообразные сополимеры с амфифильной архитектурой используются для доставки лекарственных препаратов, которые можно вводить в подобные структуры как молекулу «гостя» [73, 74]. Одним из недавних представительных исследований в этом направлении стала работа [75], в которой был разработан механизм доставки лекарств, позволяющий пропитку и элюирование гидрофильных лекарств из гидрофобного полимерного материала. Это стало доступным благодаря синтезу звездообразных амфифильных полимеров с гидрофильными ядрами, в роли которых выступал полиэтиленгликоль, полученный с помощью ATRP под действием ультрафиолета, и гидрофобной короной, в качестве которой был задействован поликапролактон (PCL), полученный полимеризацией с раскрытием циклов (Рисунок 11).

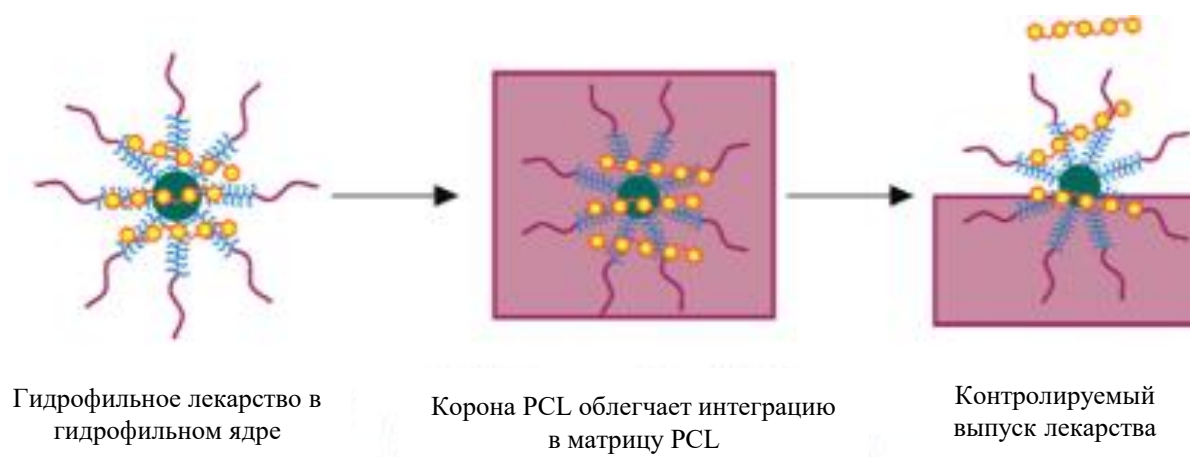


Рисунок 11 - Схема высвобождения гидрофильного лекарства в гидрофобную матрицу и участием звездообразного полимера из работы [75]

Авторами была проиллюстрирована цитосовместимость с матрицей PCL, в который были загружены полученные звездообразные полимеры, посредством адгезии и пролиферации эндотелиальных клеток человека в течение 7 дней при загрузке звезд до 40% масс., также продемонстрирована успешная загрузка

гидрофильного лекарственного препарата гепарина в ядро звездообразного полимера, достигнув эффективности загрузки и содержания 50 и 5% соответственно. Также, звездообразные полимеры, нагруженные гепарином, были включены в матрицу PCL, и было продемонстрировано замедленное высвобождение гепарина в течение более 40 дней. Эти результаты подтверждают использование ядер сшитых звездообразных полимерных амфифильных соединений для доставки гидрофильных лекарств из гидрофобных полимерных матриц. Эти материалы были разработаны для применения в качестве стентов для коронарных артерий с лекарственным покрытием и биоразлагаемых материалов, но эта гибкая платформа для доставки лекарств может оказать влияние на широкий спектр медицинских применений.

Также Родионов и коллеги [76] синтезировали звездообразные наночастицы полистирола, функционализированные азидными группами путем полимеризации микроэмульсии стирола, дивинилбензола и 4-азидометилстирола в качестве первой стадии, а дальнейшая модификация проводилась с помощью реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого медью (CuAAC), присоединяемыми лучами звезды был пропаргиловый эфир полиэтиленгликоля. В результате был получен звездообразный полимер (PS-(N₃)-PEO), который был полностью диспергируемый в воде и более того, мог действовать как водорастворимый носитель для несовместимых с водой или гидрофобных катализаторов. В качестве примера была продемонстрирована инкапсуляция гидрофобного красителя Nile Red.

Другим применением звездообразных полимеров может быть их добавление в качестве компонентов мембран. В работе Li и коллег [77] звездообразные полимеры с линейными ответвлениями из PEO и ядрами из цикло-PEO, изготовленные методом фазового разделения, участвовали в образовании пористых гелевых полимерных электролитов (PGPE). При добавлении 20 масс. % звездообразного PEO в мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) они имели наибольшее количество пор с равномерным распределением по мембране. Также при данном соотношении компонентов в мембране обеспечивалась

конкурентоспособная ионная проводимость $1.27 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ и $2.89 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что добавление звездообразных полимеров в линейные ветви РЕО и ядра цикло- РЕО в PGPE заметно улучшает электрохимические характеристики элемента металлический литий / LiFePO_4 , полученный с использованием PGPE.

В еще одной работе команды Matyjaszewski [38] синтезировался звездообразный полимер, состоящий из блок-сополимера поли(акриловой кислоты) и поли(N-изопропилакриламида) (РАА-b-PNIPAm) диаметром $\sim 30 \text{ нм}$ с различными коэффициентами блокировки для температурно-запрограммированного высвобождения модельного антимикробного агента (кристаллический фиолетовый, CV) при значимом для растений pH (Рисунок 12).

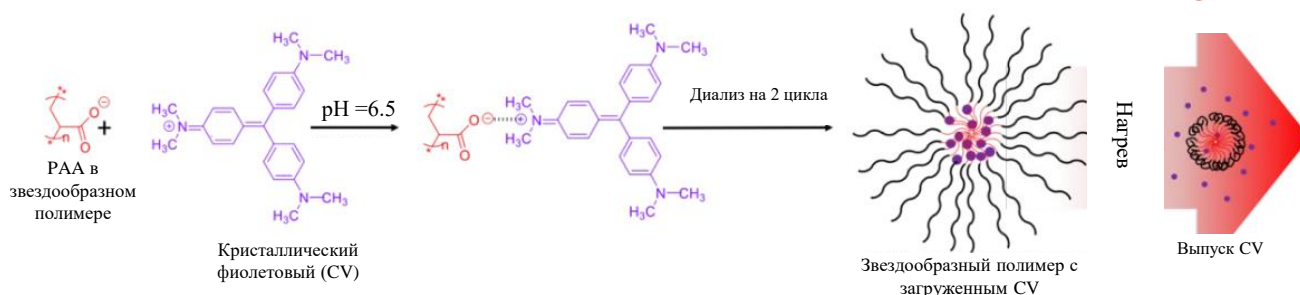


Рисунок 12 - Механизм и порядок загрузки CV в звездообразные полимеры из работы [38]

Исследовались степень чувствительности звездообразного полимера к высвобождению CV *in vitro* в листьях томатов при различных температурах – от 20 до 40°C , разных значениях pH, а также регулируемым параметром являлось соотношение блоков РАА и PNIPAm. Результаты, полученные в работе, показывают, что звездообразный полимер данного строения является эффективным программируемым агентом для доставки в растения катионных агрохимикатов для защиты от тепловых нагрузок.

В работе японских ученых [78] был приготовлен звездообразный полимер PNIPAm с сшитым ядром, с 17 полимерными ответвлениями методом RAFT-полимеризации. Здесь конец внешней цепи плеча PNIPAm содержал карбоксильную группу. Поведение этого полимера при агрегации при pH и

термическом воздействии было изучено в водном растворе с использованием спектрофотометрии в УФ-видимом диапазоне, динамического рассеяния света, статического рассеяния света (SLS) и ПЭМ. Путем сравнения интенсивностей светорассеяния агрегатного и унимерного состояний, было оценено число агрегатов при различных значениях рН ниже и выше температуры фазового перехода ($T_{\text{фп}}$). Эти результаты были подтверждены измерениями SLS и ПЭМ. Ниже $T_{\text{фп}}$ два звездообразных полимера агрегированы из-за наличия гидрофобных взаимодействий при рН 4. При рН 5 звездообразный полимер существует как унимер. Цепи в звездообразном полимере в унимерном состоянии расширялись при рН 10. Выше $T_{\text{фп}}$ звезды PNIPAm были плотно агрегированы примерно с 57 полимерами при рН 4, тогда как шесть полимеров были слабо агрегированы при рН 5, и полимер в унимерном состоянии сжимался при рН 10. Это исследование полезно для понимания агрегационного поведения звездообразных полимеров, реагирующих на изменение рН.

Звездообразные сополимеры использовались и при генной терапии таких заболеваний, как слепота, диабет, муковисцидоз, болезнь Паркинсона, рак и гемофилия, которая определяется доставкой соответствующих генетических материалов, таких как плазмидная ДНК, миРНК, shРНК и микроРНК, в клетки. ДНК и миРНК, являющихся отрицательно заряженными и гидрофильными, и, следовательно, их прохождение через отрицательно заряженные гидрофобные мембраны довольно сложно достичь. Кроме того, данные нуклеиновые кислоты могут быть легко разрушены ферментами, прежде чем они достигнут ядра, инкапсуляция этих молекул становится необходимой для успешной трансмембранной доставки. Нуклеиновые кислоты могут быть заключены в макромолекулы, известные как векторы, которые могут быть разделены на вирусные и невирусные векторы. Вирусные носители (например, аденовирусы, аденоассоциированные вирусы и ретровирусы) первоначально использовались в качестве переносчиков генов; тем не менее, несколько недостатков, в том числе потенциальный иммунный ответ на векторы трансфекции, ограничение в количестве и размер генетических материалов, и высокая стоимость производства

ограничили их клиническое применение. Это привело к разработке невирусных генных векторов, полученных из синтетических полимеров. Обычно в качестве векторов трансфекции для размещения отрицательно заряженных нуклеиновых кислот используются катионные полимеры, так как они способны образовывать электростатические комплексы с отрицательно заряженными нуклеиновыми кислотами, такими как ДНК, полиплексы, которые могут проходить через клеточные мембраны. Однако эффективность генной трансфекции сильно зависит от физических свойств катионных полимеров, в состав которых входит молекулярная масса, архитектура, степень ветвления и плотность заряда звезд. Исследование [79], проведенное для определения эффектов степени полимеризации лучей 2-(диметиламино)-этилметакрилата (DMAEMA) звездообразного гомополимера по эффективности трансфекции модифицированного плазида pRLSV40 на раковых клетках HeLa человека, показало, что общая эффективность трансфекции уменьшается с увеличением степени полимеризации (от 10 до 100). Количество лучей у звездообразных полимеров варьировалось от 20 до 72, их гидродинамические диаметры варьировались от 7 до 31 нм. Авторы заключают, что звезды со степенью полимеризации 10 являются лучшими реагентами трансфекции. Подбором количества используемого звездообразного полимера и плазмидной ДНК, используемой для трансфекции, авторы оптимизировали общую эффективность трансфекции до 15%, что сопоставимо с оптимальной общей эффективностью трансфекции коммерчески доступного реагента трансфекции SuperFect - 13%.

В другом исследовании Ху и коллег [80] звездообразный PDMAEMA с β -циклодекстриновым (CD) ядром, а также с полиэтиленгликолевым эфиром этилметакрилата (PEGEEMA) в качестве лучей показал повышенную эффективность генной трансфекции и низкую цитотоксичность по сравнению с линейным гомополимером PDMAEMA с сопоставимой молярной массой.

Склонность звездообразных полимеров к образованию пленок была продемонстрирована в работе Connal [81], где были получены звездообразные ПДМС, полиэтилакрилаты, полиметилакрилаты, поли-третбутилакрилаты и

полиметилметакрилаты с использованием подхода arm-first методом ATRP, молярные массы которых составляли от 255 до 570 кДа, число лучей от 19 до 38, а значения индексов полидисперсности от 1.12 до 1.3. Те полимеры, которые имели температуру стеклования ниже 48°C, имели способность формировать пористые пленки в виде сот на неплоских поверхностях, которые потенциально можно применять в качестве биосенсоров.

Недавно звездообразные полимеры зарекомендовали себя в качестве новых межфазных стабилизаторов для капель эмульсии. В частности, было показано, что CCS полимеры, имеющие несколько лучей и плотно сшитое ядро, являются эффективными и универсальными поверхностно-активными веществами для ряда эмульсионных систем масла в воде (O/W) и воды в масле (W/O). Поэтому CCS полимеры могут представлять новый класс стабилизирующих агентов, которые связывают ПАВ-подобное и частицевидное поведение, что может предложить новые возможности для конкретных применений. В частности, легкость, с которой звездообразные полимеры можно сделать чувствительными к различным внешним воздействиям, представляет огромный интерес для применений, в которых переключение между стабильным и нестабильным эмульсионным состоянием крайне желательно. Использование чувствительных к стимулам полимеров CCS для запуска обратимых процессов эмульгирования-деэмульгирования, было показано Chen и коллегами [82] на примере синтезированных с помощью RAFT-полимеризации звездообразных 2-метоксиэтилакрилатов-сополиэтиленгликольакрилатов (MEA_x-co-PEGA_y) и является интересным примером возможностей этих систем, которые были использованы для стабилизации высокой внутренней эмульсионной фазы (HIPE) (т.е. эмульсии, которые имеют объемную долю внутренней фазы больше 0.74) системы «додекан в воде». Данный звездообразный полимер является чувствительным к температуре и соли, что позволяет вызывать эмульгирование / деэмульгирование по требованию. Терморезистивная природа таких полимеров обуславливает термически вызванное деэмульгирование полимеризованных эмульсий CCS с быстрым ответом. Затем с данной смесью повторно проводили четыре цикла эмульгирования-

деэмульгирования и, как показано авторами, это не оказывает вредного воздействия на последующие образовавшиеся эмульсии, то есть процесс был полностью обратимым. Высокая степень контроля и перестраиваемость по температуре, при которой эти системы дестабилизируются, может представлять интерес для применений, где вызванный ответ желателен в той или иной среде, например, при доставке лекарств.

Той же группой ученых под руководством An был синтезирован pH-чувствительный PDMAEMA CCS полимер для образования эмульсий в смеси толуол/вода, которые инвертируют из системы W/O при высоком pH в систему O/W при низком pH [83]. Это было охарактеризовано с помощью измерений проводимости и коррелирует с межфазной энергией при различных pH. Результаты показали четкое изменение от водной непрерывной фазы с высокой проводимостью с низкими значениями pH ($\text{pH} < 7$) до непрерывной масляной фазы низкой проводимости с высокими значениями pH ($\text{pH} > 8$) (Рисунок 13).

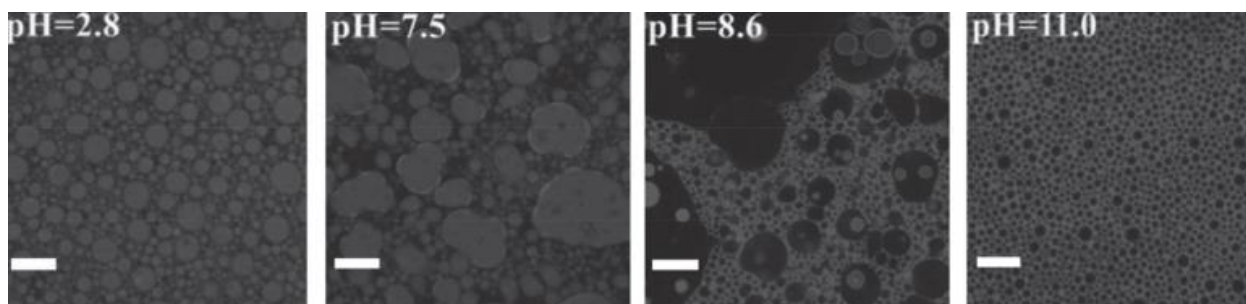


Рисунок 13 - Изображения эмульсий с звездообразным полимером из работы [83] конфокальной лазерной сканирующей микроскопии при различных значениях pH (шкала = 50 мкм)

Есть основания полагать, что при низких значениях pH луча PDMAEMA сильно протонированы и заряжены положительно, делая их хорошо растворимыми в воде и умеренно растворимыми в толуоле. Эта ситуация благоприятствует образованию эмульсии типа «O/W», где полимеры CCS в основном адсорбируются на водной стороне поверхности жидкость-жидкость. Явление известно как правило Бэнкрофта, где фаза, в которой эмульгаторы предпочтительно растворяются, обычно образует непрерывную фазу. Сформулировано данное положение на основе эмпирических данных, существуют также и обратные эмульсии против

этого правила. Когда рН увеличивается, степень протонирования уменьшается, увеличивается растворимость полимера в толуоле и, это способствует образованию эмульсий W/O. Кроме того, использование неравных смесей вода /толуол приводит к изменению соотношения НІРЕ / гель. Это обратимое гелеобразование предлагает контроль реологических свойств, а также проводимости с помощью одиночного стимула (то есть, рН).

Matyjaszewski и др. [84] синтезировали серию PEO на основе CCS полимеров с ядрами сшитого дивинилбензола (PDVB) и показали, что они эффективно стабилизируют эмульсии типа «масло в воде», используя в качестве масла циклогексан или ксилол. Кроме того, они продемонстрировали, что когда лучи PBA включены в структуру звезды с PEO (то есть, получив mikroarm звезду), образовавшиеся эмульсии в основном W/O, а не O/W. Предполагалось, что это связано с высокой растворимостью лучей PBA в масляной фазе, что приводит к внутреннему разделению фаз двух типов лучей для генерации асимметричной структуры CCS, которая действует на границе раздела. Авторы также продемонстрировали, что эмульсии могут быть стабилизированы при очень низких концентрациях CCS полимера, (< 0.01 мас. %) от общей массы использованной воды и масла. Было установлено, что данная минимальная концентрация, необходимая для образования стабильных эмульсий, зависит от определенных структурных свойств CCS-полимеров, в том числе компактности и числа лучей. А именно, больше звезды с более длинными лучами могут стабилизировать эмульсии при более низких концентрациях. Тем не менее, обнаружено, что при высоких концентрациях звезд (т.е. выше минимальной концентрации эмульгирования) звезды с более короткими лучами и менее компактными структурами дают большие объемные доли эмульсионной фазы по сравнению с большими звездами с большим количеством лучей. Авторы предположили, что данный эффект наблюдается из-за меньшего количества лучей, которые могут напрямую воздействовать на ядро PDVB на границе раздела нефть-вода, что может улучшить эффективность стабилизации. Было также обнаружено, что концентрация полимера непосредственно влияет на размер получающихся эмульсионных капель,

их размер уменьшился от ~ 50 до ~ 15 мкм в диаметре с увеличением концентрации полимера.

Как видно, в лабораторных масштабах звездообразные полимеры на данный момент имеют достаточно много различных потенциально интересных применений, однако, в промышленных масштабах на данный момент находится значительно меньше примеров применений звездообразных полимеров. Однако, есть некоторые области, в которых молекулы в форме звезды имеют преимущества перед линейными. Kraton Performance Polymers использует звездообразные полимеры в качестве модификаторов вязкости в ряде продуктов, улучшающие текучесть, гладкую поверхность и блеск. В роли таких звезд выступают сополимеры полистирола и полиизопрена, полученные через анионную полимеризацию. Продукты под марками Kraton MD6953 и G1750 используются в косметике в качестве гелеобразователя или модификаторов вязкости, как составы для изготовления обуви, а также в качестве компонентов клеев, герметиков и составов покрытий. Компания Lubrizol использует звездообразные полимеры в качестве ключевого компонента смазочного материала, изменяющего вязкость моторного масла Asteric. Преимуществом перед «обычными» полимерами является повышение индекса вязкости на единицу скорости обработки, повышенную гибкость в рецептуре, обеспечивает лучшую текучесть масла при низких температурах, что ведет к лучшей топливной эффективности и его экономии. BASF также использует свойства звездообразных полимеров в пеногасителях с торговым названием FoamStar. Они продаются как более выгодные пеногасители, такие как минеральное масло и силикон из-за их более быстрого действия приводят к более короткому «времени разрыва пузыря» (т.е. время в секундах, необходимое для разрушения пузырьков). Кроме того, эти материалы могут быть адаптированы к многофункциональным (обладать пеногасящими и смачивающими способностями), и их возможно включить в широкий спектр составов против микропены [39].

Также недавняя работа [85] показывает, что звездообразные полимеры, состоящие из полиакриламида, привитого к декстрановому ядру, показали себя как

эффективные вспомогательные средства для флокуляции. В этой статье показано, что данные полимеры образуют комплексы с тремя общими радионуклидными загрязнителями: уран, стронций и цезий. Применение этих полимеров в качестве флокулянтов вместе с недорогими каолинитоподобными материалами позволяет быстро и эффективно очищать воду. Методы, представленные в работе, позиционируются как легко масштабируемые до промышленного уровня очистки сточных вод или использования в больших масштабах для производства питьевой воды.

1.5 Стратегии синтеза звездообразных полимеров

На данный момент существует огромное количество соединений и реакций, благодаря которым можно синтезировать мало- и многолучевые звезды с разнообразной структурой ядра, гомо- или сополимерным составом лучей, на концах которых могут присутствовать функциональные группы, которым можно найти большое количество применений, но если попытаться свести все способы получения в группы, то получится 3 довольно общие стратегии: дивергентная (core-first), конвергентная (arm-first) и прививка полимерных лучей к заранее синтезированному ядру как комбинация первых двух подходов (grafting onto).

1.5.1 Дивергентная стратегия (core first)

Общую схему процесса, в котором звездообразный полимер получается путем выращивания лучей полимеризацией мономеров на мультифункциональном ядре можно представить следующим образом (Рисунок 14):

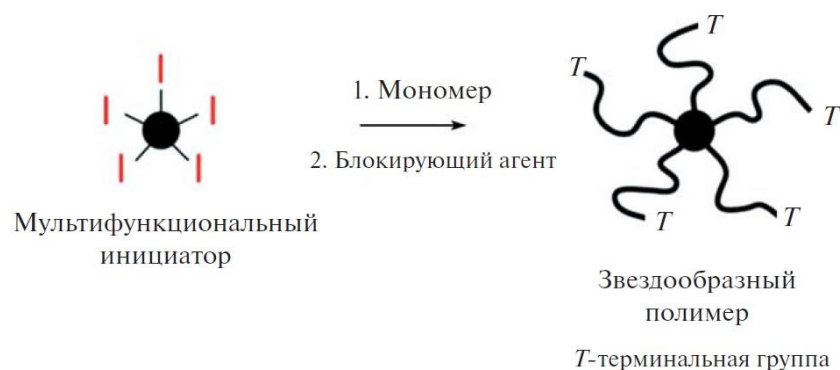


Рисунок 14 - Схематическое изображение дивергентного подхода синтеза звездообразных полимеров

Звездообразные полимеры, синтезируемые по данной стратегии, обычно имеют четко определенное f , соответствующее функциональности ядра (то есть числу иницирующих центров), которое может быть определено с помощью ^1H или ^{13}C ЯМР-спектроскопического анализа до полимеризации. В случае, когда исходное функциональное ядро представляет собой индивидуальное соединение с точно известным количеством равноактивных центров, строение получаемого звездообразного соединения также имеет четко определенное количество лучей. И, соответственно, в случае статистического строения полифункционального ядра будет иметь место статистический разброс количества лучей звезды. То есть, при условии 100% эффективности иницирования, синтезированные звезды будут иметь значение f , идентичное функциональности ядра. Выражение для расчета f для звезд, синтезированных через ядро, выглядит следующим образом:

$$f = N_i \times \text{IE}$$

где N_i - число иницирующих функциональностей на молекулу ядра и IE - эффективность иницирования. Кроме того, используемые методы полимеризации должны иметь скорость иницирования намного большую, чем роста, а реакции обрыва и передачи цепи должны быть сведены к минимуму до введения агента обрыва цепи, чтобы предотвратить возможную циклизацию лучей и прекращение их дальнейшего роста. При соблюдении данных условий степень полимеризации каждого луча полимера (т.е. его длина) будет сопоставима [39].

Одним из примеров успешного применения данного подхода, наряду с вышеупомянутыми дендримерами, является работа [86], в которой использовалось ядро сверхразветвленной природы на основе полиэфира, на основе которого методом RAFT-полимеризации были получены звездообразные n -PBA с $\text{PDI} < 1.3$, и дальнейший синтез на его основе сополимера со стиролом, который имел индекс полидисперсности 1.25 и использовался для отливания микрочипов сотовой структуры.

Подобный пример сверхразветвленной структуры в ядре звездообразного полимера описан в работе [44], в которой на основе 2-бромизомаляевой кислоты, функционализированной сверхразветвленным полиэфиром 4-й генерации, был

получен звездообразный амфифильный сополимер поли-н-бутилметакрилата и метакрилат метилового эфира полиэтиленгликоля примерно с 20-ю диблокспополимерными лучами путем ATRP. Подобные структуры были визуализированы напрямую с помощью метода АСМ, также с помощью методов ДСК и МУРР была обнаружена микрофазно-разделенная структура, которая демонстрирует архитектуру ядро-оболочка, в которую можно загружать гидрофобную молекулу гостя в количестве 27 массовых процентов.

Силсесквиоксанные наночастицы с приблизительно 58 функциями были использованы в работе [87] как основа для получения гликометакрилатных звезд с 25 лучами разной длины. Мономером в процессе ATRP выступал 3-О-метакрилоил-1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- α -D-глюкофураноза (MAIGlc). Полученные звездообразные полимеры могли принимать водорастворимую форму после снятия защиты с изопропилиденовых групп. Также отмечается, что для достижения четко определяемой структуры полимеризация должна быть ограничена до низких значений конверсии.

Еще одним примером синтеза звездообразных полимеров от центра молекулы является работа [88], в которой звездообразные полистиролы получались из трех вариантов ядер: йодированной глюкозы, сахарозы и CD. Соответственно, методом живой радикальной полимеризации с участием полуметаллоценового комплекса с карбонильным железом, соединенного с изопропоксидом титана (IV), получались системы с 5, 8 и 18 лучами.

В более современных работах прослеживаются попытки создания универсальных моделей для тех или иных полимеризационных процессов, приводящих к получению звездообразных молекул. Примером такого исследования может быть работа команды Matyjaszewski [89], где с помощью компьютерных симуляций Монте-Карло они исследуют параметры, влияющие на получение звездообразных полимеров путем one-pot ATRP, в котором присутствует 2 процесса – образование ядра и затем рост из него полимерных лучей. В заключении статьи приводятся рекомендации о том, как получить узкодисперсные полимерные звезды путем большего разбавления реакционной

системы, создания неких стерических затруднений для предотвращения сшивок ядер.

Полезным примером практического применения звездообразного полимера, выращенного из ядра, также следует отметить работу [90], целью которой была разработка противомикробного покрытия, которое можно наносить из водного раствора, выдерживающее короткие циклы стирки, но может быть смыто тщательной стиркой. С этой целью путем анионной полимеризации с использованием подхода «сначала ядро» была синтезирована серия звездообразных полимеров полистирол-блок-поли-(4-винил-N-метилпиридиний иодида), из которых наиболее подходящие наносились в виде покрытий на предметные стекла, демонстрируя высокую антимикробную эффективность против *Staphylococcus aureus*, а также против *Escherichia coli*. Покрытия, охарактеризованные с помощью атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, остаются на поверхности даже после, по меньшей мере, 20 промывок водой и сохраняют свою антимикробную активность.

Среди самых свежих работ стоит отметить исследование Li и соавторов [31], в котором сообщается синтезе нового многофункционального ядра-инициатора на основе γ -циклодекстрина (γ -CD), функционализированного восемью норборненами (Nb), для получения восьмилучевых звездчатых полимеров с использованием полимеризации метатезиса с раскрытием цикла (ROMP), таким образом, из ядра образовывались щеткообразные диблок-сополимерные лучи гексаэтиленгликоля (HEG) и полиэтиленоксида (PEO) (Рисунок 15), в результате чего конечный полимер имел высокие молярные массы (M_n , $M_w = 187-268$ кДа), низкую полидисперсность ($PDI = 1.12-1.19$) и был растворим в воде.

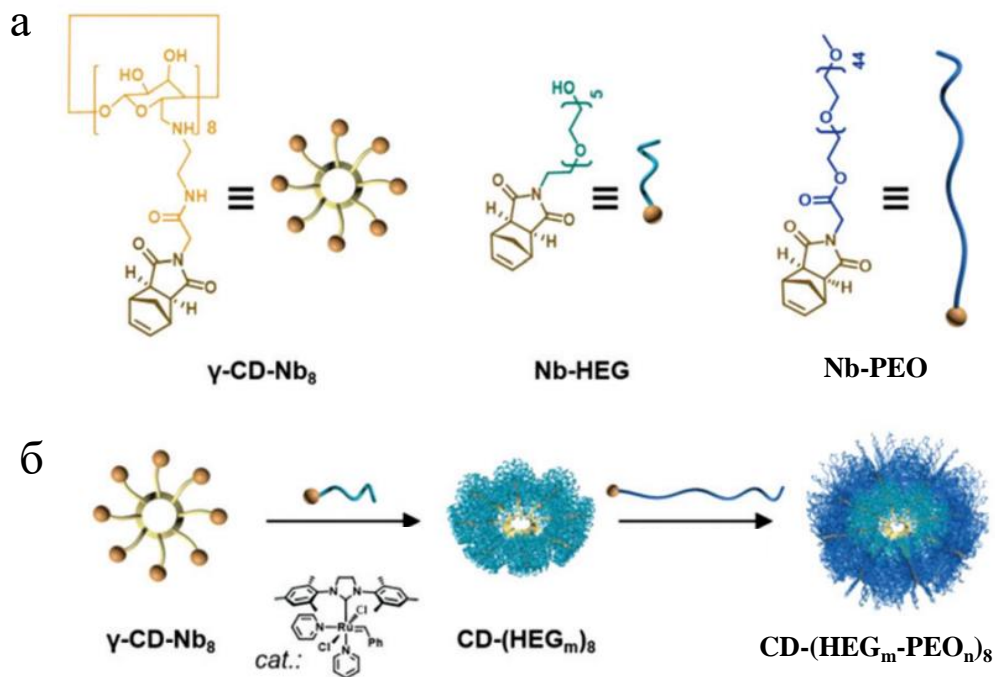


Рисунок 15 - Химические структуры и соответствующие графические изображения γ -CD-Nb₈, Nb-HEG и Nb-PEO (а). Синтетическая стратегия для синтеза звезд состава (CD-(HEG_m-PEO_n)₈) (б) из работы [31]

Размер полимеров был подтвержден методами ПЭМ и DLS ($D_h \approx 10.0$ – 11.0 нм). Тепловые свойства, такие, как температуры стеклования, были определены методом термogrавиметрического анализа (ТГА) и ДСК, последняя из которых показала хорошо упорядоченные материалы в твердом состоянии. Дальний порядок и кристалличность твердотельных звездообразных сополимеров дополнительно подтверждаются четко определенными картинами порошковой дифракции рентгеновских лучей. Наконец, поскольку γ -CD обладает на порядок большей растворимостью в воде и повышенной способностью к связыванию лекарств по сравнению с β -CD, репрезентативный звездообразный сополимер был оценен в отношении здоровых эндотелиальных клеток пупочной вены человека, показал низкую токсичность, и был исследован в качестве средства доставки противоракового препарата доксорубин в виде его гидрохлоридной соли (DOX·HCl), что приводит к большей эффективности против клеток рака молочной железы MCF-7 по сравнению с лечением свободным DOX·HCl. Описанные здесь звездчатые полимеры представляют собой новую модульную полимерную

платформу с потенциальными применениями в самосборке наноструктур и доставке лекарств.

Все перечисленные работы демонстрировали получение звездообразных систем с весьма небольшим количеством лучей (не больше 25), используя подход «сначала ядро». Системы с большим количеством лучей были получены в работах Василенко, Новожилова и Музафарова [16, 91, 92], состоявшие из более многофункциональных карбосилановых дендримерных ядер и силоксановых лучей, число которых доходило до 128, которые демонстрировали аномально низкую характеристическую вязкость, а также в данных системах были обнаружены мезофазные образования, которые ранее в системах ПДМС не наблюдались, и их наличие было подтверждено с помощью методов МУРР, ПОМ и ДСК [93].

Также в работе [94] дивергентным методом были получены звездообразные поли (2-изопропил-2-оксазолины) с гидрофобным дендримерным ядром, в качестве которого выступали ундецилтозилатные производные карбосилановых дендримеров 1-3 генераций, в которых иницирующими стали только половина функциональных групп вне зависимости от генерации дендримера, по мнению авторов, из-за стерического фактора. Степень полимеризации полиоксазолиновых лучей составляла 25. Благодаря взаимодействиям дендримерных ядер подобные системы способны образовывать агрегаты различных типов при низких температурах.

Исходя из приведенных выше примеров, помимо хорошей контролируемости числа лучей, очевидными преимуществами данного подхода является возможность синтеза и качественного описания структуры разветвляющегося центра до начала полимеризации, что дает возможность дальнейшего одинаково прецизионного синтеза как мало-, так и многолучевых систем, а также звездообразных сополимеров, которые имеют лучи, состоящие из мономеров нескольких типов, вводимые друг за другом в процессе живой полимеризации при исчерпании мономера предыдущего типа. Недостатками же данного синтеза можно назвать плохую контролируемость длины получаемых лучей, а также возможность

агрегации ядер до начала или в процессе полимеризации, что может привести к значительному уширению молекулярно-массового распределения и значительное понижение качества конечного продукта. Если процесс роста инициируется сильными активными центрами, ионными или радикальными, существует вероятность обрыва или передачи цепи между двумя соседними лучами, которые могут уменьшить их количество и привести к циклическим образованиям вместо линейных, закрепленных с одного конца лучей.

1.5.2 Конвергентная стратегия (arm first)

Следующим путем получения звездообразных полимеров является конвергентная стратегия синтеза, схему которой можно представить следующим образом (Рисунок 16):

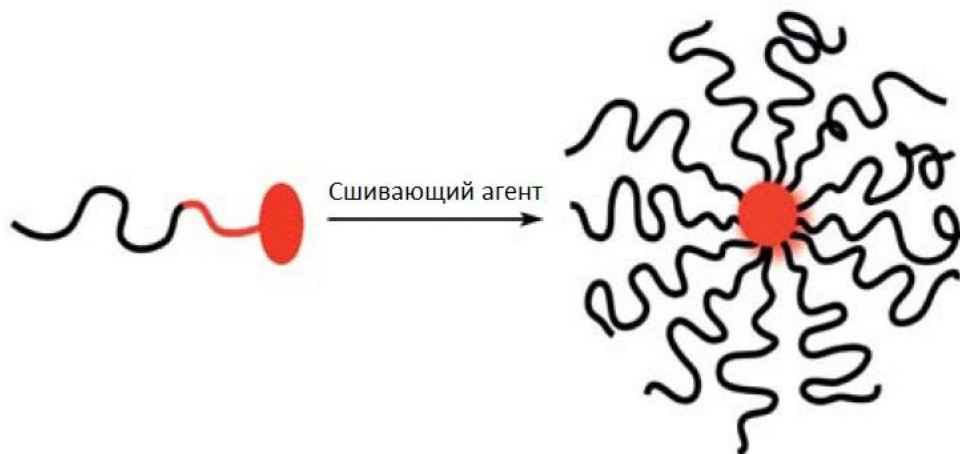


Рисунок 16 - Схематическое изображение вариантов конвергентного подхода синтеза звездообразных полимеров

В отличие от подхода «сначала ядро», подход «сначала луч» позволяет формировать звездообразные полимеры путем соединения монофункциональных линейных олигомеров с одного конца путем полимеризации неопределенной концевой группы или реакции сшивания. Для приготовления строго определенного размера и состава луча используются современные техники контролируемой живой полимеризации. После приготовления луча дальнейшее образование звездообразной молекулы может происходить по трем сценариям: луч-макроинициатор, луч-макромономер и сшивание с самоорганизацией. Первый

сценарий подразумевает полимеризацию ди- или более функционального мономера, которую инициирует активный конец луча. Второй – образование полимера происходит схожим образом, только в качестве мономера выступает луч, а инициатором является молекула меньших размеров. Отличие третьего способа от первых двух заключается в том, что он использует вместо полимеризации реакцию сшивания лучей в синтезе звезд. Лучи сополимерных звезд, полученные таким способом, предварительно самоорганизуются в мицеллы до сшивания, что позволяет эффективно сшивать изолированные функциональные группы и при этом минимизировать межмолекулярные взаимодействия звезда-звезда, что приводит к узкому молекулярно-массовому распределению продукта [39].

Применение таких современных методов, как тиол-еновая химия [95] и click-химия с участием меди [96] часто позволяют получить звездообразные полимеры быстро и с хорошими выходами. Однако одной из главных проблем такого способа получения, по сравнению с дивергентным подходом, остается широкая дисперсность полученных звездообразных полимеров по числу лучей, несмотря на высокую степень их контроля перед полимеризацией.

Для полимеров, сформированных с помощью данного подхода, полученное значение ММ всей звездообразной молекулы, вместе с массой первоначального луча (инициирующего или мономерного) можно использовать для определения среднего количества лучей f на макромолекулу звезды по следующей, при условии, что весь добавленный сшивающий агент включен в ядро полимера:

$$f = (WF_{\text{arm}} * M_{w, \text{CCS}}) / M_{w, \text{MI}}$$

где $M_{w, \text{CCS}}$ и $M_{w, \text{MI}}$ - средневесовые ММ полученного полимера и полимерного луча, соответственно, и WF_{arm} - весовая доля лучей в полученном полимере. [39]

Примером работы по синтезу звездообразного полимера по стратегии «сначала луч» можно отметить работу [97], в котором методом ATRP были получены звездообразные полистиролы из заранее образованного полистирольного макроинициатора и дивинильного сшивающего агента. Макроинициатор был получен путем полимеризации стирола с использованием 1-

фенилэтилбромида в качестве инициатора и комплекса 2,2'-бипиридин-CuBr в качестве катализатора, а в качестве дивинильных агентов выступали дивинилбензол, 1,4-бутандиолдиакрилат и диметакрилат этиленгликоля.

Отличительной особенностью подхода «сначала луч» является наличие массивных сшитых структур в центре звезды, которые лишены мобильности и имеют достаточно большие молекулярные размеры (до 30 масс. %). Столь крупные ядра обеспечивают достаточную емкость для хранения различных функциональных соединений, а длинные лучи защищают своеобразный контейнер в центре звездообразных молекул от окружающей среды. В частности, работа [98] демонстрирует получение звездообразных полимеров из макроинициатора на основе полиметилметакрилата, который далее был преобразован в звезду путем сшивания дивинилбензолом и введением дополнительного соединения 7-[4-(трифторметил)кумарин]метакриламида в качестве флуоресцентной метки. Включение данного соединения в звездообразный полимер подтверждали с помощью флуоресцентной микроскопии тонких полимерных пленок на стеклянных подложках.

В работе [37] предлагается стратегия синтеза нового класса стабильных и растворимых микропористых полимерных наночастиц, получаемых из звездообразных PLLA, сшиваемых ди- и поли-норборненами, путем отщепления лучей от ядра данных полимерных звезд (Рисунок 17).

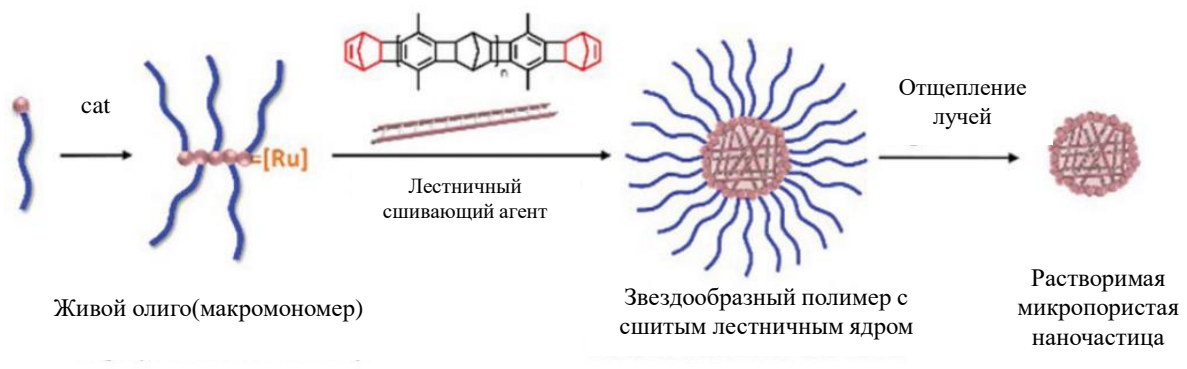


Рисунок 17 - Схема синтеза звездообразных полимеров с разлагаемыми макромономерными лучами и сшитым лестничным ядром, которые дают растворимые микропористые микрогели после отщепления лучей из работы [37]

Данные полимеры синтезируются с использованием подхода «сначала луч», живые цепи полинорборненов (PNBE) в качестве модельных соединений сшивались с помощью лестничного жесткого динорборнена (ди-NBE) с получением полимера $M_w = 430$ кДа и $PDI = 1.20$, а также мягкого с гексильным блоком норборнена, с которым ММ звезды была в 10 раз меньше, чем жесткого аналога и оставалась значительная часть непрореагировавшего сшивателя, что делало жесткий ди-NBE предпочтительным агентом сшивки. Далее в качестве отщепляемых от ядра лучей в работе выступали полилактидные лучи с норборненовыми концами, ММ которых составляла 5 кДа, которые сшивались жестким ди-NBE. ГПХ-анализы звездообразных продуктов с 6, 15 и 36 лучами показали мономодальное распределение MW с $PDI = 1.1 - 1.3$, а M_w варьировалась с 160 до 1820 кДа с увеличением соотношения добавленного сшивающего агента от 10 до 75 эквивалентов соответственно. За 1 эквивалент в работе берется количество катализатора Граббса 3-го поколения, участвующего в процессе ROMP лучей. Далее авторы, получив хорошие результаты с ди-NBE, решили испытать в качестве сшивающего агента полимер, полученный из норборнадиена и арилдибромида ступенчатой поликонденсацией с избытком первого 20% для обеспечения терминальных норборненовых групп. Масса полученного сшивателя составляла примерно 2 кДа и аналогичным с предыдущим образом были получены звездообразные полимеры с более чем 90% конверсией и молярными массами от 330 до почти 3000 кДа при соотношениях катализатора и сшивателя 5, 10 и 15 соответственно. PDI полученных полимеров составлял 1.22 – 1.37, а число лучей 10, 20 и 50. Полученные обоими способами звезды далее обрабатывались 4М раствором соляной кислоты в диоксане при следовых количествах воды для отсоединения лучей, а оставшиеся ядра выделяли переосаждением в метаноле. С помощью DLS было показано, что изолированные ядра по сравнению с исходными звездами имеют более долгие времена элюирования.

Также, работа [99] демонстрирует возможность получения CCS-полимера методом arm-first целиком из аминокислотных строительных блоков, которыми выступали молекулы N-карбоксиангидрида лизина. Полученная полимерная звезда

водорастворима, ее ядро разлагаемо, а лучи содержат функциональности на протяжении всей его длины от периферии до ядра, которые доступны для дальнейших преобразований с помощью click-химии. Также полученный полимер способен инкапсулировать в себя лекарства, которые в воде не растворяются.

Отличным примером, в котором с использованием подхода «сначала луч» синтезированы ряды звезд с разными размерами ядра и разным количеством лучей, а затем показано влияние данных параметров на реологию образцов, является работа [100]. В данной работе были получены два ряда звездообразных РММА: в первом сохранялась постоянная масса луча, равная 11 кДа, но молярная масса всего ССС полимера варьировалась от 250 до 5400 кДа и число лучей возрастало от 17 до 360. Во второй серии сохранялась постоянная молярная масса всего полимера на уровне 500 кДа, но масса луча возрастала от 11 до 46 кДа с уменьшающимся числом лучей от 34 до 10 (Рисунок 18).

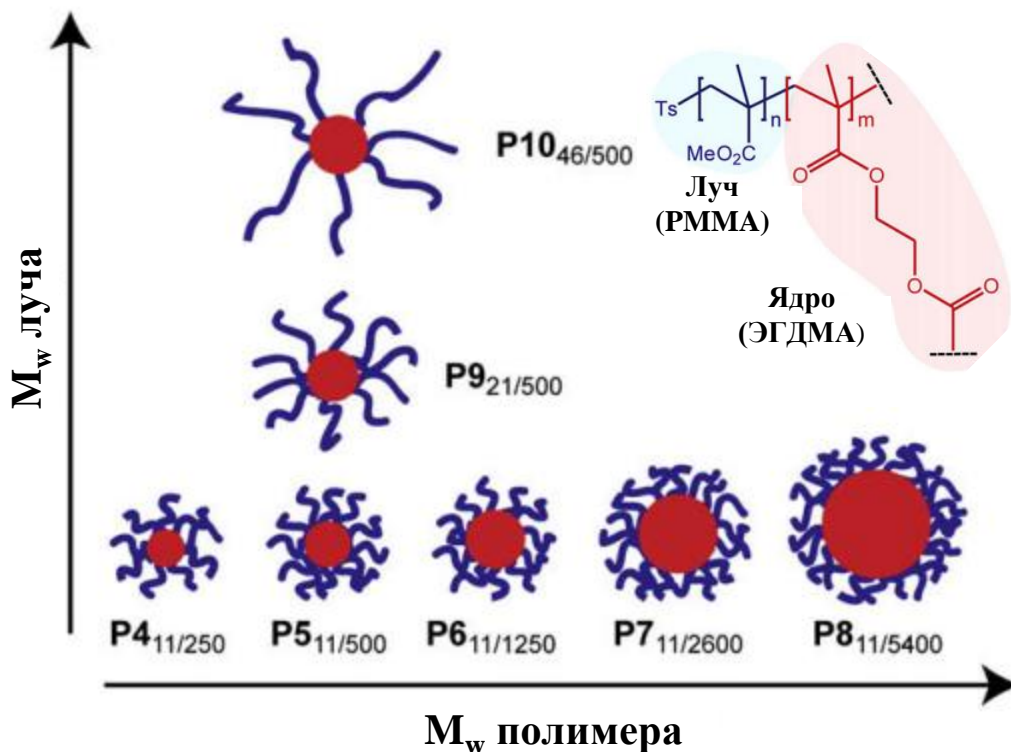


Рисунок 18 - Синтезированные в работе [100] звездообразные полимеры с полиметилметакрилатными (РММА) лучами и этиленгликольдиметакрилатными (ЭГДМА) ядрами с одинаковыми лучами (горизонтальный ряд) и одинаковой M_w полимера (вертикальный ряд)

Далее приводятся константы значения α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для разветвленного РММА с компактным ядром ($\alpha = 0.14$), который ожидаемо меньше, чем для линейного РММА, у которого $\alpha = 0.72$, а также фактор ветвления g' , который быстро уменьшается с ростом числа лучей в полимерной звезде. Зависимость относительной вязкости от эффективного объема фракции показывает, что данные полимеры имели молекулярную мягкость из-за взаимопроникновения и деформации сегментов короны. Отмечается, что при низких скоростях сдвига растворы полимеров показывали ньютоновский характер течения. Первая серия полимеров CCS имела сопоставимые молекулярные мягкости из-за плотности сегмента короны, хотя они имели разные количество и молекулярный вес лучей. Напротив, для второй серии, при увеличении молекулярной массы луча, полимеры CCS стали мягче, потому что толщина деформируемой короны увеличилась, но плотность сегментов уменьшилась. При динамическом сдвиге эти растворы CCS полимеров изменили характер с ньютоновского на вязкоэластичный, и эластичный вклад был найден с увеличением значений на более высоких частотах.

В работе [101] путем одностадийного сшивания 3-диметил (метакрилоилоксиэтил) пропансульфоната аммония (DMAPS) по стратегии arm-first RAFT-полимеризации с использованием в качестве сшивающего агента N, N-метиленбис(акриламид)а (МБА) были получены одновременно термо- и pH-чувствительные полимерные звезды с регулируемой верхней критической температурой растворения (UCST). DLS и анализ реологическими методами показал, что звездообразный PDMAPS имел меньший гидродинамический объем, при том, что он сохраняет свойства быстрого отклика по сравнению с линейным PDMAPS. Между тем дзета-потенциал был использован для определения того, что диапазон UCST, регулируемого pH, был значительно расширен и пропорционален количеству концевых групп, которыми можно управлять посредством RAFT-полимеризации. При изменении значений pH от 3 до 10 регулируемый диапазон UCST раствора звездообразного полимера может достигать более 36 °C. С помощью этих результатов было продемонстрировано, что топологическая

структура и эффект концевой группы могут управлять поведением фазового перехода полицвиттер-ионов, а также то, что эти материалы обладают большим потенциалом в качестве добавок или средства доставки лекарств в биомедицинских применениях.

Еще одним примером синтеза звезд без присутствия металлов при комнатной температуре в присутствии кислорода по пути «arm-first» с минимальной очисткой является one-pot RAFT-полимеризация n-третбутилакрилата, инициированная алкилбораном [102]. Авторы сообщают об оптимизации данного процесса до 75-85% конверсии при мольном отношении кислорода к инициатору 0.5:1 и минимизации полидисперсности лучей (PDI ~ 1.10).

Исходя из проанализированных данных, можно сделать вывод, что данный метод синтеза звездообразных полимеров позволяет быстро получать многолучевые системы, однако, в большинстве случаев число лучей плохо контролируется, а конверсия перехода лучей в звезду достаточно низка, в связи с чем необходимо вводить в процесс дополнительные стадии высокоэффективных способов очистки продукта.

1.5.3 Прививка готовых лучей к готовому центру (grafting onto)

Способом синтеза, объединяющим в себе оба предыдущих подхода, является «прививка к», схему которого демонстрирует Рисунок 19:

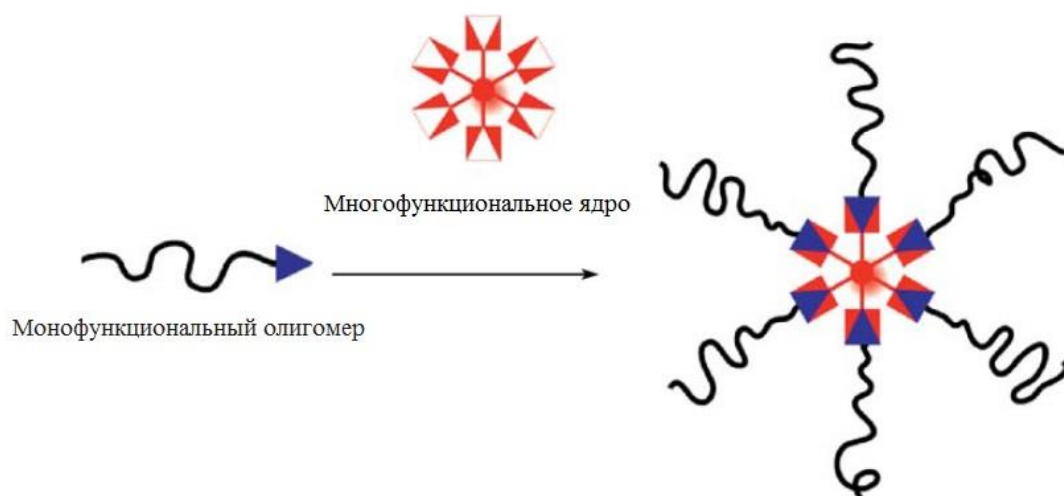


Рисунок 19 - Схематическое изображение вариантов стратегии синтеза «grafting onto»

Данный путь обладает наивысшей степенью структурного контроля всех составляющих будущего звездообразного полимера. Лучи звезды предварительно синтезируются с использованием функционального инициатора, либо после полимеризации данные лучи модифицируются функциональной составляющей, которая позволит лучам закрепиться на предварительно синтезированном многофункциональным центре. При условии 100% конверсии реакции присоединения число лучей в звездообразном полимере будет равно количеству функциональных центров в многофункциональном ядре. Данное преимущество значительно выделяет метод «прививка к» среди прочих, однако, оно распространяется только на малолучевые системы, в которых число лучей, прикрепляемых к общему центру, не превышает 20. Сверх этого количества могут возникать стерические затруднения, которые будут препятствовать полной конверсии в реакции присоединения лучей к ядру [39].

Наглядно такие препятствия демонстрирует ряд работ, проведенных еще в 90-ых годах. В одной из них [103] был представлен синтез ряда звездообразных полибутадиенов из живых полибутадиениллитиевых линейных полимеров молекулярной массой 1000 г/моль, прикрепляемых к дендритным центрам с хлорсилановыми группами в оболочке. Планируемое число лучей в полученных системах рассчитывалось от 4-х до 64-х. Однако, после синтеза с использованием методов ^1H ЯМР-спектроскопии и MALDI ToFF MS было показано, что звездообразные полимеры, число лучей которых не превышало 16, совпадали по структуре с теоретическими значениями. Звезды же, которые должны были иметь 32 и 64 луча, на практике имели 29 и 54 луча соответственно.

По аналогичному пути были получены звездообразные полибутадиены в работах Roovers'a и Hadjichristidis'a [25, 26] с 32, 64 и 128 лучами на основе дендритных центров с Si-Cl функциональными группами в оболочке, к которым присоединялись живые полибутадиениллитиевые цепи, а затем исследовались их характеристики в разбавленных растворах хороших и θ -растворителях. Помимо значений характеристических вязкостей растворов, которые меньше, чем у линейных аналогов, упоминается, что 32-лучевая система и последующие с

большим количеством лучей в разбавленном растворе имеют признаки поведения жестких сфер. Помимо этого в описании синтеза отмечаются следующие времена проведения реакции: синтез 32-лучевого объекта проходил 3 недели, а синтез 64 и 128-лучевых систем в условиях 100% и 200% избытка лучей соответственно проходил 2 месяца, причем конверсия на уровне 92-96% достигалась за 6 дней. Данные факты говорят о стерических затруднениях в прохождении реакции связывания живых литиевых лучей с многофункциональным дендритным центром, так как непрореагировавшие Si-Cl группы остаются достаточно экранированными от активных концов полимерных лучей.

Тем не менее, недавняя работа [32] демонстрирует, что метод «прививки к» может отлично применяться для получения систем с количеством лучей $f \leq 12$. Здесь были получены 6 звездообразных полимеров, причем, и лучи и циклические ядра имели силоксановую природу. Объектом прививки служили силоксановые циклы с функциональностями от 4 до 12 и кубический 8-функциональный разветвляющий центр (Рисунок 20).

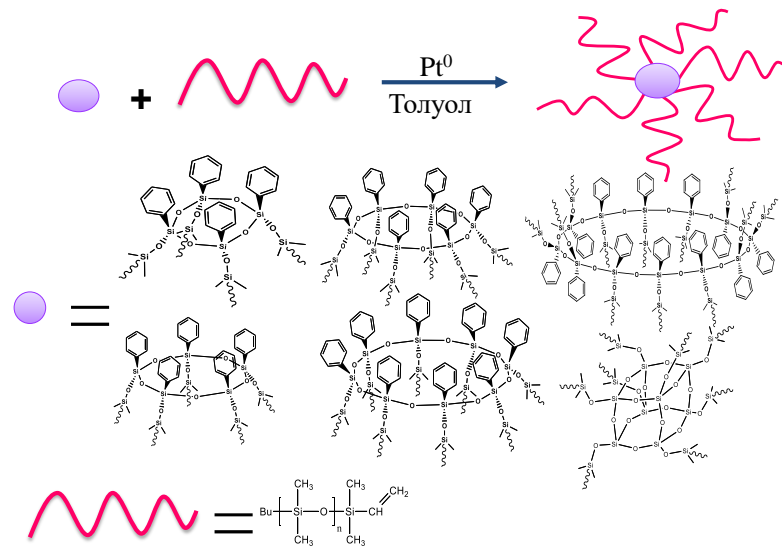


Рисунок 20 - Схема синтеза звездообразных ПДМС с различными видами силоксановых ядер из работы [32]

В работе Wang'a [33] звездообразные полимеры были получены методом прививки и состояли из полистирольных лучей с концевой функциональной группой дибензоциклооктина, полученные методом ATRP, которые

присоединялись к PEO со связующими агентами, которые несли 2, 3 или 4 азидные группы путем реакции CuAAC. Данная реакция проводилась при 30 градусах без катализатора, выделение продуктов происходило методами фракционного осаждения, их характеристика проводилась методами инфракрасной спектроскопии Фурье (FTIR), ^1H ЯМР спектроскопии, эксклюзионной хроматографии (SEC) и MALDI-ToF MS.

Исходя из рассмотренных выше применяемых на данный момент синтетических стратегий звездообразных полимеров, в настоящей работе, где планируется синтез звездообразных полимеров с строго определенным количеством лучей, причем как мало-, так и многолучевых, наиболее подходящей стратегией синтеза для таких требований является дивергентный подход, в котором будут использоваться карбосилановые дендримеры различных генераций.

1.6 Силоксановые звездообразные полимеры

Из предыдущих глав обзора видно, что подавляющее большинство имеющихся публикаций в этой области посвящено синтезу и изучению свойств звездообразных полимеров, ядра и лучи которых имеют органическую природу. Звездообразных объектов кремнийорганической природы получено и исследовано значительно меньше, однако, они тоже имеют свою историю разработок методов синтеза. Как было отмечено ранее, первые работы по синтезу звездообразных полидиметилсилоксанов проводились еще в конце 60-х годов в лаборатории Андрианова [4], в результате которых были получены трехлучевые структуры путем полимеризации октаметилциклотетрасилоксана на трифункциональном инициаторе общей формулы $\text{RSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{ONa})_3$. Позднее осуществляли синтез звездообразных полидиметилсилоксанов с 3 и 4-мя лучами путем присоединения полидиметилсилитиетовых живых цепей к три- и тетрагидрохлорсиланам соответственно [104], а также 4-х лучевых метилфенилсилоксанов путем полимеризации в массе цис-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана с четырехфункциональным инициатором $[\text{HO}(\text{SiMePhO})_3]_4\text{Si}$ при 105°C в присутствии триметилсиланолята калия [7].

4-х лучевой звездообразный функционализированный ПДМС был также получен Dickstein'ом [105], которые получали с использованием уникального анионного инициатора с блокированными аминогруппами - p -(N, N-бис(триметилсилил)амино)стирола, который растворим в неполярных растворителях. Живая анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (D_3) обрывалась с использованием тетрахлорсилана, таким образом, получая четырехлучевую функциональную звезду.

В 90-ых годах появилась тенденция к увеличению числа лучей (более, чем четырех) в составе одной молекулы звездообразного полимера. Попытки к увеличению лучей принимались разнообразные, в том числе к увеличению размеров разветвляющих центров и их функциональных групп на поверхности. Подход японских ученых в работе [106] состоял в том, чтобы получить звездообразные полисилоксаны, состоящие из SiO_2 ядер и полидиметилсилоксановых лучей тремя способами с использованием функционализированных силикатов, растворимых в растворителе, в качестве исходного материала. Первый метод заключался в литировании функционального силиката с силанольными группами бутиллитием с последующей реакцией с D_3 и обрывом с хлорсиланом, чтобы получить звездообразный полимер. В этом случае концы цепи были заменены винильными или силанольными функциональными группами. Во втором методе функциональный силикат с хлорсилильными группами использовался в качестве ядра из SiO_2 . Цепь ПДМС с концевой группой из силанолята лития реагировала с $Si-Cl$ функциональными группами для получения звездообразного полимера. В третьем методе цепочка ПДМС с диэтиламинной группой на одном конце цепи реагировала с силанольными группами функционального силиката с образованием звездообразного полимера. Константа Марка-Хаувинка α данных полимеров составила 0.74, что очень близко к линейному ПДМС.

Незадолго до этого также принимались попытки синтеза высокоразветвленных (highly branched) силоксановых полимеров по дивергентному и конвергентному пути. В работе [107] Morikawa и коллегами

синтезировались сильно разветвленные полисилоксановые полимеры по дивергентной стратегии, называемые «starburst» и довольно похожие по пути синтеза на современные дендримеры, начиная с трис-[(фенилдиметилсилокси)диметилсилокси]метилсилана и бис-[(фенилдиметилсилокси)метилсилокси]диметилсиланола в качестве ядра инициатора (G0-Ph) и строительного блока соответственно. Фенилсилан G0-Ph был преобразован в диэтиламино силан (G0-DEA) через соответствующий бромсилан (G0-Br), образующийся при реакции G0-Ph с бромом. Затем исходный силанол реагировал с аminosиланом G0-DEA, давая полимер первой генерации (G1-Ph), который содержал вдвое большее количество фенилсилильных групп во внешнем слое по сравнению с G0-Ph. Аналогичным образом, повторяя одни и те же реакции можно получить полимеры более высоких генераций, в частности, третью (G3-Ph) содержащую 24 фенилсилильных группы. G0-Ph и G1-Ph были очищены вакуумной перегонкой, тогда как G2-Ph и G3-Ph были очищены препаративной ГПХ. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si всех разветвленных полимеров соответствовали предложенным структурам. Было найдено, что коэффициент α в предложенных структурах из уравнения Марка-Куна Хаувинка имел значение 0.21.

В последующей работе [108] той же самой группы ученых были получены функционализированные диметиламином и гидроксигруппами звездоподобные полимеры из предыдущей работы, введение данных групп было подтверждено с помощью FTIR и ^1H ЯМР спектроскопии, а также было указано на то, что данные функциональные группы заметно влияют на растворимость.

Еще в одной работе данной группы [109] были синтезированы новые сильно разветвленные дендроны, содержащие силоксановые связи, полученные конвергентным путем по реакции гидросилилирования. В качестве строительных блоков использовались аллилцианид и аллилбис-[4- (гидроксидиметилсиллил) фенилметилсилан. Полимеры были синтезированы, начиная с точки, которая стала периферией молекулы. Осуществляли гидросилилирование аллилцианида хлордиметилсиланом с последующим аминированием диэтиламино, и полученный аminosилан реагировал со строительным блоком с получением

первого поколения дендрона (G1), обладающий двумя цианогруппами. Дендроны более высоких генераций строились аналогичным образом, с получением дендронов G2, G3 и G4, обладающие 4, 8 и 16 цианогруппами, соответственно, которые очищали колоночной хроматографией на силикагеле. ^1H и ^{13}C спектры ЯМР соответствовали структуре этих дендронов. Молекулярные массы на основе стандартных полистирола, измеренные методом ГПХ, были несколько выше расчетных значений, а узкие молекулярно-массовые распределения (ММР) указывают на то, что полимеры были достаточно чистыми. Константа α уравнения Марка-Куна-Хаувинка, рассчитанная по соотношению между молекулярной массой и характеристической вязкостью, оказалась равна 0.45.

Карбосилановые дендримеры также активно начали внедряться для синтеза звездообразных структур с начала 90-ых годов, что было показано в вышеупомянутых работах Roovers'a и Hadjichristidis'a [25, 26]. Однако также выяснилось, что подход grafting onto для синтеза звездообразных структур с участием дендримеров весьма времязатратен в случае, если число лучей >30 , для достижения 100% конверсий иногда не хватает даже нескольких месяцев проведения реакции. Поэтому, возникла необходимость в новых способах получения звездообразных полимеров из дендритных разветвляющихся центров. Такой подход был предложен Василенко и Музафаровым [27, 92, 110], который заключался в приготовлении звездообразных полимеров на основе вторбутиллитиевых производных карбосилановых дендримеров 2 и 3 генерации, которые также предварительно были оснащены защитой из дидецилметилсилильных групп, которые делали растворимыми полилитиевые производные на основе дендримеров и предотвращали их агрегацию, тем самым позволяя получать узкодисперсные звездообразные продукты. В результате, в данных работах были получены 8-ми и 16-лучевые полимерные звезды с полидиметилсилоксановыми, полистирольными и полиэтиленоксидными лучами, а также функциональная полидиметилсилоксановая звезда с 48 лучами (Рисунок 21).

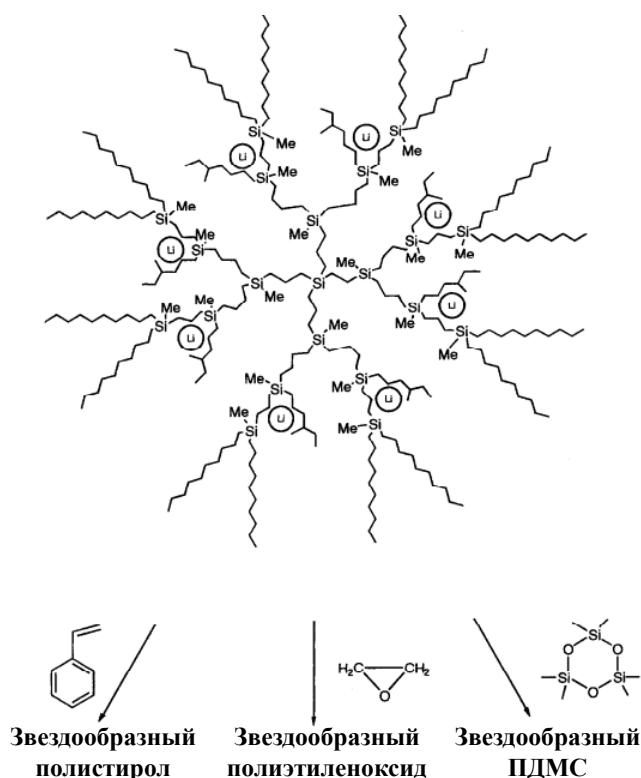


Рисунок 21 - Схема синтеза карбосилановых дендримеров из полилитиевых карбосилановых дендримеров из работы [27]

Аргентинскими коллегами в начале 2000-х годов [111] были предприняты попытки синтеза 3-х и 4-лучевых звездообразных полимеров, измерения их реологических характеристик и сравнения их с линейными аналогами и случайно разветвленными коммерческими ПДМС. Здесь также делается вывод, что вязкость звездообразных ПДМС ниже, чем у их линейных аналогов, однако, выше, чем у случайно разветвленных аналогов. Также, в статье была выявлена зависимость между временем реакции и шириной ММР у полученных продуктов. Оптимальным значением конверсии авторы называют цифры 40-70%, после этих значений реакции передачи цепи становятся значительными, а при времени реакции 24 часа по сравнению с 72 часами и неделями получались наиболее узкодисперсные продукты.

Появление карбосилановых дендримеров более высоких генераций [112] повлекло за собой закономерное продолжение работ по силоксановым звездообразным полимерам, результатом которых явилось появление более многофункциональных разветвляющих центров-инициаторов анионной

полимеризации на основе карбосилановых дендримеров 6-й генерации, на которых были получены полимерные звезды с 128 диметилсилоксановыми нефункциональными лучами [91, 93]. Помимо уже перечисленных выше особенностей таких систем, как аномально низкая вязкость подобных систем в растворах и способность к образованию мезофазы, в работах фигурировал так называемый фактор ветвления, который являлся отношением характеристических вязкостей звездообразного и линейного аналога полимера с одинаковой молекулярной массой $g' = [\eta]_{\text{звезд}}/[\eta]_{\text{лин}}$. У звездообразного ПДМС со 128 лучами данный фактор имел значение около 0.2 и незначительно изменялся с ростом молекулярной массы полимера, тогда как приведенные для сравнения 12 и 16-лучевые системы демонстрировали увеличение данного фактора примерно с 0.45 до 0.8 с ростом молекулярной массы соответствующих звездообразных полимеров. В связи с этим, также отмечается, что молекулярные массы, полученные с использованием методов ГПХ и ^1H ЯМР различаются тем больше, чем сильнее растет расчетная молекулярная масса звездообразного полимера в связи с увеличением плотности структуры и понижением коэффициента α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка. Также было изучено поведение данных полимеров на границе раздела вода-воздух с образованием Лэнгмюровского монослоя, в ходе которого было установлено, что сжатие монослоя дает двухступенчатую изотерму поверхностного давления, воспроизводящуюся после многократного сжатия. Линейный ПДМС также характеризуется аналогичным поведением, которое указывает на отсутствие стабильных структур, образующихся при сжатии образца.

Имеются также работы [113] по применению звездообразного сополимера с фторированными и силоксановыми фрагментами (СТНФА-PDMS), полученного из поли-(2,2,3,4,4,4-гексафторбутилакрилата) с концевыми дикарбоксильными группами (СТНФА) и ПДМС с концевыми ОН-группами, который в сочетании с диссоцианатом 4'4-дифенилметана выступал в качестве модификатора прочности эпоксидной смолы - диглицидилового эфира бисфенола-А (DGEBA). Силоксановые спэйсеры использовались для увеличения эффективности миграции крупных фторированных сегментов. Использовались модификаторы в довольно

малых количествах (0.1–0.5 мас. % по отношению к DGEBA). Для обоих видов модифицированной смолы высокие углы смачивания воды (122° и 110°) были получены при очень низкой концентрации (0.2 мас. %). Химический состав поверхности измерялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), с помощью которого было обнаружено, что атомы фтора и кремния селективно мигрировали к внешней поверхности модифицированной смолы DGEBA. Также было показано, что при данной модификации поверхность эпоксидных смол показывает хорошую химическую стабильность при погружении в кислые и солевые растворы, а путем СЭМ наблюдали много гребней и шероховатую структуру трещин на поверхности излома модифицированной смолы DGEBA, что указывает на то, что происходит укрепление сетки DGEBA с помощью СТНФА-ПДМС.

Тетрасилоксановое циклическое ядро входило в состав mikroarm звездообразных сополимеров PEO и полиметилметакрилата с азобензольным мезогеном (PMA(Az)), синтезированных с использованием комбинированной стратегии из тиол-еновой клик-реакции и ATRP [114] (Рисунок 22). С помощью методов GISAXS и ПЭМ было установлено, что звездообразный сополимер $(PEO)_3[PMA(Az)]$ типа A_3B подвержен образованию микрофазно-разделенных структур в пленках, толщиной около 100 нм и образует более упорядоченный массив цилиндров из PEO с перпендикулярным выравниванием в матрице PMA(Az), чем у соответствующего блок-сополимера линейного типа. Диаметры таких цилиндров и межцентровое расстояние между ними составляли 4 и 13 нм соответственно.

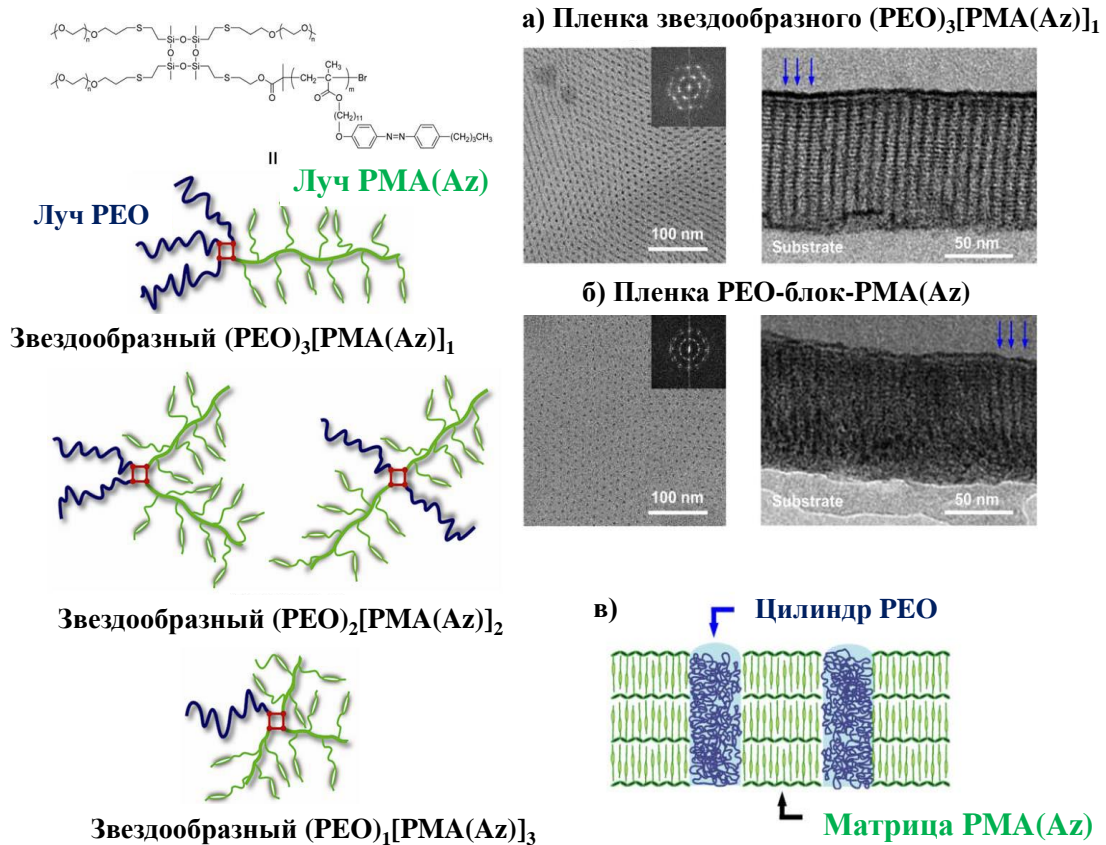


Рисунок 22 - Схематические изображения 4-микрo-лучевых звездообразных сополимеров полиэтиленоксида (PEO) и полиметакрилата с азобензольным мезогеном (слева) из работы [114]. ПЭМ-вид сверху и поперечное сечение (справа) тонкой пленки звездообразного- $(\text{PEO})_3 [\text{PMA} (\text{Az})]_1$ (а) и PEO-блок-PMA (Az) (б). Пленки были окрашены RuO_4 . Схема структуры микрофазового разделения (в)

Также в недавней упомянутой работе [32] были получены полностью силиконовые звездообразные системы, то есть, и лучи, и ядра имели силиконовую природу. Отмечается, что звездообразные полимеры с кубическим 8-членным ядром и 12-членным циклом имеют пространственную структуру, в которой лучи направлены в разные стороны. Для остальных же звезд наблюдается цис-структура, все лучи у них направлены в одну сторону от плоскости ветвления. Измерения характеристической вязкости показали, что все полимеры в растворе гептана имеют гораздо меньшие значения, чем у линейных аналогов. Измерения вязкости в массе показали, во-первых, что все они являются ньютоновскими жидкостями, а 4,5,6,8-членные циклы демонстрируют большие или такие же значения вязкости

при сравнении их с линейными аналогами, а звезды с центрами ветвления 8-функциональным кубическим и 12-членным циклом имеют меньшую вязкость в массе, чем линейные аналоги. Энергия активации вязкого течения изменяется в диапазоне 16–17 кДж / моль, за исключением 12-лучевого ПДМС, для которого она составляет 19 кДж / моль из-за гораздо большего ядра с большим количеством фенильных групп. Также данные структуры анализировались методами ДСК и ТГА, и было установлено, что введение циклов и куба в качестве разветвляющих центров подавляет кристаллизацию образцов, а также увеличивает их термическую и термоокислительную стабильность благодаря фенильной составляющей циклов, интервал рабочих температур для них варьируется от -120 до 320 °С.

Выводы из литературного обзора

Из приведенного анализа литературных данных по звездообразным полимерам с 60-х годов прошлого столетия и до настоящего времени видно, что звездообразные полимеры привлекают большой интерес исследователей по всему миру. Интерес этот обусловлен необычными физическими свойствами данного класса полимеров, которых не удастся добиться в случае объектов традиционного линейного или разветвленного строения. Прежде всего, это низкая вязкость расплавов и растворов, экстремально низкая в случае многолучевых систем, которая позволяет уже в практическом плане применять их как компоненты модификаторов вязкости. Также показано, что такие объекты представляют собой системы типа ядро-оболочка, что определяет их способность инкапсулировать катализаторы, частицы металлов, лекарственные препараты и другие молекулы «гостя», более того, подбором архитектуры и состава «ядра» и «короны» звездообразного полимера можно по необходимости под действием внешних стимулов высвободить данный агент в окружающую среду, либо в некоторых случаях «отстегивать» лучи от ядра. Обнаружена способность амфифильных структур к различным вариантам упорядочения в монослое или пленке, что также может иметь важное значение для создания элементов электроники.

Различные выводы о полимерной или коллоидной природе звездообразных полимеров, имеющиеся в литературе, объясняются, по-видимому, большим разнообразием свойств звездообразных структур, определяющимся соотношением плотности ядра и внешней короны макромолекулы, а также их природы, что влияет на подвижность всей системы. Уже очевидно, что малолучевые звезды с $f < 40$ близки по свойствам к классическим разветвленным полимерным объектам, но увеличение числа лучей до $f > 40$ (данный порог является достаточно приблизительным, вероятно, изменяющимся при изменении природы лучей) приводит к появлению свойств, близких к поведению коллоидных объектов. При некоторой плотности структуры многолучевые звезды начинают представлять собой макромолекулы – частицы с глобулярной структурой и соответствующим комплексом свойств, таких как экстремально низкая характеристическая вязкость и способность к образованию мономолекулярных мицелл. Ряд авторов определяет многолучевые структуры как мягкие полимерные сферы, обладающие гибридным полимерным и коллоидным характером.

Перспективы у данного класса соединений, исходя из того, что уже опубликовано в литературе, довольно большие, однако, подавляющее большинство публикаций сейчас посвящено полимерам именно органической природы. Данная работа является продолжением исследования, в котором многолучевые звездообразные полимеры построены на основе карбосиланового ядра и силоксановых лучей - такие системы недостаточно исследованы и в плане отработки методов синтеза, особенно с увеличением числа лучей, и в плане изучения свойств. Особенный интерес представляют исследования рядов данного класса соединений реологическими методами в расплаве, АСМ, а также исследования самодиффузии данных полимеров.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из литературного обзора, исследование характеристик звездообразных силоксановых полимеров с разветвляющим дендритным карбосилановым центром в массе представляет собой логичное продолжение более ранних работ по этой теме. Синтез и исследование поведения звездообразных ПДМС в расплаве позволит расширить наши представления о структурных особенностях таких объектов и сделать обоснованные выводы по их отнесению к макромолекулярным или коллоидным системам.

На начальном этапе был осуществлен синтез рядов звездообразных полидиметилсилоксанов в качестве объектов исследования. Реализованная схема синтеза звездообразных полимеров включала в себя классический синтез аллил-функциональных карбосилановых дендримеров, со второй и до восьмой генерации, создание у полученных дендримеров углеводородного внешнего слоя из дидодецилметилсилильных (ДДМС) групп, необходимого для последующего предотвращения агрегации литиевых макроинициаторов анионной полимеризации, затем, литирование полученных ДДМС-производных дендримеров для получения данных инициаторов и наконец, анионную полимеризацию гексаметилциклотрисилоксана для получения звездообразных полимеров.

2.1 Получение объектов исследования – рядов звездообразных полидиметилсилоксанов

2.1.1 Синтез полилитиевых макроинициаторов на основе ДДМС-производных карбосилановых дендримеров G2, G4, G6 и G8

Для синтеза звездообразных полимеров необходимо было сначала синтезировать разветвляющие центры – карбосилановые дендримеры с оболочкой из диаллилметилсилильных групп. Исходя из результатов предыдущей работы на эту тему [91], а также согласно условному разделению звезд на мало- и многолучевые в вышеописанной литературе, было принято решение использовать в качестве ядер звезд карбосилановые дендримеры четных генераций: G2 как

разветвляющий центр для малолучевой звезды с $f = 8$, близкой по свойствам к линейным объектам, G4 как ядро промежуточной 32-лучевой звездообразной молекулы, G6, на основе которой ранее были синтезированы многолучевые системы, но не до конца изучены свойства, и G8, из которой потенциально может получиться 512-лучевая звезда, которая не была описана ранее. Синтез дендримеров проходил по классической схеме [115], которая включает в себя последовательные реакции гидросилилирования метилдихлорсиланом кремнийаллильных групп исходного дендримера в присутствии катализатора Карстеда и последующую реакцию Гриньяра между аллилхлоридом и дихлорсилильными группами дендримера, в результате которой происходит удвоение числа функциональных групп на поверхности с каждой новой генерацией дендримера (Рисунок 23).

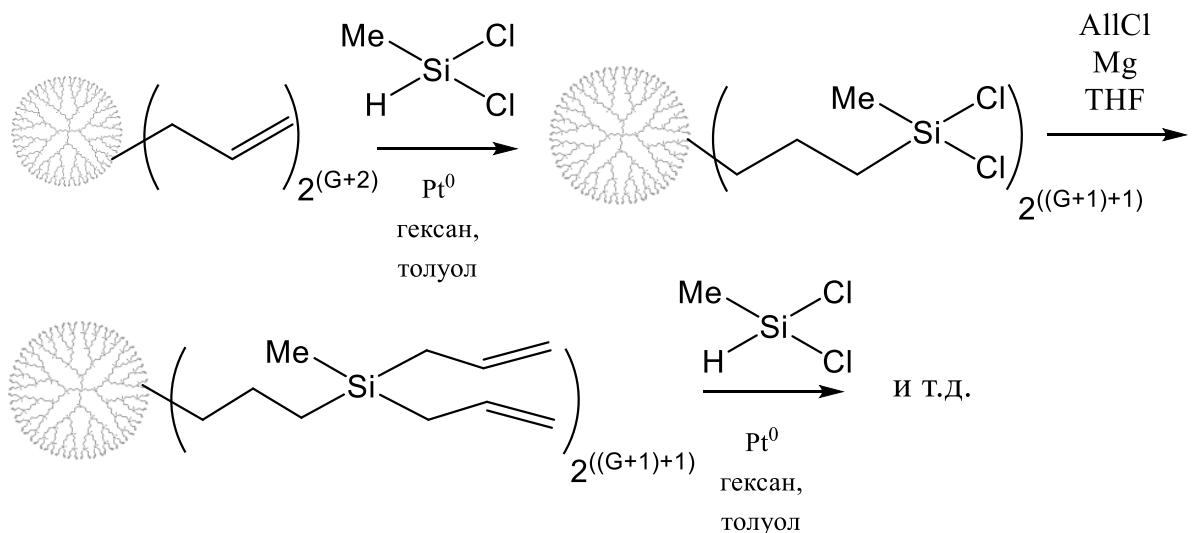


Рисунок 23 - Схема синтеза карбосилановых дендримеров с диаллилметилсилильными группами во внешнем слое, где G – номер генерации исходного дендримера

Исходным дендримером для всех далее полученных генераций служил карбосилановый дендример первой генерации, ранее синтезированный в лаборатории №1 ИСПМ РАН, исходной точкой ветвления которого была молекула тетрааллилсилана. Целевые дендримеры были получены с хорошими выходами (85-98%), очищены от остатков платинового катализатора методом фильтрации раствора в органическом растворителе на силикагеле и далее, для избавления от примесей, очищены методом препаративной ГПХ. Результирующие кривые ГПХ

полученных дендримеров, а также таблица с их характеристиками иллюстрируют Рисунок 24 и Таблица 1:

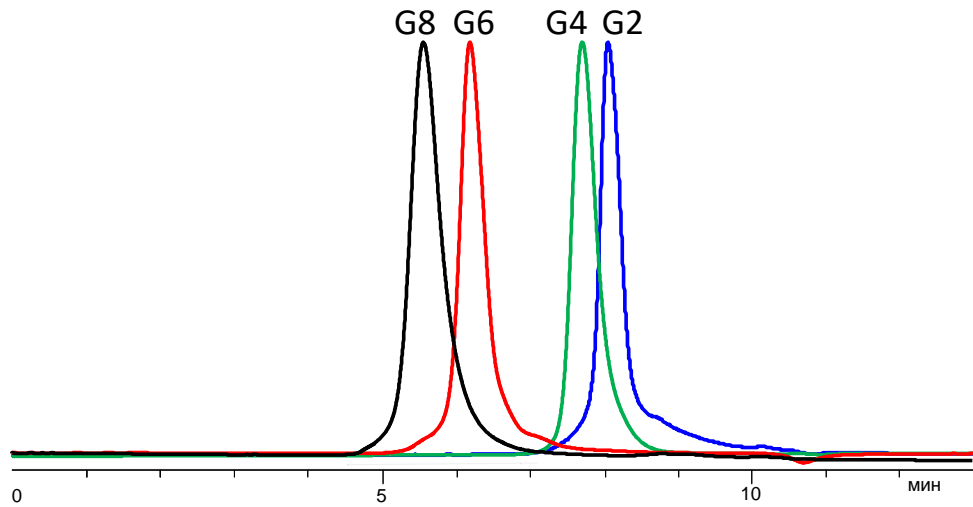


Рисунок 24 - Кривые ГПХ очищенных на препаративном хроматографе карбосилановых дендримеров 2-й, 4-й, 6-й и 8-й генерации

Таблица 1 - Характеристики карбосилановых дендримеров 2-й, 4-й 6-й и 8-й генерации

Генерация	Масса пика по ГПХ*	Молярная масса расчетная	Выход, % (после очистки от Pt ⁰)
2	2500	1707	85.59
4	5000	7768	98.04
6	18000	32013	88.34
8	34000	128991	92.88

*по полистирольным стандартам

Анализ дендримеров методом ¹H ЯМР спектроскопии также показал сходство структуры с теоретически предсказанной (Рисунок 25):

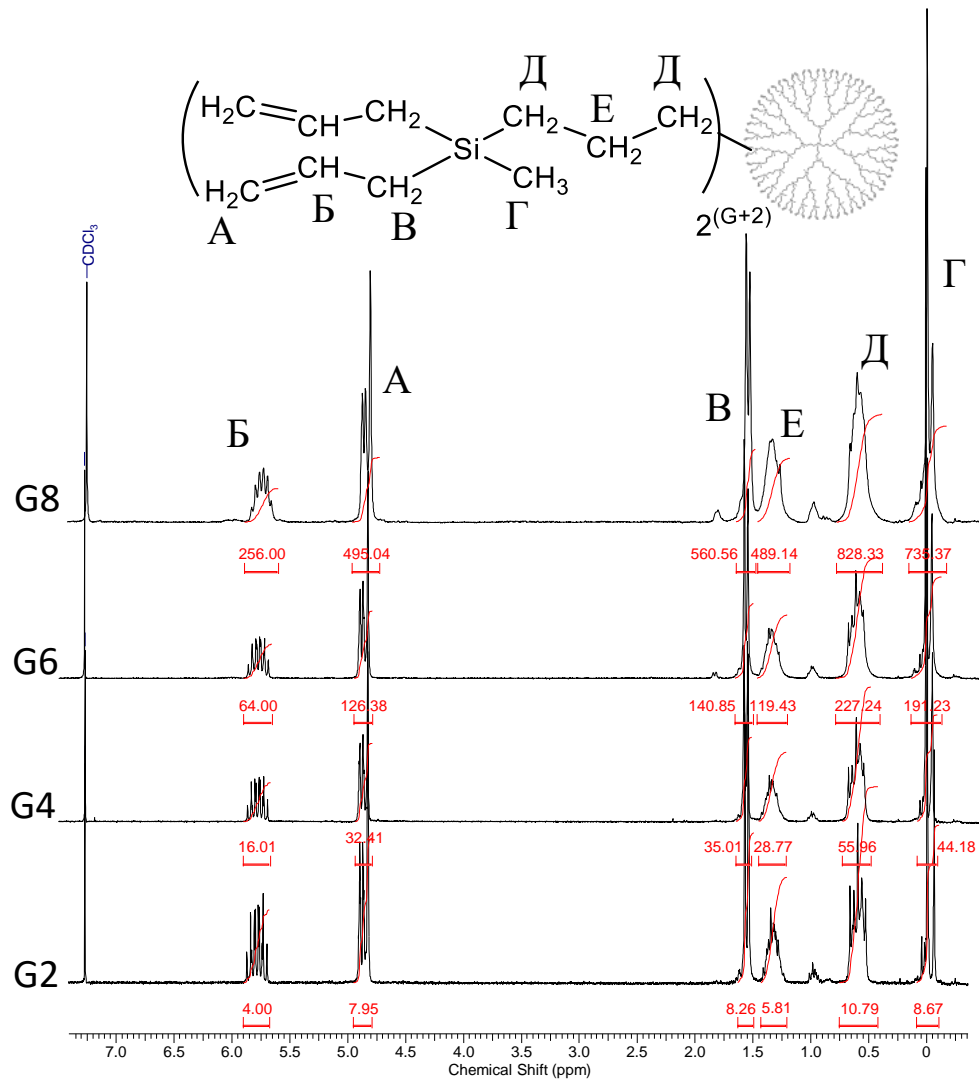


Рисунок 25 - ^1H ЯМР спектры карбосилановых дендримеров 2, 4, 6 и 8-й генерации с оболочкой из диаллилметилсилильных групп

Исходя из данных спектров, можно сделать вывод, что сигналы протонов соответствуют структуре дендримеров и по химическим сдвигам в спектре, и по интенсивности, в пределах величины погрешности для метода ^1H ЯМР спектроскопии. Анализ спектров позволяет идентифицировать изомеризованные спейсеры, доля которых накапливается в структуре дендримеров по мере увеличения генерации (сигналы при 0.95 и 1.8 м.д.). Их появление связано с вариацией присоединения гидридсилана в α или β - положение двойной связи в процессе гидросилилирования, в результате чего вместе с пропиленовыми мостиковыми группами между атомами кремния в структуре дендримера присутствуют в небольших концентрациях и метилэтиленовые группировки, не

влияющие на число функциональных групп в процессе формирования структуры дендримера.

Следующей стадией получения звездообразных полимеров являлся синтез ДДМС-производных карбосилановых дендримеров. Формируемый углеводородный слой, играющий роль внешней мембраны, проницаемой для мономерных соединений, но предотвращающий межмолекулярную агрегацию атомов лития, обеспечивает будущим активным центрам равные условия в процессе анионной полимеризации с литием в качестве противоиона для получения на их основе узкодисперсных звездообразных полимеров. Модифицирующий агент – дидодецилметилсилан (ДДМС) получали путем реакции Гриньяра додецилбромида и метилдихлорсилана по известной ранее методике [116] (Рисунок 26):

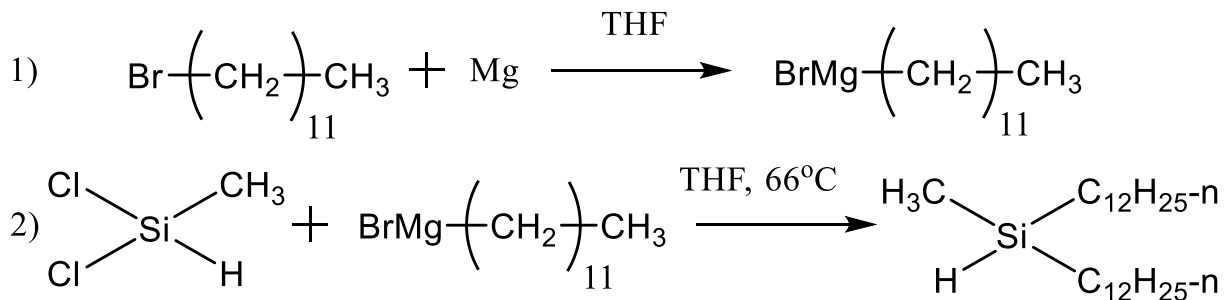


Рисунок 26 - Схема синтеза ДДМС

Выделение целевого продукта производилось вакуумной разгонкой, основная фракция отбиралась при $\sim 224^\circ\text{C}$ и давлении 1 мбар, которая была проанализирована методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и ^1H ЯМР-спектроскопии (Рисунок 27). Чистота продукта по ГЖХ составила 97.24%.

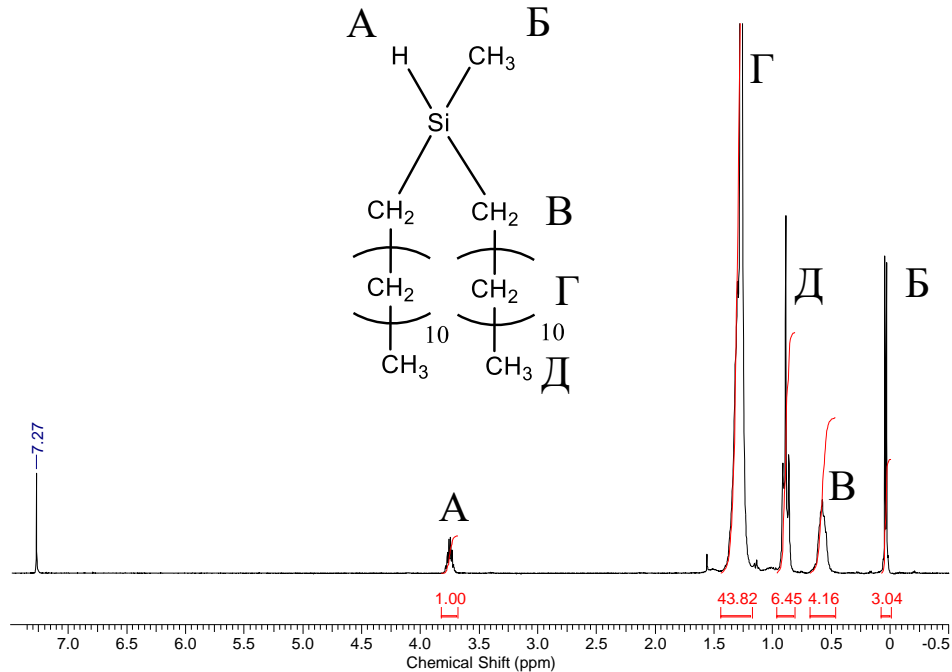


Рисунок 27 - Спектр ^1H ЯМР додецилметилсилана

После получения модифицирующего агента, проводилось селективное присоединение ДДМС по реакции гидросилилирования к ранее полученным карбосилановым дендримерам с расчетом на присоединение ДДМС-группы к одной из двух аллильных групп у каждого атома кремния (Рисунок 28):

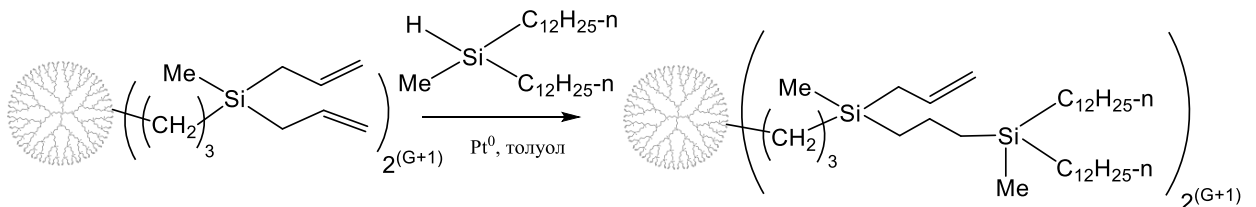


Рисунок 28 - Схема синтеза ДДМС-производных карбосилановых дендримеров различных генераций

Как было показано в ранней работе [27], селективность подобного присоединения одной ДДМС-группы к одной из аллильных групп у каждого атома кремния обеспечивается стерическим фактором, который не позволяет двум объемным дидодецилметилсилильными группам присоединиться ко второй аллильной группе у атома кремния. При этом в случае дендримеров G2 и G4 достигали полных конверсий в данной реакции гидросилилирования при комнатной температуре (Рисунок 29), с ростом генерации дендримера повышение плотности внешнего слоя

приводило к увеличению времени реакции, необходимости введения большего количества катализатора и более высокой температуры. Ужесточение условий реакции в случае G6 приводило к появлению возрастающей миграции двойных связей в составе аллильных групп. О завершении формирования внешнего «мембранного» слоя дендримера судили по исчезновению сигнала кремнийгидридной группы в спектре ЯМР (3.75 м.д.):

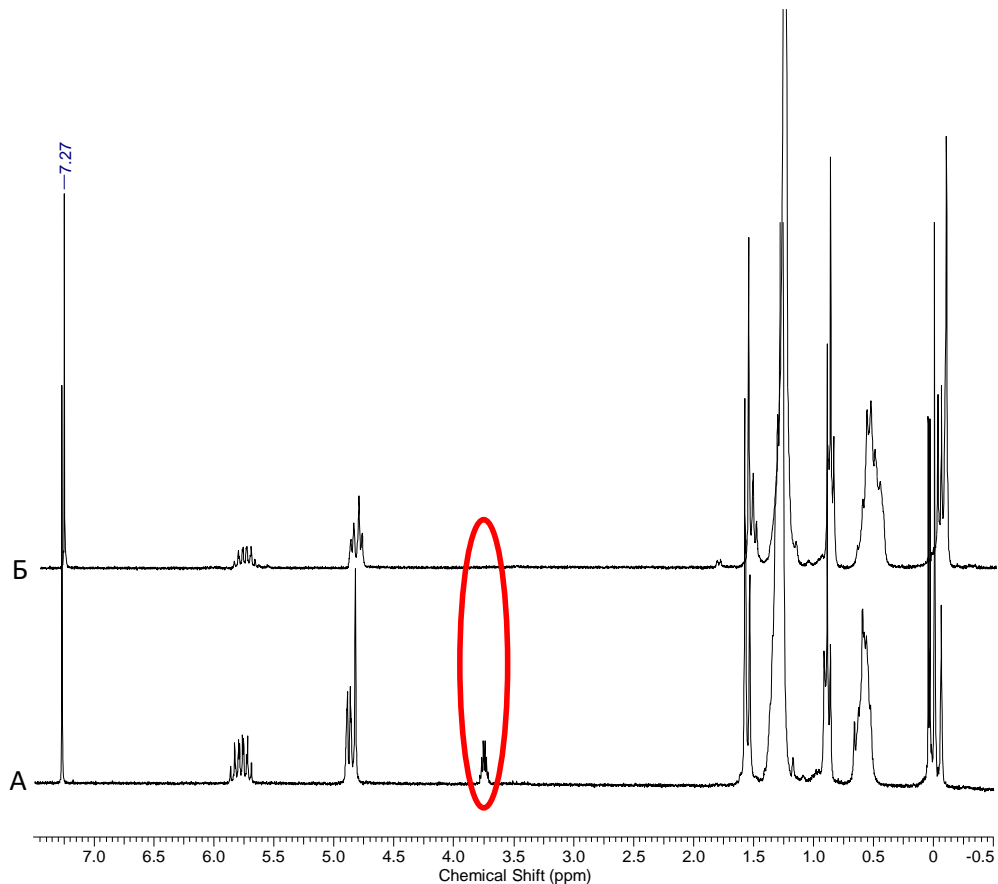


Рисунок 29 - Спектры ^1H ЯМР реакционной смеси гидросилилирования карбосилонового дендримера 4-й генерации и ДДМС спустя сутки после реакции (А) и спустя 8 дней (Б) после начала реакции
Кривые ГПХ полученных дендримеров после очистки на препаративном хроматографе демонстрируют мономодальное распределение (Рисунок 30):

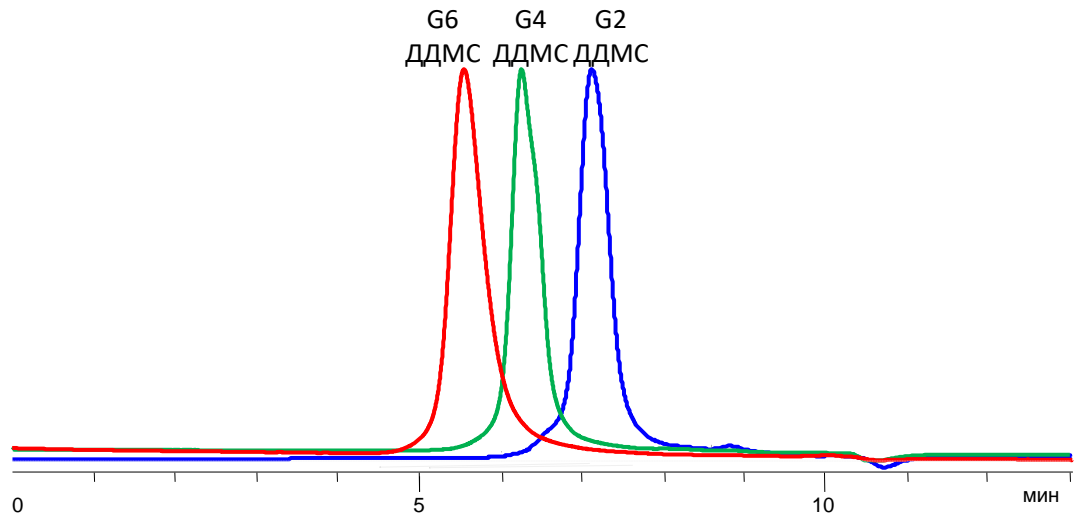


Рисунок 30 - Кривые ГПХ ДДМС-производных карбосилановых дендримеров 2-й, 4-й и 6-й генерации, очищенных на препаративном хроматографе

Спектры ^1H ЯМР очищенных на препаративном хроматографе продуктов также продемонстрировали хорошее соответствие полученных спектров химической структуре объектов. Отмеченный выше процесс миграции двойных связей в случае G6 с образованием пропенильных групп вместо аллильных в оболочке дендримера нашел свое отражение в спектре ЯМР (Рисунок 31):

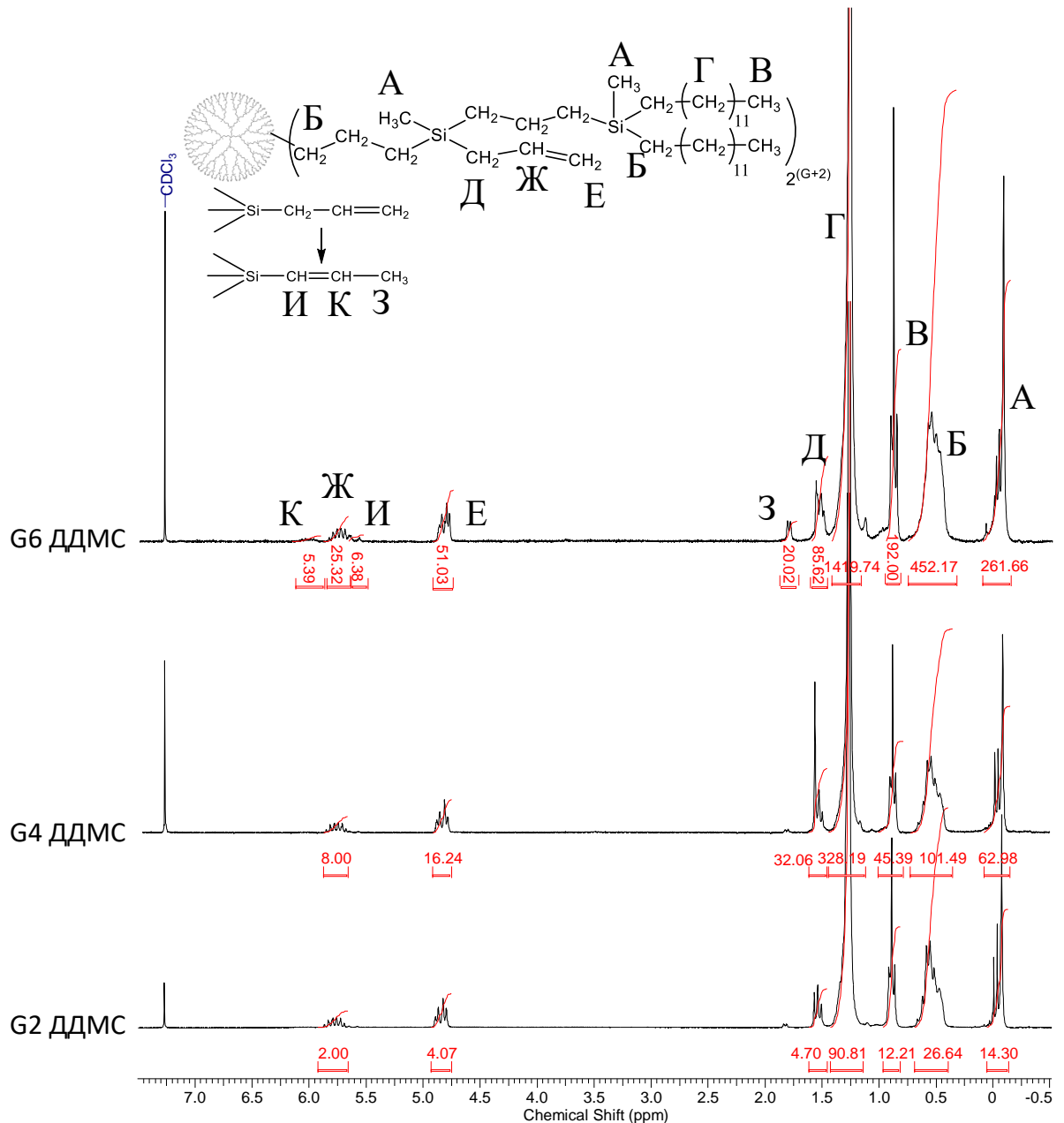


Рисунок 31 - Спектры ^1H очищенных ДДМС-производных карбосилановых дендримеров 2-й, 4-й и 6-й генерации с расшифровкой структуры

По сравнению со структурой исходных дендримеров, наблюдается рост сигналов при 0.89 м.д., соответствующий метильной группе на конце ДДМС-заместителей и 1.26 м.д., соответствующий метиленовым группам в ДДМС заместителях, и соответствующее уменьшение интенсивности сигналов аллильных групп (4.82 и 5.76 м.д.), что также доказывает присоединение ДДМС-групп к дендримеру. Характеристики полученных ДДМС-производных дендримеров демонстрирует Таблица 2.

Таблица 2 - Характеристики полученных ДДМС-производных карбосилановых дендримеров

Генерация ДДМС-дендримера	Масса пика по ГПХ*	Молярная масса расчетная	Выход, % (после очистки от Pt ⁰)
2	6000	4764	97.11
4	16000	19993	91.08
6	32000	80909	93.08

*по полистирольным стандартам

Дальнейшее повышение плотности внешнего слоя в случае дендримера G8 приводит к необходимости еще более сильного ужесточения условий реакции гидросилилирования и значительному увеличению времени реакции. При этом даже реакция при температуре кипения толуола в течении 2-х недель не приводила к полной конверсии кремнийгидридной группы дидодецилметилсилана по данным ¹H ЯМР спектроскопии. (Рисунок 32):

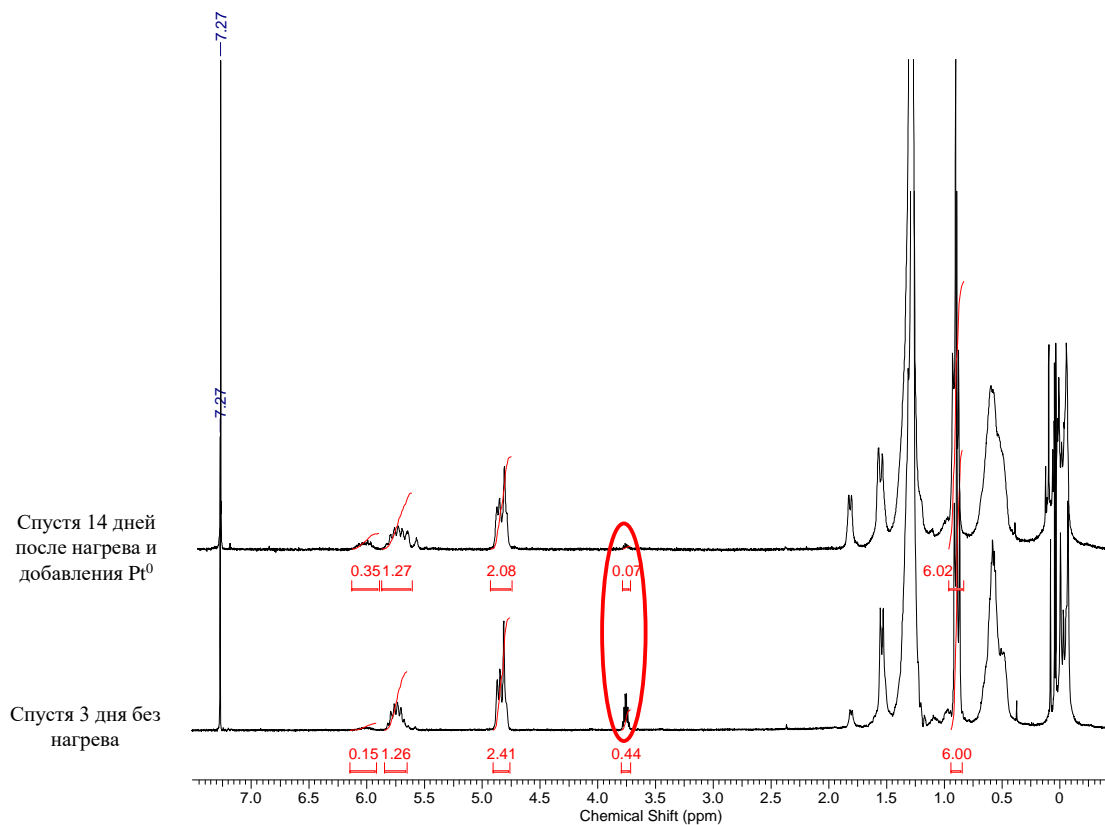


Рисунок 32 - Спектры ¹H ЯМР реакции гидросилилирования карбосиланового дендримера 8-й генерации и ДДМС спустя 3 и 14 дней

Дальнейшее нагревание реакционной смеси приводило только к усилению миграции двойной связи в дендримере.

После очистки реакционной смеси от платинового катализатора система была проанализирована с помощью метода аналитической ГПХ (Рисунок 33, синяя кривая), которая показывает, что, несмотря на сохранение мономодальности основного продукта и возросшую молекулярную массу основного пика относительно исходного дендримера, остается низкомолекулярная часть, которая может состоять из непрореагировавшего ДДМС и соответствующего ему дисилоксана. Низкомолекулярная фракция была удалена методом препаративной хроматографии, в результате чего была выделена узкая фракция. (Рисунок 33, красная кривая):

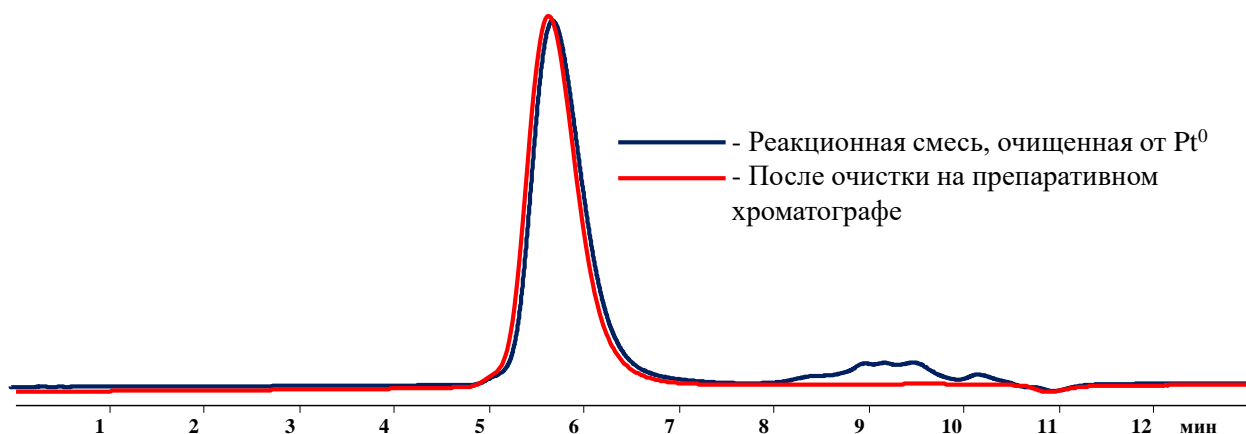


Рисунок 33 - Кривые ГПХ реакционной смеси реакции гидросилилирования карбосиланового дендримера 8-й генерации ДДМС, и очищенного на препаративном хроматографе продукта этой реакции $M_{\text{пика}}=41900$ г/моль (по ПСС), $PDI=1.08$

Очищенный продукт реакции был проанализирован методом ^1H ЯМР спектроскопии (Рисунок 34):

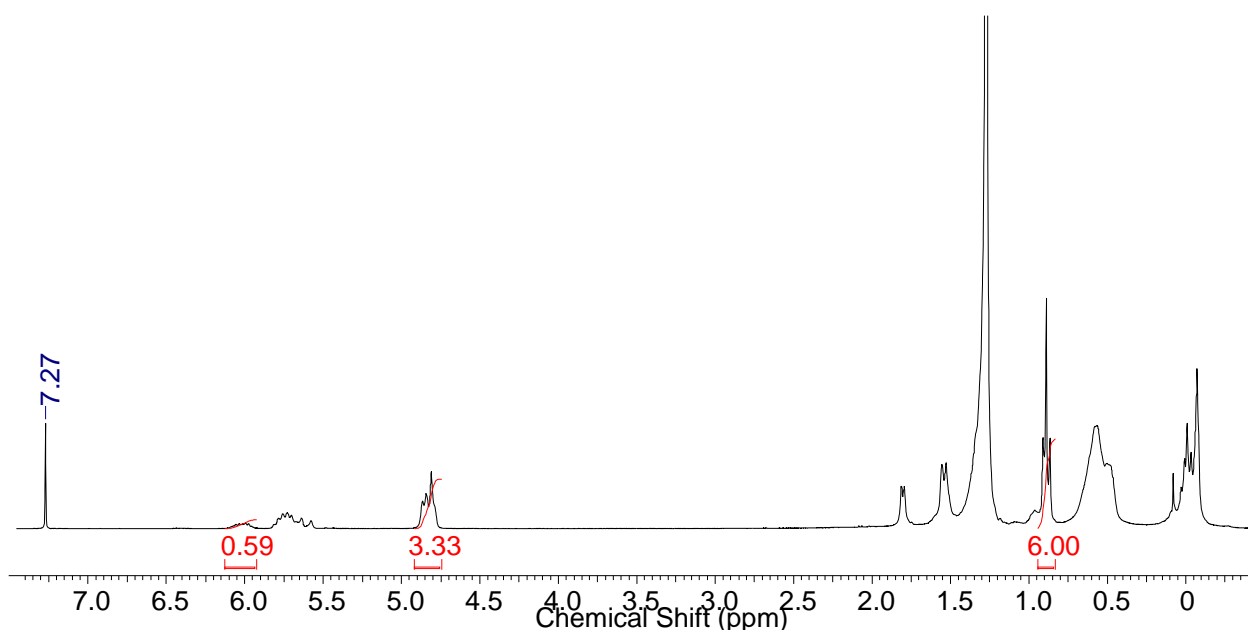


Рисунок 34 - Спектр ^1H ЯМР очищенного на препаративном хроматографе продукта реакции гидросилилирования карбосиланового дендримера 8-й генерации и ДДМС

Как видно из полученного спектра, интегральная интенсивность сигналов аллильных и мигрировавших пропенильных групп завышена относительно сигнала метильных групп на концах ДДМС-заместителей. Это говорит о том, что даже в жестких условиях реакции при повышенной температуре, большом времени реакции и повышенной концентрации катализатора в случае дендримера G8 гидросилилирование не проходит до полного исчерпания гидридсилильных групп. Исходя из интенсивностей сигналов протонов и соотношения групп в исследуемом продукте, можно сделать вывод, что из 1024 аллильных групп, которые находились изначально в оболочке карбосиланового дендримера ДДМС присоединился только к ~320 группам вместо 512-ти изначально планировавшихся, таким образом, в оболочке дендримера осталось около 700 непрореагировавших функциональных групп, из которых примерно треть – это пропенильные группы. Такой результат свидетельствует о значительном возрастании плотности поверхностного слоя дендримера на восьмой генерации по сравнению с шестой, в результате чего значительное число функциональных групп недоступны для реакции присоединения реагентов с объемными заместителями на атоме кремния.

Завершающая стадия синтеза полифункционального литиевого инициатора заключается в литировании неперделельных аллильных групп во внутренней сфере дендримера с поверхностным углеводородным слоем. Было продолжено исследование механизма этого процесса, так как сложное строение литируемого соединения может оказывать влияние на стадии полимеризационного процесса.

В работах [117, 118, 119] была предложена следующая общая схема реакции взаимодействия аллильных групп при кремнии и алкила лития (Рисунок 35):

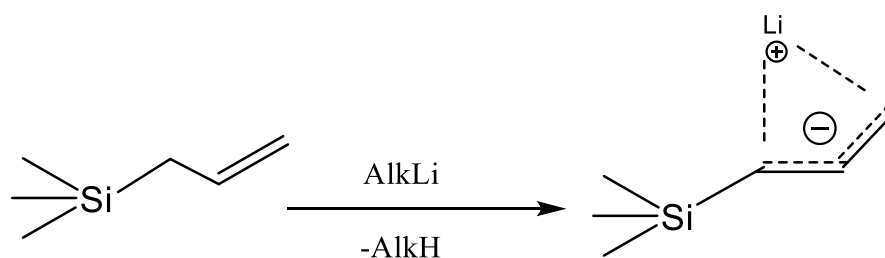


Рисунок 35 - Схема литирования аллильной группы при кремнии алкилами лития

В работе [118] показано, что при блокировании полученной системы электрофильным агентом наблюдается образование транс-продукта по схеме (Рисунок 36):

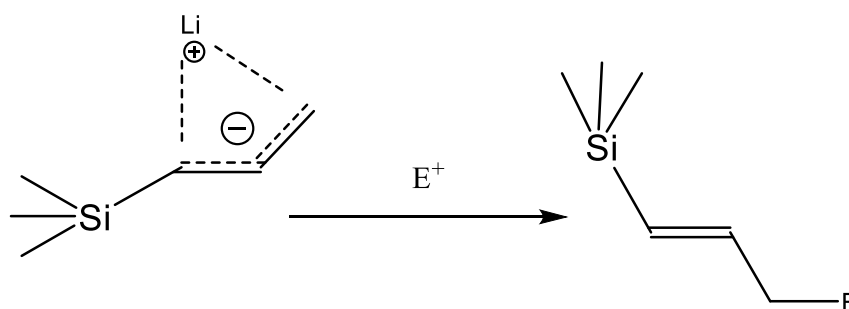


Рисунок 36 - Схема блокирования литированного кремнийаллильного производного электрофильным агентом

В работе [91] предполагалось, что реакция литирования аналогично проходит и на ДДМС-производных карбосилановых дендримеров до 6-й генерации включительно за 20-42 часа, причем, природа алкила значительного влияния на ход процесса не оказывает. Однако подробного исследования процесса литирования дендримеров не проводилось.

При исследовании процесса нами использовался *n*-бутиллитий как самый доступный реагент, с введением в качестве комплексообразователя (активатора) в

реакционную смесь тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА). Общая схема синтеза полилитиевых инициаторов на основе ранее полученных ДДМС-производных карбосилановых дендримеров в инертной атмосфере аргона следующая (Рисунок 37):

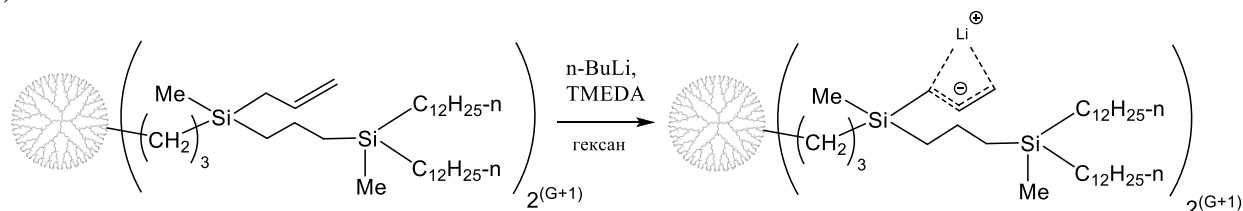


Рисунок 37 - Схема получения макроинициаторов с литием в качестве противоиона на основе ДДМС-производных карбосилановых дендримеров

Для подтверждения прохождения реакции литирования блокировали пробу из полученной реакционной смеси электрофильным агентом, в роли которого в данном случае выступает триметилхлорсилан (ТМХС) (Рисунок 38). Полученный заблокированный продукт анализировали методами ГПХ и ^1H ЯМР-спектроскопии (Рисунок 39):

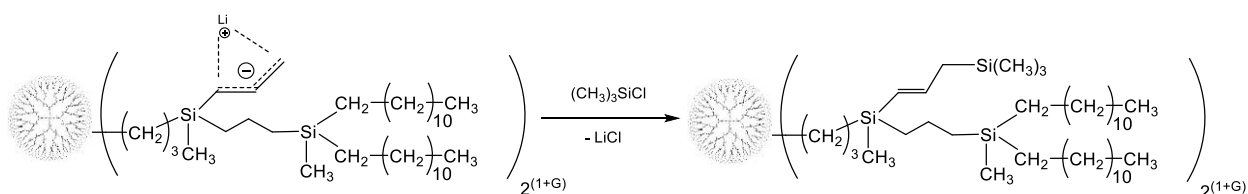


Рисунок 38 - Схема блокирования литиевого макроинициатора на основе карбосиланового дендримера

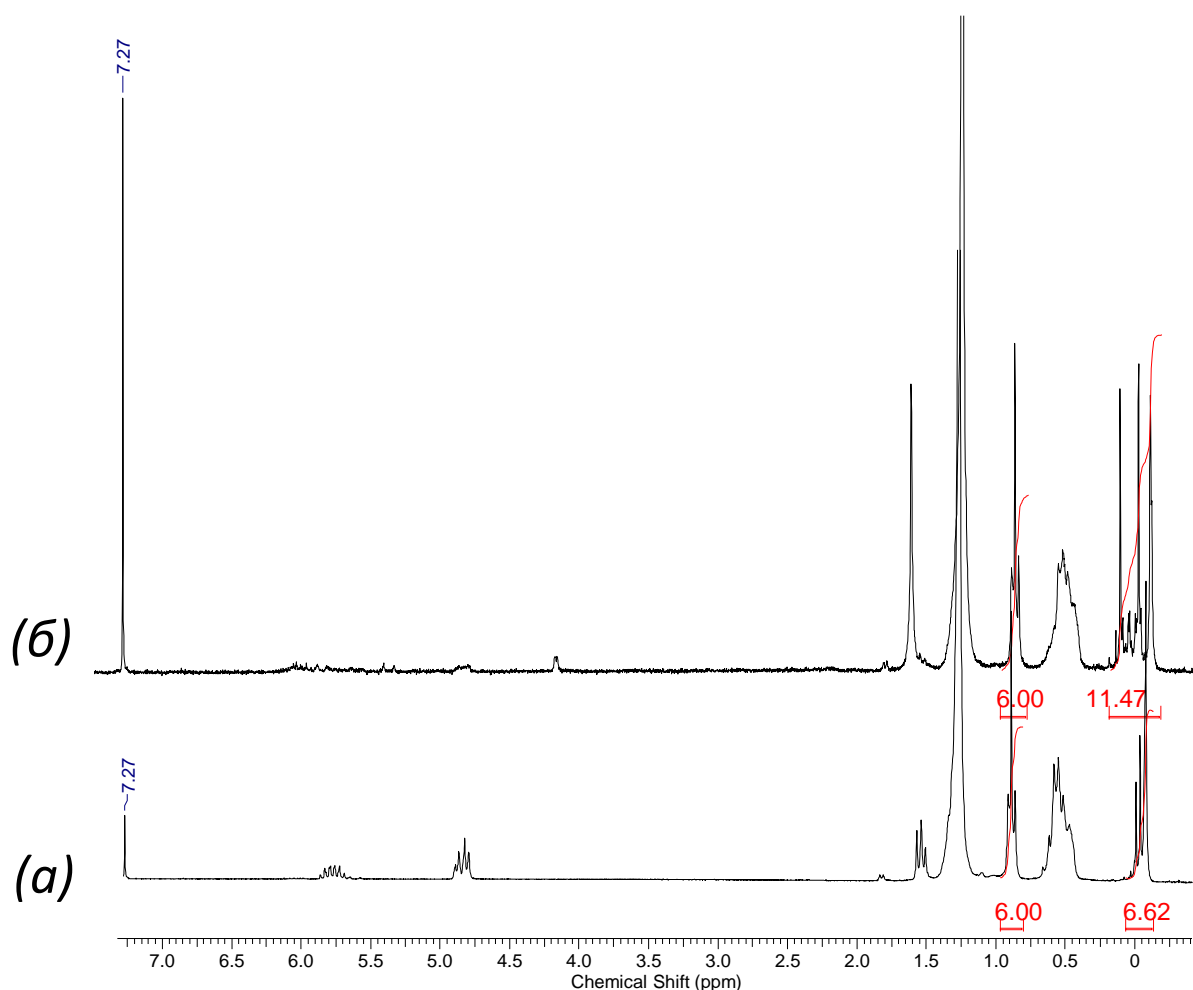


Рисунок 39 - ¹H ЯМР спектры ДДМС-производного карбосиланового дендримера 2-й генерации (а) и заблокированного триметилхлорсиланом литиевый макроинициатор на его основе (б)

Как видно из представленного спектра заблокированного ТМХС производного дендримера с карбанионами, интегральная интенсивность сигнала метильных групп при кремнии (0 м.д.) возросла после блокирования пробы реакционной смеси. Таким образом, полученный суммарный результат соответствовал ожидаемому.

Однако для более полной информации о процессе и оптимизации контроля за прохождением данной стадии получения звездообразных ПДМС было принято решение контролировать реакцию несколько иным образом – анализировать неблокированные пробы реакционной смеси в ходе литирования, а также контролировать исчезновение сигналов протонов аллильных групп.

Для этого вначале был проведен модельный синтез по литированию триметилаллилсилана, который позволил получить информацию о том, какие конкретно сигналы относятся к образующемуся литиевому карбаниону, а также само строение данного аниона в комплексе с ТМЭДА (Рисунок 40):

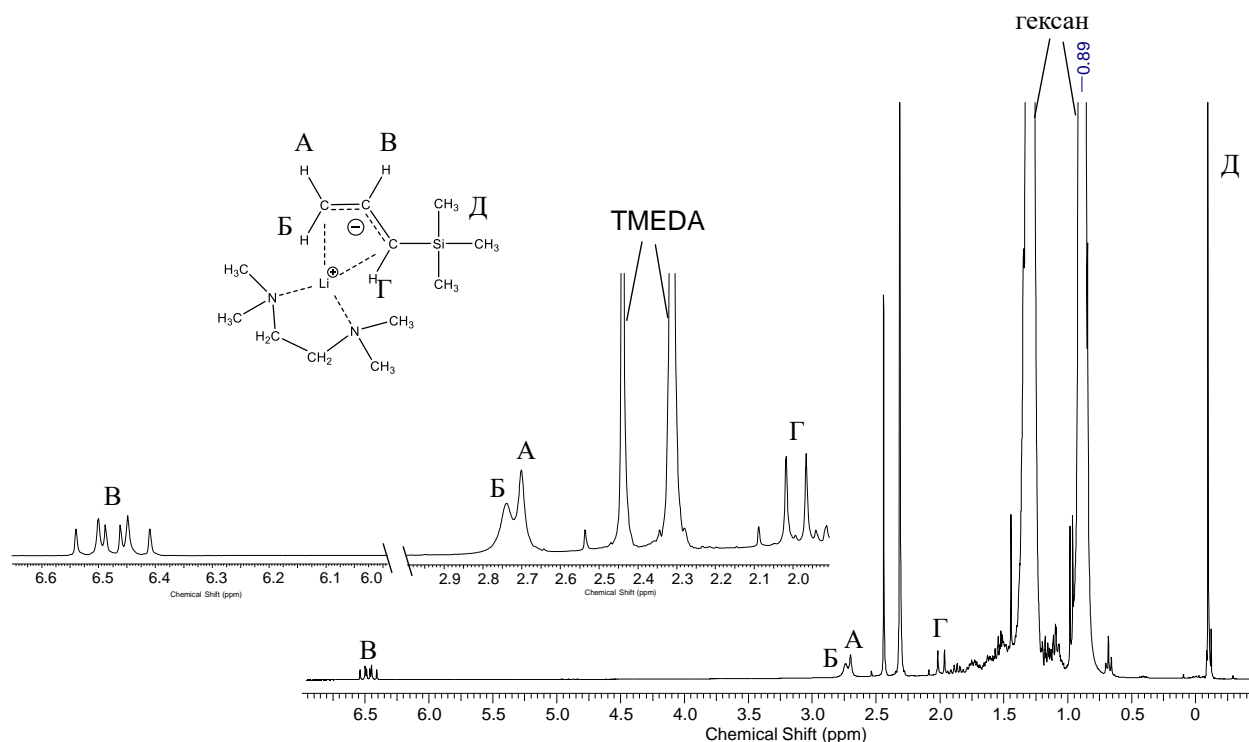


Рисунок 40 - ^1H ЯМР спектр реакционной смеси триметилаллилсилана, литированного с использованием н-бутиллития в присутствии ТМЭДА

Как видно из полученного спектра, хорошим качественным показателем прохождения реакции литирования является появление мультиплета на 6.5 м.д., соответствующему центральному протону в карбанионе, при этом сигналы протонов аллильных групп (4.82 и 5.76 м.д.) исчезают. Аналогичным образом далее были проконтролированы реакции литирования ДДМС-производных дендримеров 4-й, 6-й и 8-й генерации. Для подавления сигналов гексана, который являлся растворителем в реакции и интегральные интенсивности сигналов которого были слишком велики по отношению ко всем остальным, использовался метод диффузионной фильтрации, позволяющий подавить сигналы низкомолекулярных веществ на спектре (Рисунок 41, Рисунок 42):

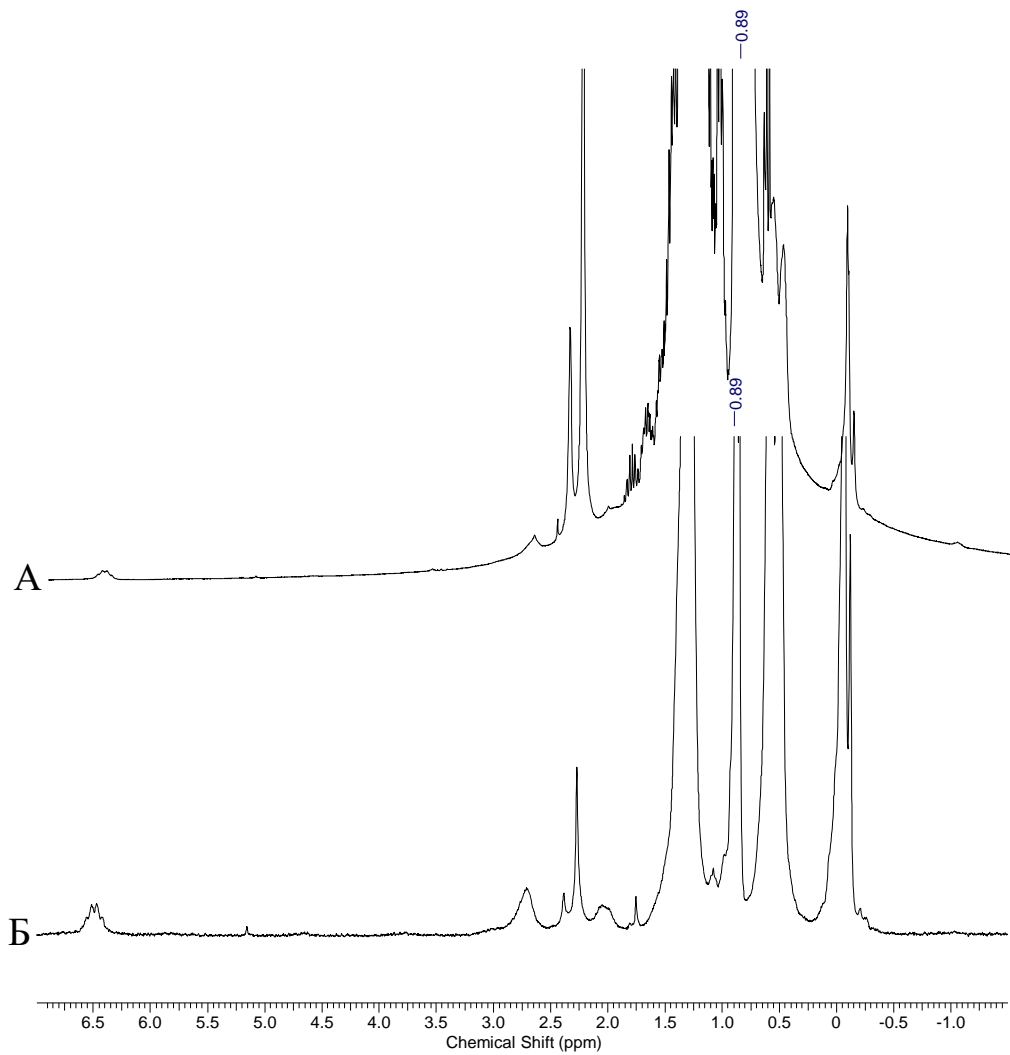


Рисунок 41 - ^1H ЯМР спектры реакционной смеси в гексане реакции литирования ДДМС-производного карбосиланового дендримера G4 без применения (А) и с применением (Б) диффузионной фильтрации спустя 44 часа после начала реакции

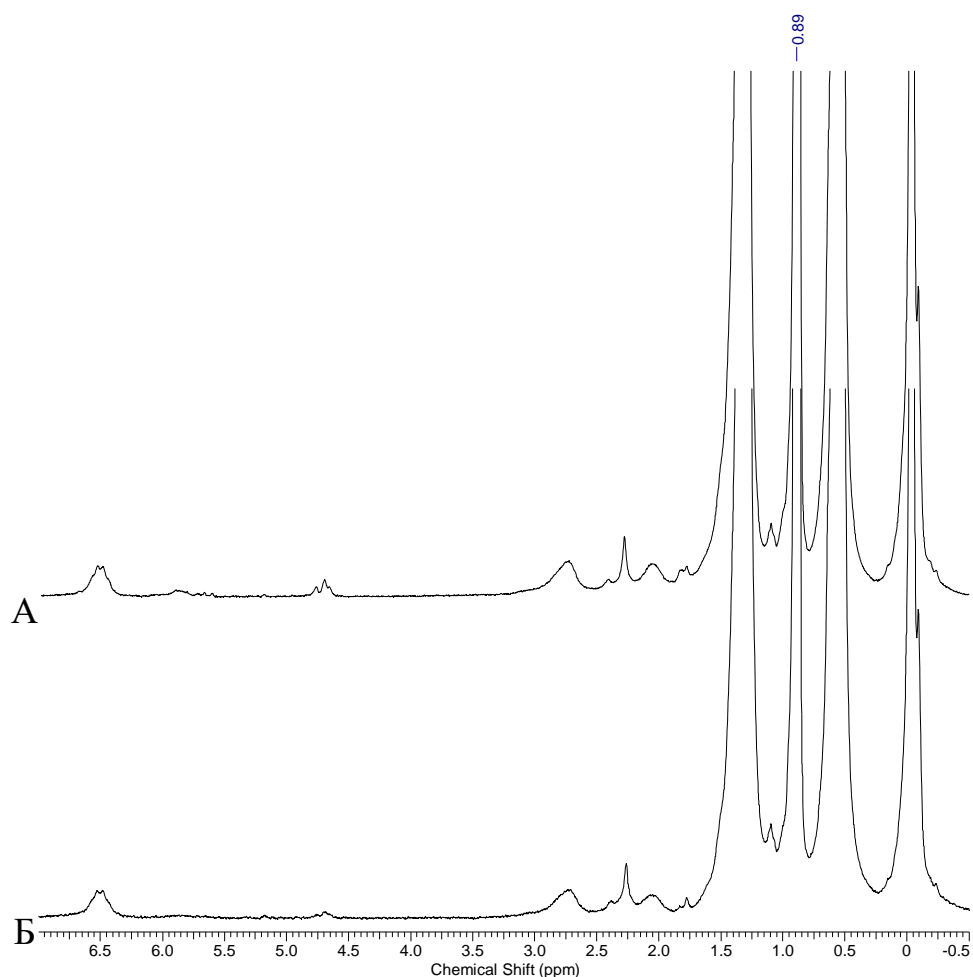


Рисунок 42 - ^1H ЯМР спектры реакционной смеси в гексане реакции литирования ДДМС-производного карбосиланового дендримера G6 с применением диффузионной фильтрации спустя 20 (А) и 44 (Б) часа после начала реакции

Как можно заметить из полученных спектров, в системе на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера G4 уже спустя 44 часа спектр не содержит следов аллильных групп, а в случае ДДМС-производного дендримера G6 генерации за то же время реакции конверсия аллильных групп в карбанионы близка к 100%.

В случае дендримера G8 наблюдалось неполное присоединение ДДМС-групп (существенно ниже расчетной 50% конверсии), в результате чего число аллильных групп в нем оказалось завышено. И в реакции литирования наблюдалась похожая картина (Рисунок 43).

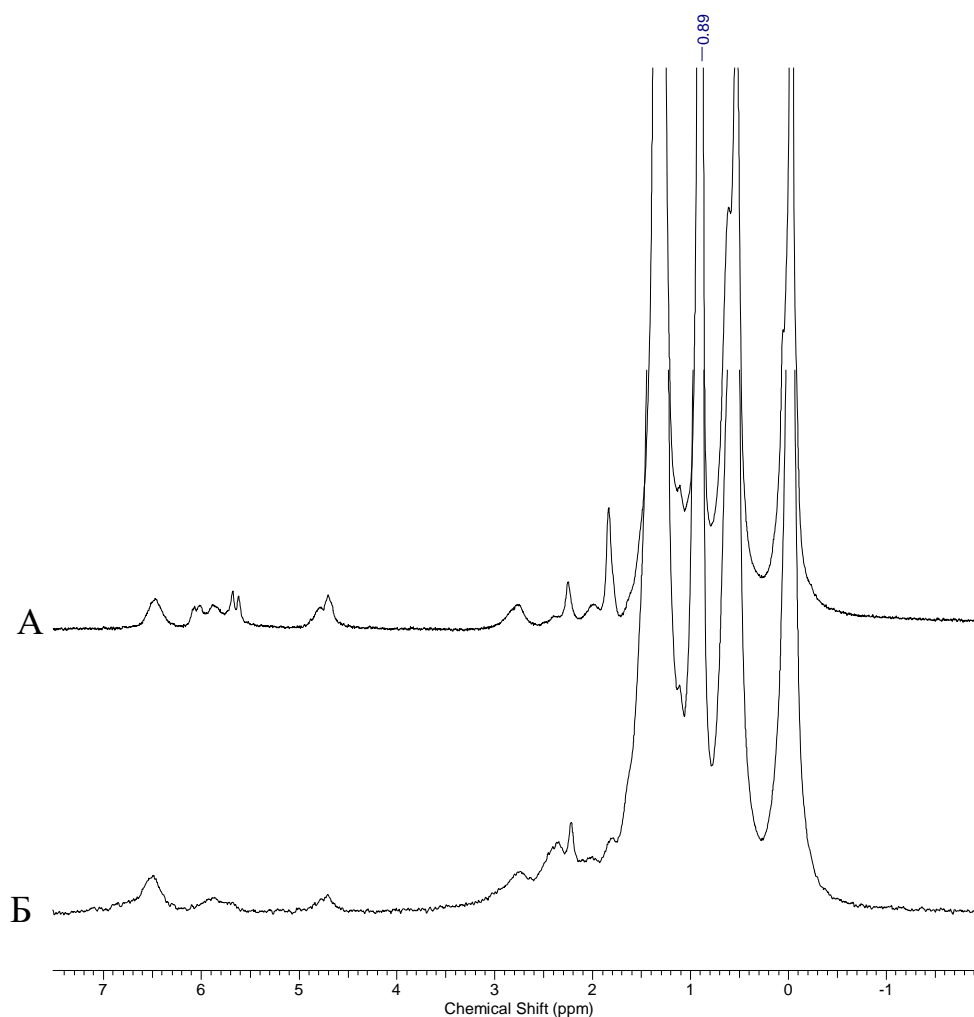


Рисунок 43 - ^1H ЯМР спектры реакционной смеси в гексане реакции литирования ДДМС-производного карбосиланового дендримера G8 с применением диффузионной фильтрации спустя 68 (А) и 92 (Б) часа после начала реакции

Несмотря на более чем в 2 раза превышающее время реакции, чем у предыдущих генераций дендримера и избыток введенного бутиллития в структуре присутствовала значительная часть непрореагировавших аллильных групп. Другими словами, высокая плотность внешнего слоя дендримера G8 приводит к тому, что некоторая часть функциональных групп оказывается недоступной не только при реакции гидросилилирования ДДМС к половине аллильных групп, но и при реакции литирования в присутствии ТМЭДА. В обоих случаях никакие повышения времени реакции, равно как и повышение температуры, концентраций катализаторов и реагентов не позволяли достичь полной конверсии. Даже после 33 дней литирования анализ реакционной смеси методом ^1H ЯМР спектроскопии с

применением диффузионной фильтрации не показал увеличения конверсии реагирующих групп (Рисунок 44):

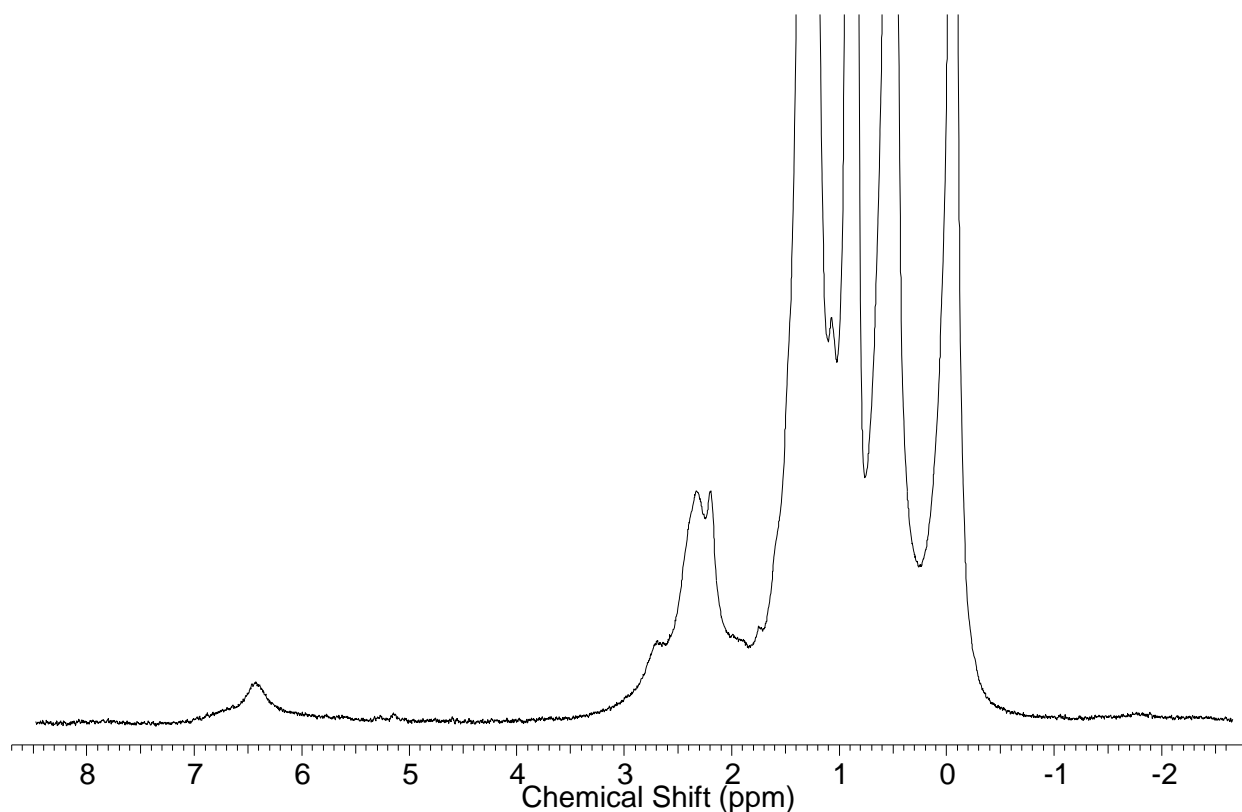


Рисунок 44 - ^1H ЯМР спектр реакционной смеси в гексане реакции литирования ДДМС-производного карбосиланового дендримера 8-й генерации с применением диффузионной фильтрации спустя 33 дня после начала реакции

Как видно из полученных данных, сигналы аллильных групп на спектре все еще присутствуют, при этом появляются и побочные процессы - уширившийся пик при 6.5 м.д. может свидетельствовать о начавшихся процессах агрегации молекул макроинициатора, что приводило к появлению нерастворимой фракции. Можно предположить, что это обусловлено и недостаточной плотностью защитного внешнего углеводородного слоя, который не удалось качественно сформировать на предыдущей стадии. Это, в свою очередь, по-видимому, привело к агрегации C-Li центров и дальнейшему ограничению диффузии реагентов к непрореагировавшим функциональным группам.

2.1.2 Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (D₃) с использованием макроинициаторов на основе карбосилановых дендримеров G₂, G₄, G₆ и G₈. для получения звездообразных ПДМС с различным числом лучей

Завершающим этапом синтеза звездообразных ПДМС была стадия анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана по классической методике, описанной ранее в работах [27, 91], которую можно представить следующей схемой:

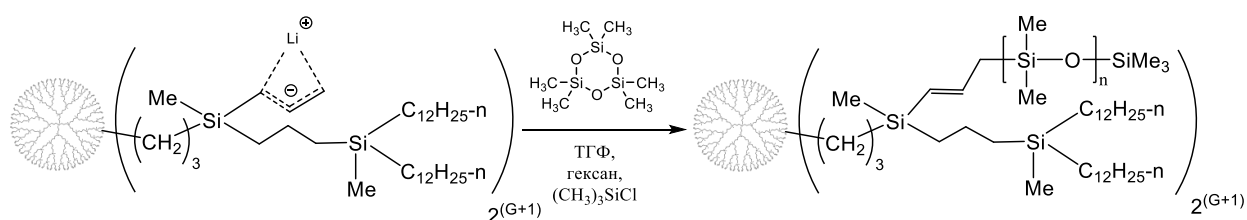


Рисунок 45 - Схема анионной полимеризации с раскрытием цикла гексаметилциклотрисилоксана с участием макроинициаторов на основе полилитиевых производных карбосилановых дендримеров различных генераций

Для изучения влияния числа лучей на поведение звездообразного полимера был синтезирован ряд объектов с близкой длиной луча, но с разным их количеством, которое достигалось изменением генерации исходного литиевого ДДМС-производного дендримера. Путем регулирования соотношения мономер-активный центр инициатора на основе G₂, G₄ и G₆ были получены звездообразные полимеры с 8, 32 и 128 лучами соответственно (Рисунок 46):

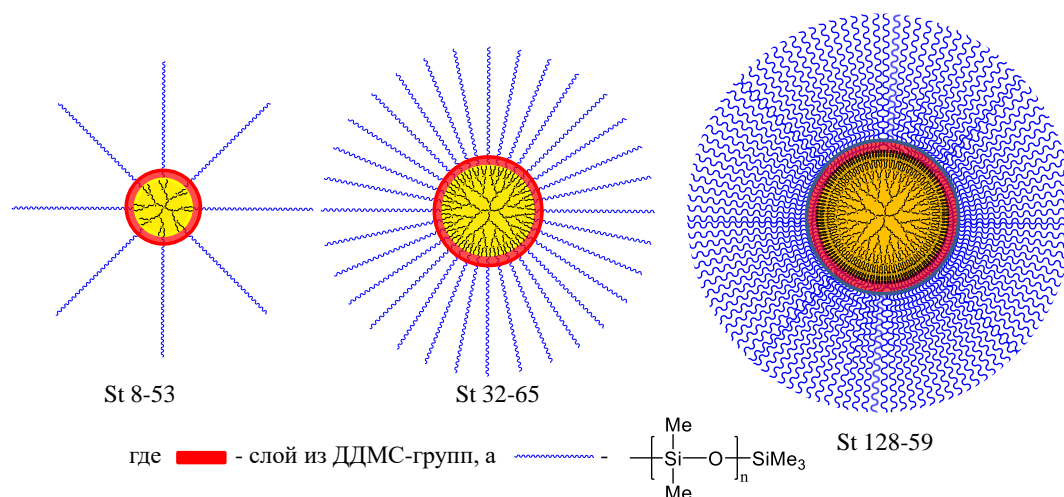


Рисунок 46 - Схематические изображения полученных звездообразных ПДМС с разным количеством лучей, где St – звезда, первое число в шифрах продуктов – количество лучей, а второе – длина луча, выраженная в диметилсилоксановых звеньях

8-лучевой звездообразный ПДМС представляет собой прозрачную вязкую жидкость, в то время как 32 и 128-лучевые системы – белые вязкие жидкости. Данные соединения были очищены методом препаративной ГПХ и далее чистота и строение полученных продуктов были подтверждены методами ^1H ЯМР-спектроскопии и аналитической ГПХ (Рисунок 47), результаты сведены в таблицу (Таблица 3):

Таблица 3 - Характеристики звездообразных ПДМС с разным числом лучей, полученные методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии

Образец (число лучей – средняя длина луча)	M_n (ГПХ)*	PDI	ММ (На основе данных ^1H ЯМР)	M_n (ГПХ)/ M_n (ЯМР)
St 8-53	23800	1.34	36700	0.6485
St 32-65	26400	1.23	176200	0.1498
St 128-59	29600	1.19	639500	0.0544

*по полистирольным стандартам

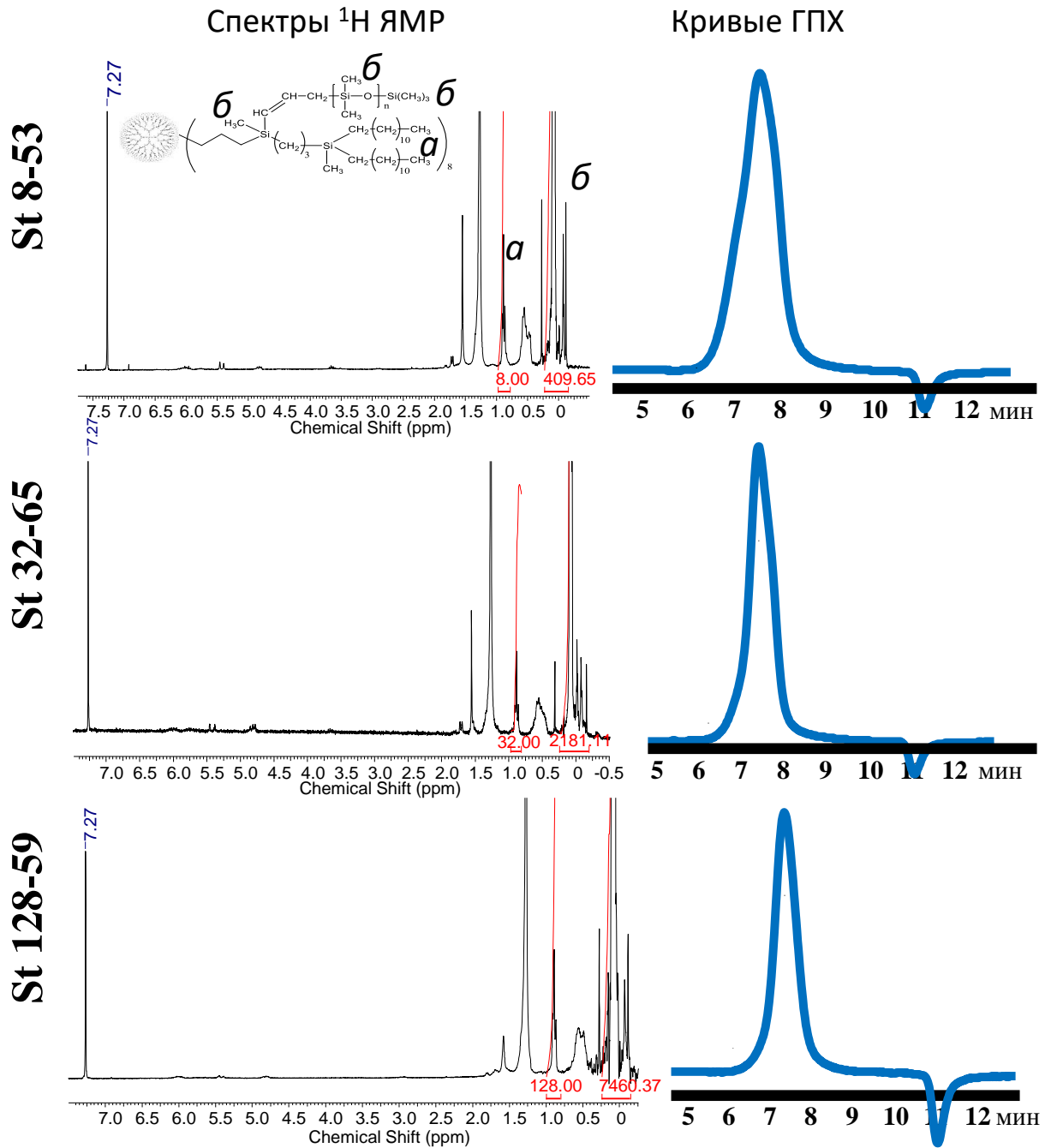


Рисунок 47 - Спектры ^1H ЯМР и кривые ГПХ полученных звездообразных ПДМС с 8, 32 и 128 лучами соответственно

Исходя из полученных спектров ^1H ЯМР, были рассчитаны длины лучей в звездообразных полимерах, которые выражаются через число диметилсилоксановых звеньев, по следующей формуле:

$$L_f((\text{CH}_3)_2\text{SiO-звеньев}) = \frac{(I(\text{CH}_3 - \text{Si} - \text{общая}) - f(\text{число лучей}) * 9(\text{концевые ТМС- группы}) - (2^{\wedge}G_n - 4) * 3(\text{CH}_3 \text{ из дендримерного ядра}) - f * 3(\text{CH}_3 \text{ при кремнии из ДДМС}))}{f * 6(\text{протонов в } (\text{CH}_3)_2\text{SiO группах})}$$

Для того, чтобы получить общее значение интегральной интенсивности сигналов протонов метильных групп при кремнии ($I(\text{CH}_3 - \text{Si} - \text{общая})$) в формуле, нужно воспользоваться внутренним стандартом – метильными группами на концах ДДМС-заместителей дендримера (0.9 м.д.), которых в случае каждого дендримера находится известное количество (6 протонов на каждый луч), и относительно интенсивности данного сигнала проинтегрировать сигнал, соответствующий метильным протонам при атоме кремния. Таким образом, были рассчитаны длины лучей для звездообразных ПДМС с различным числом лучей.

Данные, полученные с помощью методов ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии показывают, что имеющие разные генерации карбосилановых дендримеров в качестве ядра звездообразные ПДМС с приблизительно одинаковой длиной луча имеют незначительно отличающийся гидродинамический радиус в растворе толуола по данным ГПХ, в то время как рассчитанные молекулярные массы по данным ^1H ЯМР спектров отличаются значительно. Данное отличие наглядно иллюстрирует отношение M_n (ГПХ) / M_n (^1H ЯМР), уменьшающееся с возрастанием количества лучей (Таблица 3), что является свидетельством и следствием уплотнения структуры при увеличении числа лучей. По сравнению с карбосилановыми дендримерами, уплотнение структуры с ростом числа лучей у звезд происходит гораздо быстрее, чем уплотнение дендримеров с ростом генерации.

Данная стратегия применима для синтеза звездообразных ПДМС с количеством лучей до 128 включительно. Были также предприняты попытки синтеза звездообразного ПДМС с ДДМС-производным дендримера G8 в качестве ядра несмотря на то, что уже на стадиях присоединения дидодецилметилсилана и литирования возникли проблемы, связанные со стерическим фактором, не позволяющие получить макроинициатор анионной полимеризации строго заданного строения. Поэтому, следовало ожидать, что полученный карбанион на основе дендримера G8, обладающий количеством иницирующих анионную полимеризацию неравноценных групп от 500 до 700, мог привести к некоторым неоднородностям в структуре получаемого продукта и широкому ММР. Тем не

менее, попытки синтезировать звездообразный полимер были произведены, и по данным ГПХ в толуоле был получен мономодальный продукт с приемлемым значением индекса полидисперсности – 1.16 (Рисунок 48):

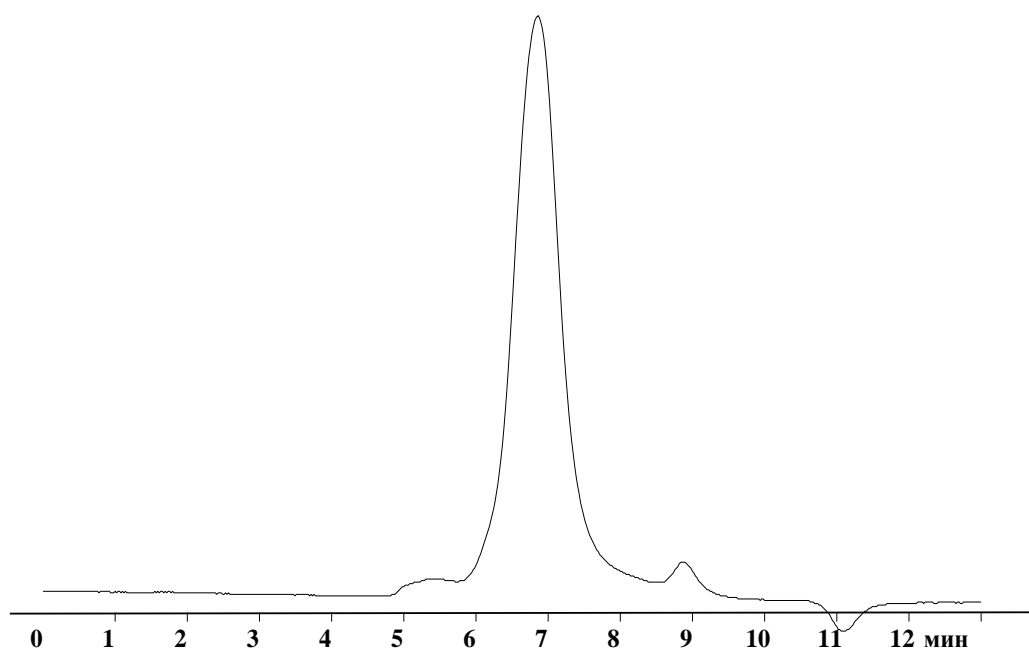


Рисунок 48 - Кривая ГПХ в растворе толуола продукта полимеризации D_3 с использованием инициатора на основе ДДМС-производного дендримера G8

Однако кривая ГПХ в растворе тетрагидрофурана (ТГФ), имеющего другой показатель преломления и более предпочтительного для анализа дендримеров, показала совершенно иную картину, не свойственную для звездообразных ПДМС, полученных на предыдущих генерациях дендримеров (Рисунок 49).

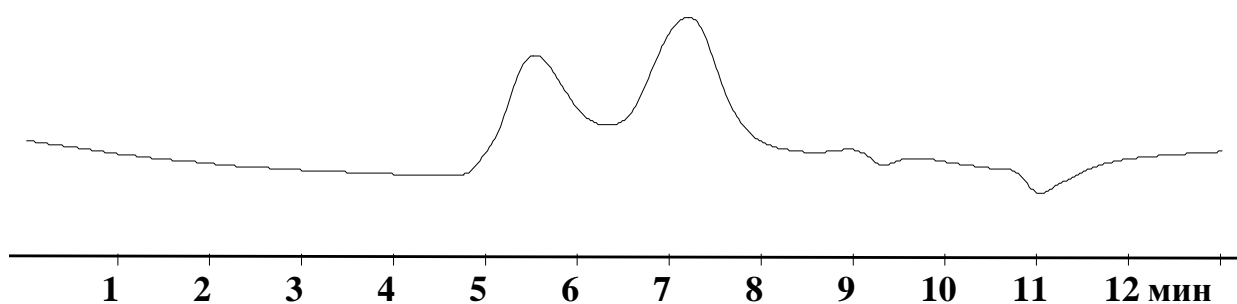


Рисунок 49 - Кривая ГПХ в растворе ТГФ продукта полимеризации D_3 с использованием инициатора на основе ДДМС-производного дендримера G8

Продукт фракционировали с использованием препаративного хроматографа на 3 части, кривые ГПХ и характеристики которых приведены на Рисунок 50:

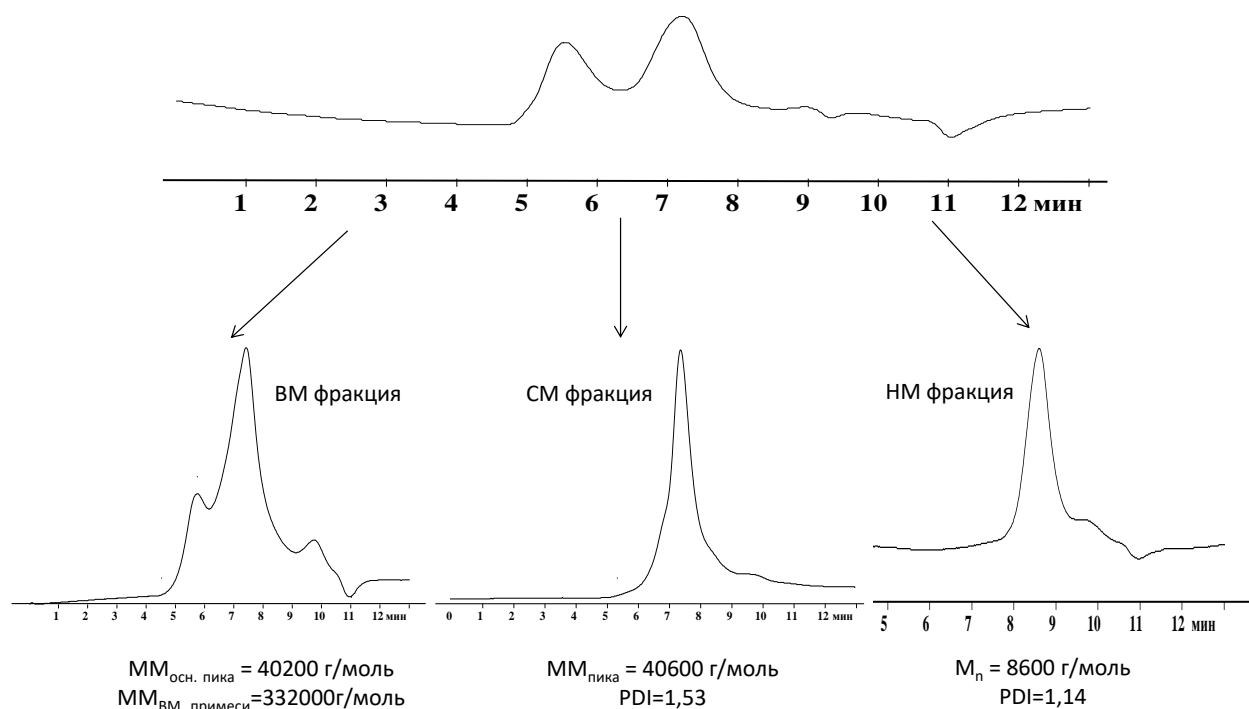


Рисунок 50 - Кривые ГПХ фракций продукта полимеризации D_3 и макроинициатора на основе дендримера G8, полученные с использованием препаративной хроматографии

На основании данных 1H ЯМР спектроскопии полученных фракций (Рисунок 51) можно утверждать, что более 90% по массе составляет низкомолекулярная фракция с $M_n \sim 8600 \text{ г/моль}$, представляющая собой линейный ПДМС, и не содержащая дендримерных составляющих в структуре. Вероятно, инициатором в данном случае являлся бутиллитий, не присоединившийся к недоступным аллильным группам и присутствующий в реакционной массе. Средняя фракция, составляющая порядка 5% по массе, представляет собой звездообразный полимер, о чем свидетельствуют характерные сигналы дендримерного ядра, ДДМС групп и возросшая интегральная интенсивность сигнала метильных протонов при кремнии относительно исходного дендримера. Также присутствуют сигналы и остаточных непрореагировавших аллильных групп, которых, однако, значительно меньше, чем образовавшихся лучей. Исходя из расчетов соотношений сигналов непредельных групп, которые находятся в основании луча (5.4 и 6 м.д.) и присутствующих в

дендримере известного числа ДДМС групп, следует, что усредненное число лучей в звездообразном полимере, содержащемся в этой фракции, находится в районе $f \sim 190$, а длина лучей, согласно формуле расчета длины луча – очень короткая, порядка 10 силоксановых звеньев. В дальнейших исследованиях АСМ данный образец будет фигурировать под шифром St 190-10. И, наконец, порядка 1% по весу составляет наиболее высокомолекулярная фракция, по-видимому, представляющая собой звездообразный продукт, полученный в результате полимеризации на основе агрегированного макроинициатора. Возможность частичного агрегирования макроинициатора в случае исходного дендримера G8 нельзя исключить по причине неполного замещения аллильных групп на стадии создания защитного углеводородного слоя.



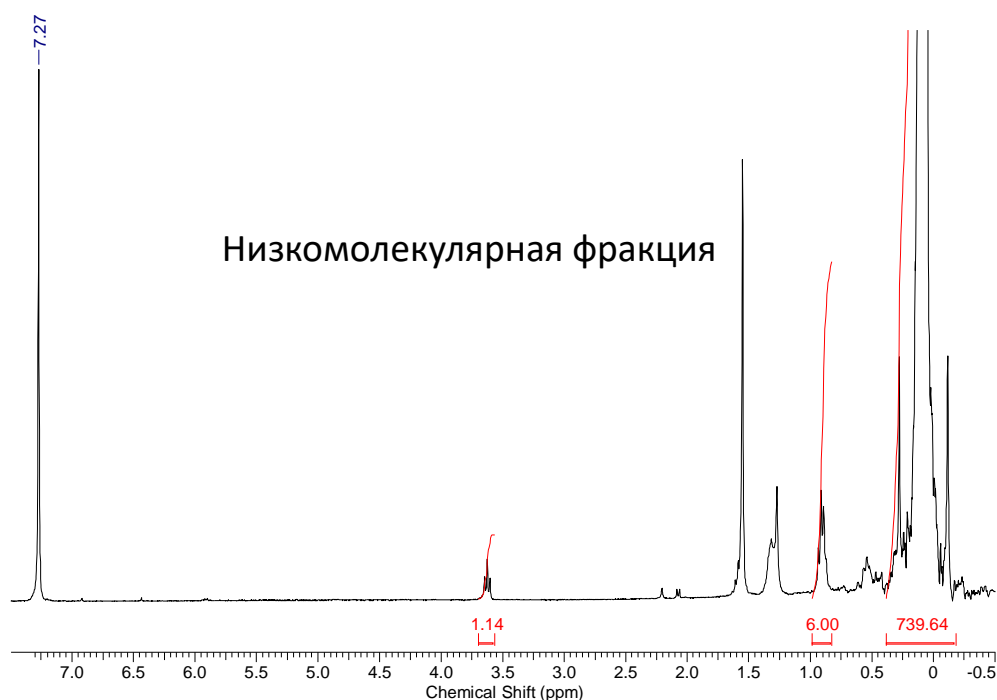


Рисунок 51 - Спектры ^1H ЯМР очищенных на препаративном хроматографе средне- и низкомолекулярных фракций продукта реакции полимеризации D_3 с использованием макроинициатора на основе дендримера G8

Таким образом, анионная полимеризация с использованием макроинициатора на основе дендримера G8 приводила к получению звездообразного полимера с очень небольшим выходом и не обладающего заданным регулярным строением, с количеством лучей меньше расчетных. При этом преобладающей по массе в полученной смеси продуктов является низкомолекулярная фракция, и ее спектр соответствует линейному ПДМС.

В результате проделанной работы был получен ряд звездообразных полимеров, с $f = 8$, $f = 32$, $f = 128$ с близкими длинами лучей, а также полимодальный звездообразный полимер с $f \sim 190$. Проблемы при синтезе последнего представителя данного ряда, начиная с реакции силилирования дидодецилметилсилана и заканчивая полимеризацией с использованием инициатора на его основе, на котором рост лучей протекает, по-видимому, значительно медленнее, чем параллельная реакция образования линейного полимера, можно объяснить возрастающей с увеличением генерации плотностью оболочки из аллильных групп дендримера, не все из которых одинаково

реакционноспособны и доступны для различных модификаций, которая сказывается и на дальнейшей способности инициирования полимеризации. Таким образом, восьмую генерацию дендримера можно рассматривать как своеобразный порог для дивергентного синтеза полимеров через литирование аллильных групп, не позволяющий получить узкодисперсный однородный звездообразный ПДМС путем анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана.

2.1.3 Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (D₃) с использованием дендримерного макроинициатора на основе карбосиланового дендримера G₆ для получения звездообразных ПДМС с различной длиной луча

Следующей стадией данной работы стал синтез ряда многолучевых звездообразных ПДМС с одинаковым количеством, но различной длиной лучей. Синтез осуществляли с использованием литиевого макроинициатора, полученном на ДДМС-производном карбосиланового дендримера G₆.

Варьированием соотношения мономера и инициатора были получены звездообразные 128-лучевые полимеры с длинами лучей в 33, 59, 87 и 114 звеньев (Рисунок 45).

Чистота и строение синтезированных полимеров было подтверждено методами ГПХ и ¹H ЯМР спектроскопии (Рисунок 52, Рисунок 53). Параметры процессов полимеризации, такие как время реакции и соотношение инициатор : мономер представлены в таблице (Таблица 4).

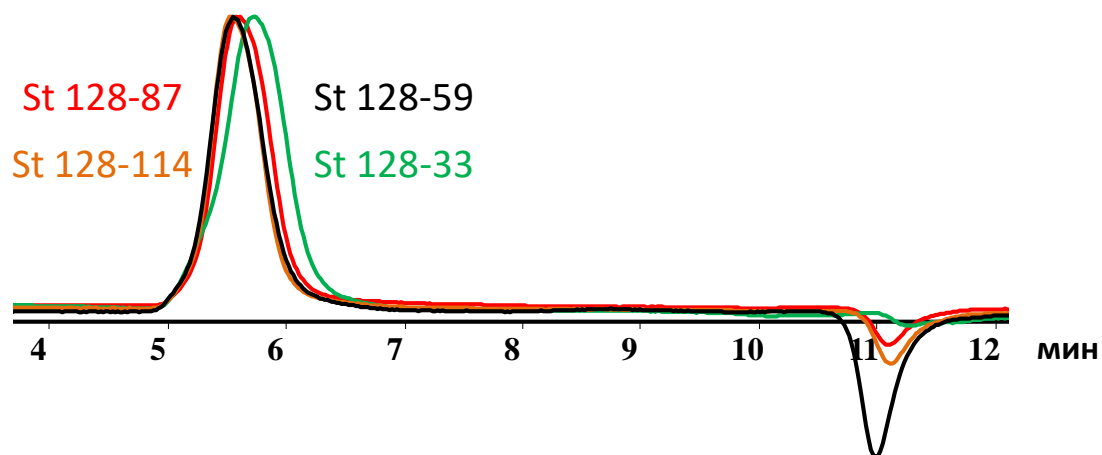


Рисунок 52 - Кривые ГПХ 128-лучевых звездообразных ПДМС

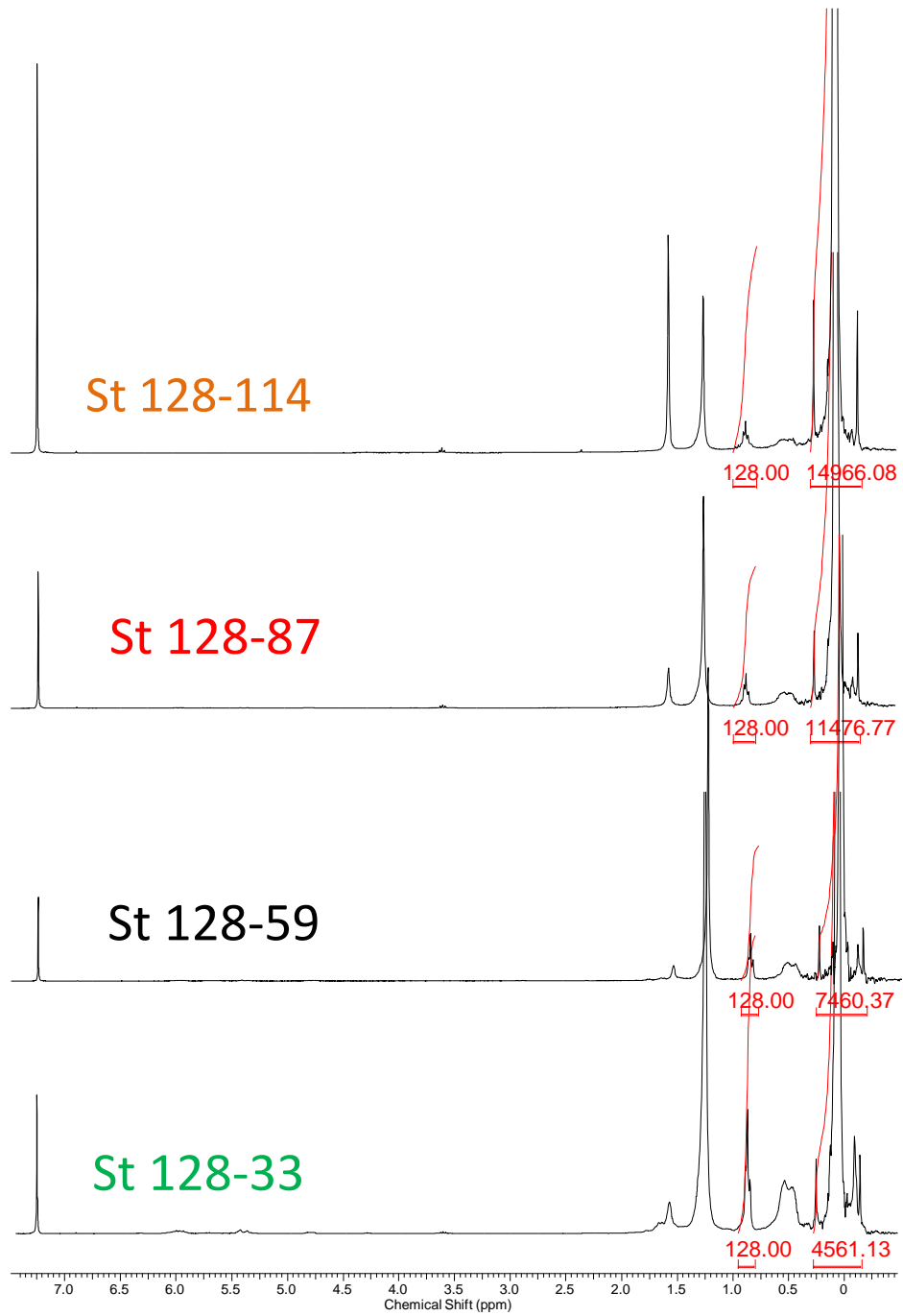


Рисунок 53 - Спектры ^1H ЯМР 128-лучевых звездообразных ПДМС с различной длиной луча

Таблица 4 - Параметры полимеризации для 128-лучевых звездообразных ПДМС

Образец (число лучей- средняя длина лучей)	Соотношение (G₆ДМС)Li/D₃	Время полимеризации, ч	Выход чистого продукта, %
St 128-33	1/2555	24	67
St 128-59	1/4269	14	55
St 128-87	1/4267	16	43
St 128-114	1/5120	23	44

Низкие значения выходов, показанные в таблице, обусловлены стремлением достичь значения конверсии мономера 50%, согласно рекомендациям предыдущих работ на эту тему для предотвращения передачи цепи. Для расчета длины луча каждого звездообразного полимера использовалась аналогичная формула, как и для предыдущего ряда, в которой использовались данные спектров ¹H ЯМР. В интервале полученных длин гидродинамический радиус молекул меняется незначительно, о чем говорят значения молекулярных масс пиков на кривых ГПХ, которые откалиброваны по полистирольным стандартам. При этом молекулярная масса, полученная по расчетам из спектров ¹H ЯМР, с возрастающей длиной луча отличается все больше от значений, полученных с помощью ГПХ, о чем говорит соответствующее отношение молярных масс (Таблица 5).

Таблица 5 - Характеристики звездообразных ПДМС, полученных методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии

Образец (число лучей – средняя длина луча)	$M_n(\text{ГПХ})^*$	PDI	MM (^1H ЯМР)	$M_n(\text{ГПХ})/MM(\text{ЯМР})$
St 128-33	27100	1.12	402700	0.0673
St 128-59	29600	1.19	639500	0.0544
St 128-87	30900	1.07	914200	0.0338
St 128-114	33100	1.07	1169900	0.0283

Также с помощью метода статического светорассеяния были подтверждены мономодальность и узкое ММР полученных 128-лучевых звездообразных ПДМС, в качестве примера, полученные кривые для образца St 128-33 демонстрирует Рисунок 54:

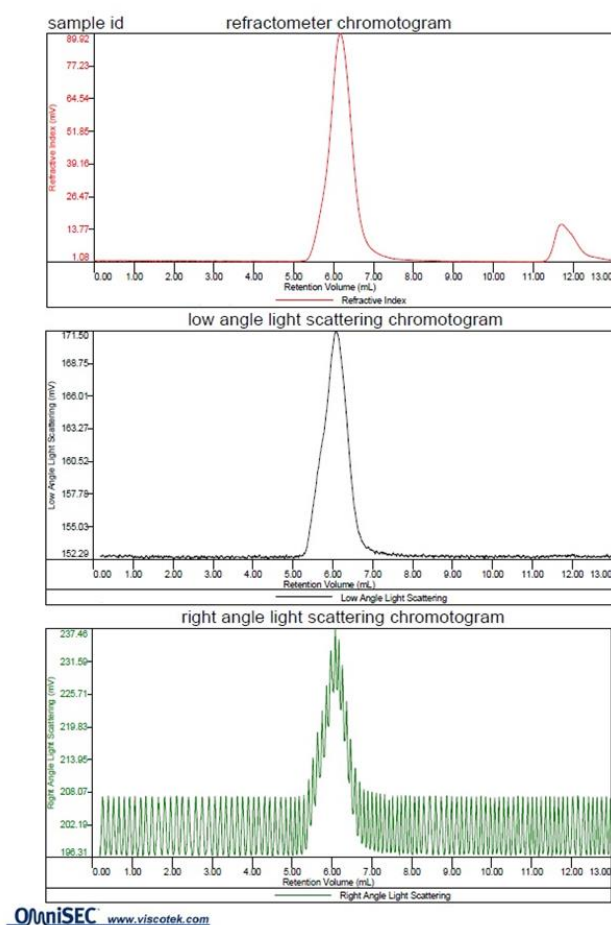


Рисунок 54 - Данные статического светорассеяния, полученные для образца St 128-33

2.2 Изучение свойств синтезированных звездообразных полидиметилсилоксанов

2.2.1 Исследование свойств звездообразных ПДМС $f = 8, 32$ и 128 и длиной луча $n \sim 60$

Синтезированные звездообразные полимеры исследовали методом ДСК (Рисунок 55, Таблица 6).

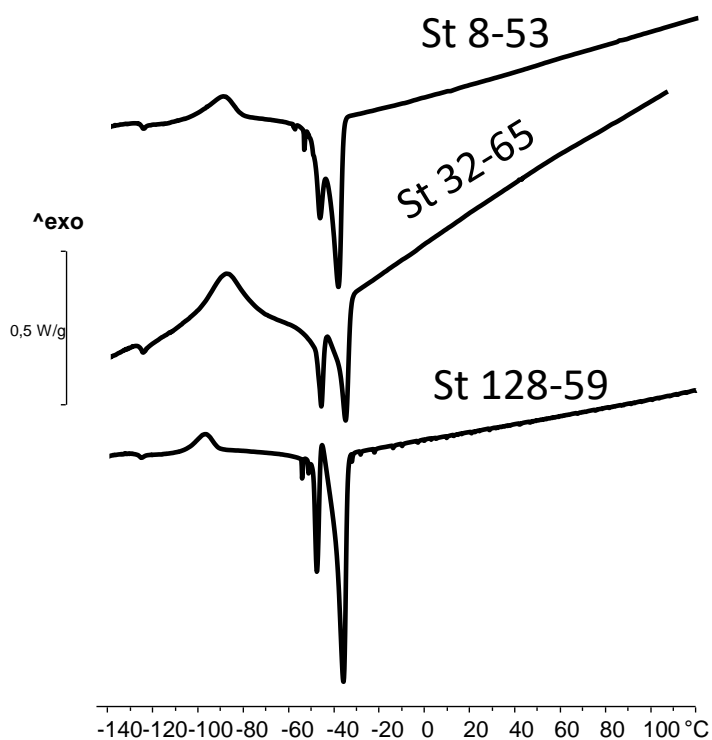


Рисунок 55 - Кривые ДСК 8, 32 и 128-лучевых звездообразных ПДМС с длиной луча ~ 60 силоксановых звеньев

Таблица 6 - Термические характеристики звездообразных ПДМС с различным количеством лучей

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{жк}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{жк}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
St 8-53	-126	-90	9.9	-47/-39	28.7
St 32-65	-126	-88	23.8	-47/-36	22.8
St 128-59	-128	-99	2.0	-47/-36	27.5

Было обнаружено, что кривые ДСК демонстрируют характерные термические эффекты, аналогичные линейному ПДМС [120], а именно:

температуру стеклования $-126 / -128^{\circ}\text{C}$, которая незначительно ниже линейного ПДМС, пик холодной кристаллизации при $-88 / -99^{\circ}\text{C}$, а также бимодальный пик плавления кристаллической фазы, начинающийся приблизительно с -60 и заканчивающийся около -30°C . Теплота плавления кристаллической фазы ниже, чем наблюдается для линейного ПДМС с сопоставимой ММ.

Впервые были исследованы реологические характеристики подобных звездообразных систем с различным количеством лучей в массе. Были получены кривые течения в координатах вязкость (η) – скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) при температурах от 20 до 100°C для данного ряда полимеров (Рисунок 56):

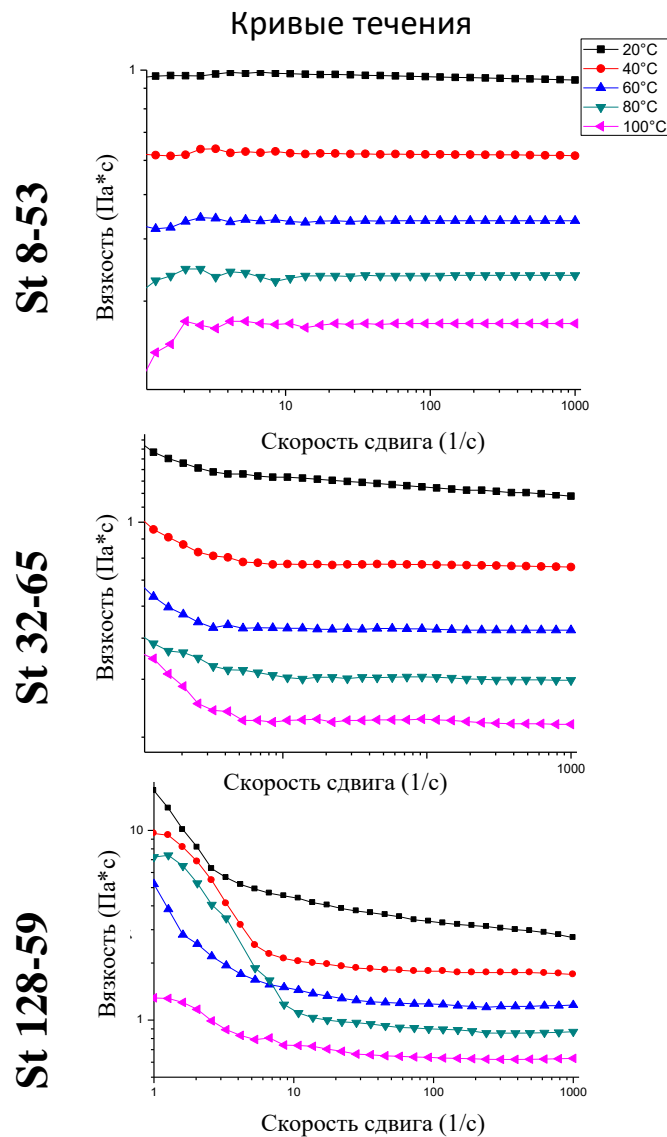


Рисунок 56 - Кривые течения звездообразных ПДМС с разным количеством лучей при температурах от 20 до 100°C

Исходя из полученных кривых, можно сделать следующие выводы: в границах исследуемых молекулярных масс 8 и 32-лучевые ПДМС являются ньютоновскими жидкостями (вязкость (η) не зависит от скорости сдвига (γ)), а у 128-лучевой системы наблюдается псевдопластичный характер течения (вязкость (η) понижается со скоростью сдвига (γ)). Для наглядной демонстрации Рисунок 57 показывает кривые течения при 20 градусах всех трех полимеров.

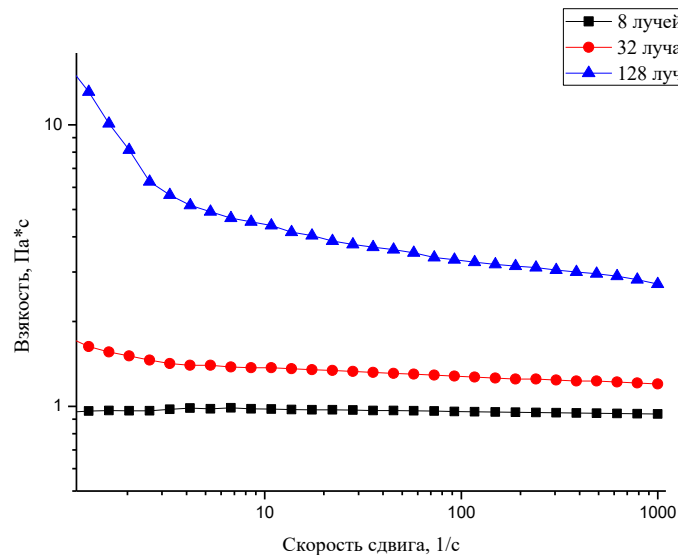


Рисунок 57 - Кривые течения звездообразных ПДМС с разным количеством лучей при температуре 20°C

Важным параметром, описывающим свойства полимерного объекта, является энергия активации вязкого течения (E_a), которая является физической характеристикой межмолекулярного взаимодействия. ПДМС имеет наименьшее значение E_a среди полимеров, равное 15 кДж/моль [121]. Величина E_a весьма чувствительна к существованию разветвленных и функциональных групп в линейных полимерных цепях. Энергия активации вязкого течения рассчитывалась по уравнению Аррениуса:

$$\eta = A e^{E_a/RT}$$

где A – предэкспоненциальный множитель, η - вязкость, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, выраженная в К на основе кривых течения звездообразных ПДМС при различных температурах. Графики зависимости вязкости от обратной температуры в координатах уравнения Аррениуса

представляют собой прямые линии (Рисунок 58), что позволило определить E_a для всех образцов как 18.5 кДж / моль, что немного выше, чем E_a линейного ПДМС.

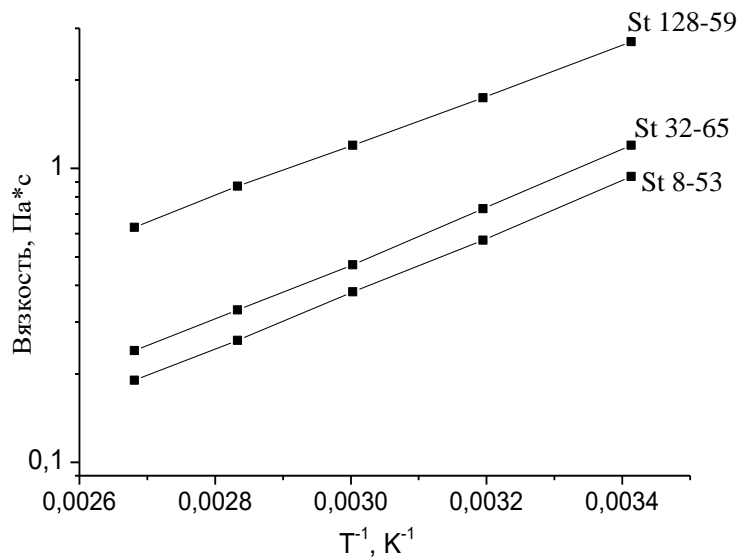


Рисунок 58 - Зависимости вязкости от обратной температуры для определения значений энергий активаций для звездообразных ПДМС с разным количеством лучей

Полученные для звезд с разным количеством лучей характеристики были приведены в таблице (Таблица 7):

Таблица 7 - Характеристики звездообразных ПДМС с разным количеством лучей

Образец (число лучей – средняя длина луча)	E_a вязкого течения, кДж/моль	Вязкости (20°C, при скорости сдвига 100 s ⁻¹)	Вязкости линейных аналогов ПДМС**	$g' =$ $\frac{\eta_{звезды}}{\eta_{лин}}$
St 8-53	18.5	0.96	2.19	$4.4 \cdot 10^{-1}$
St 32-65	18.5	1.28	270	$4.8 \cdot 10^{-3}$
St 128-59	18.5	3.30	39810	$4 \cdot 10^{-4}$

** для линейного ПДМС с молекулярной массой, аналогичной молекулярной массе звезды, при 20 °C [122].

Приведенные в таблице данные демонстрируют специфику свойств многолучевых звездообразных структур. Повышение плотности структуры синтезированных соединений при увеличении количества лучей проявляется в увеличивающейся на порядок разнице между молекулярными массами, измеренными с помощью ГПХ и спектроскопии ^1H ЯМР, $M_n(\text{ГПХ}) / M_w(\text{ЯМР})$. Аномально низкая вязкость, характерная для малолучевых структур, незначительно возрастает с увеличением числа лучей, тогда как фактическая молекулярная масса макромолекулы (Таблица 3), определенная с помощью ^1H ЯМР спектроскопии, резко увеличивается. Фактор ветвления g' , определяемый как отношение вязкостей звездообразной молекулы и линейного аналога по молекулярной массе, возрастает на 3 порядка. Полученные результаты показывают, что даже при таком значительном повышении плотности структуры реология звездообразных ПДМС с указанным количеством лучей и средней длиной луча около 60 диметилсилоксановых звеньев определяется природой лучей, и увеличение их количества не влияет на характер их течения, $E_{\text{акт}}$ вязкого течения во всех случаях постоянна и незначительно превышает $E_{\text{акт}}$ вязкого течения линейного ПДМС. Полученные результаты дают нам основания сделать вывод о молекулярном механизме течения многолучевых звезд в исследованных пределах [123].

Проводились измерения зависимостей модулей накопления и модуля потерь от угловой частоты у звездообразных полимеров с 8, 32 и 128 лучами при температуре 20°C и амплитуде 1%. Полученные зависимости иллюстрирует Рисунок 59:

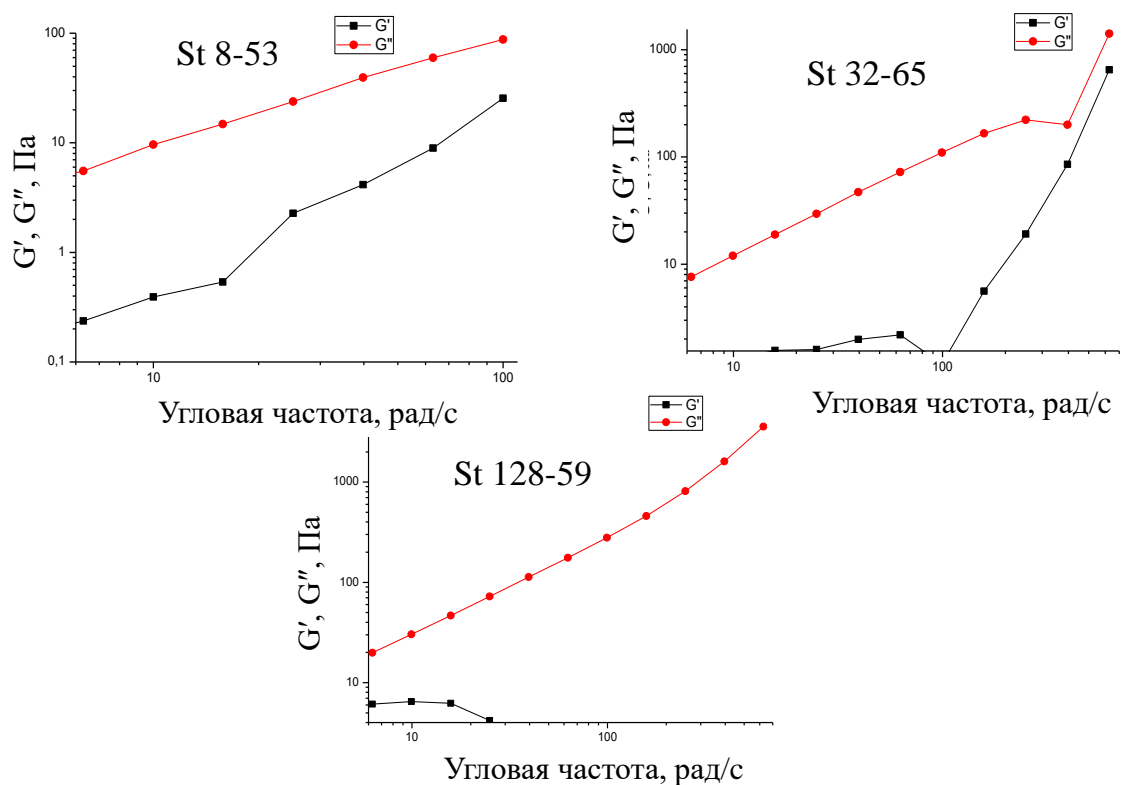


Рисунок 59 - Зависимости модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты для 8, 32 и 128-лучевых звездообразных ПДМС при 20°C

Согласно данным, которые приводятся в работах на тему звездообразных систем с органическими составляющими (полистирольные, полиизопреновые, полибутилакрилатные), подобные измерения позволяют понять, в каком диапазоне частот колебаний происходят релаксации лучей, а в каком – релаксация всей молекулы звездообразного полимера. Для этого на подобных зависимостях определяются точки пересечения кривых, соответствующих модулю накоплений и модулю потерь, однако, из полученных данных мы видим, что в измеряемых интервалах частот таковых пересечений не наблюдается, более того, во всем интервале измерений модуль потерь имеет большие значения, чем модуль накоплений, что свидетельствует о том, что вязкая составляющая в данных системах преобладает и на всем наблюдаемом диапазоне частот данные звездообразные полимеры – жидкие системы. В системах с 32 и 128 лучами модуль накоплений, то есть упругая составляющая, при определенном диапазоне частот не

измеряется прибором, а при повышении температуры до 40°C не проявляется совсем, как в случае зависимости 32-лучевого ПДМС (Рисунок 60):

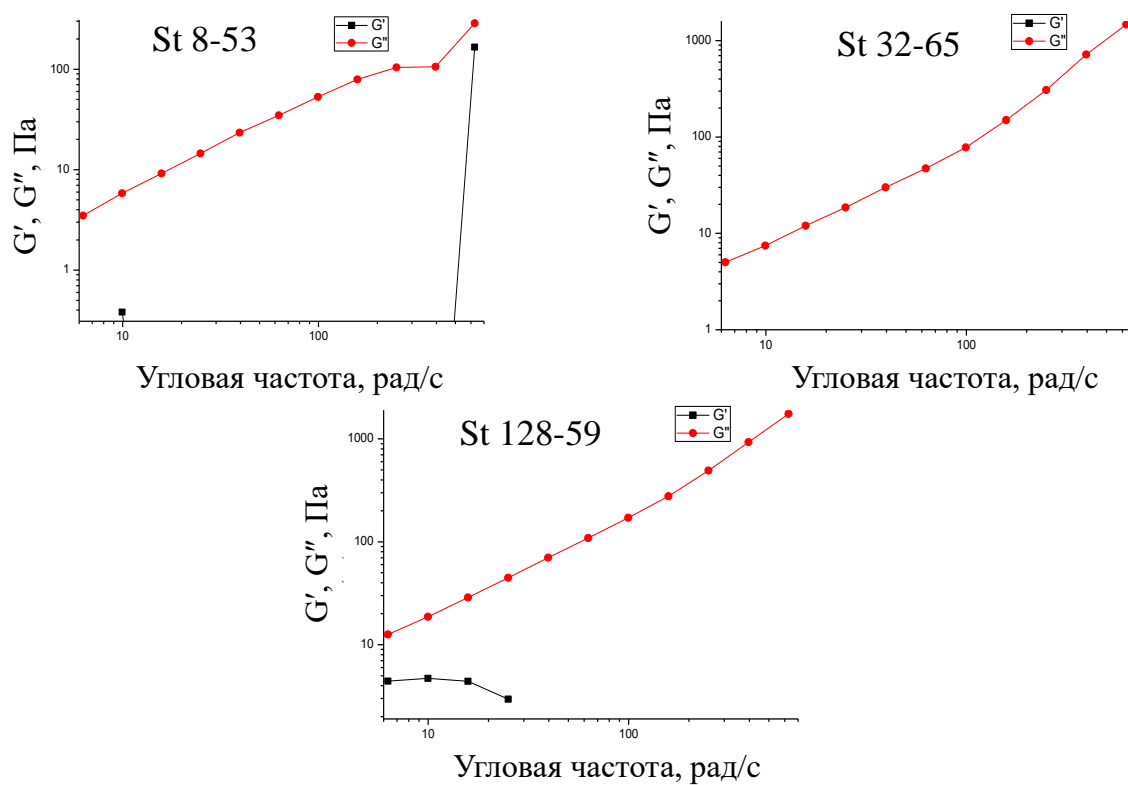


Рисунок 60 - Зависимости модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты для 8, 32 и 128-лучевых звездообразных ПДМС при 40°C

Соответственно, целесообразность подобных измерений на звездообразных ПДМС вызывает сомнения и далее этот метод анализа не использовался для получения информации об их свойствах.

2.2.2 Исследование звездообразных ПДМС с $f = 128$ и различной длиной лучей

Влияние изменения длины лучей при их одинаковом количестве на термическое поведение объектов изучали с использованием метода ДСК, полученные результаты демонстрируют Рисунок 61 и Таблица 8:

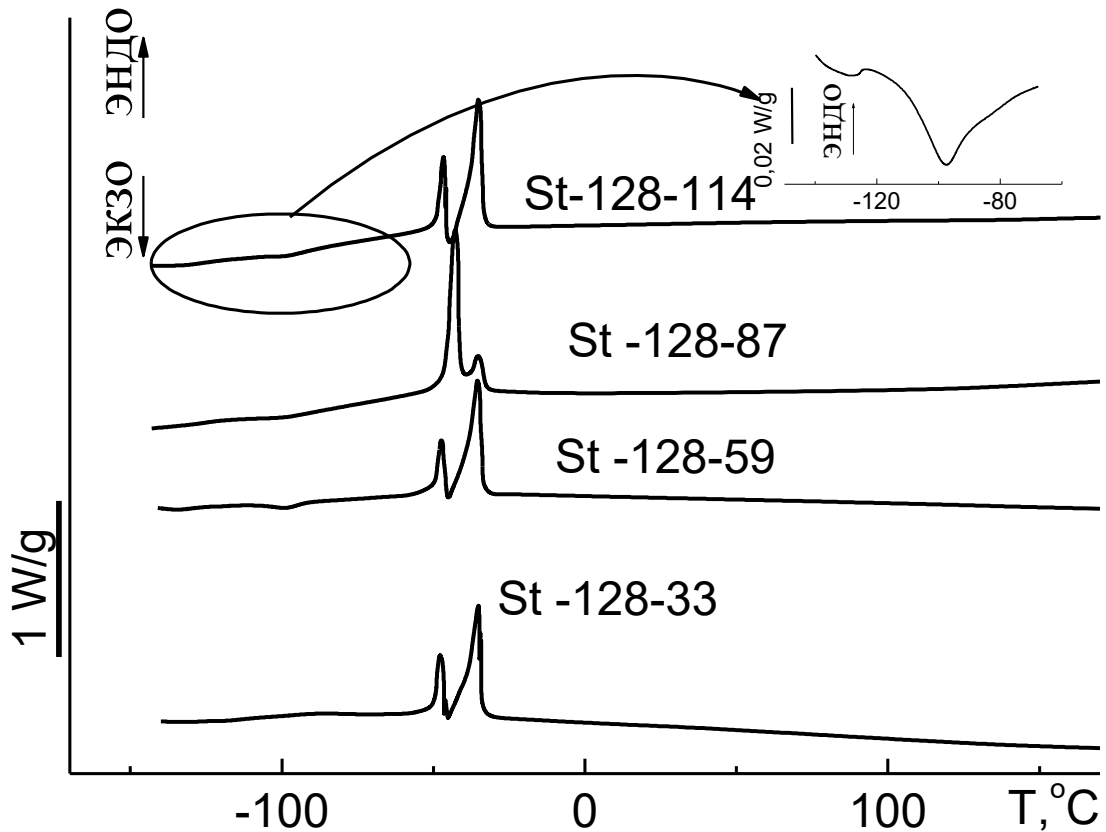


Рисунок 61 - Кривые ДСК 128-лучевых звездообразных ПДМС

Таблица 8 - Термические характеристики звездообразных ПДМС с $f=128$ и разной длиной луча

Образец	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{хк}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{хк}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
St 128-33	-126	-97	0.1	-48/-35	27.8
St 128-59	-128	-99	2.0	-47/-36	27.5
St 128-87	-121	-97	4.0	-42/-36	30.5
St 128-114	-125	-98	3.3	-49/-35	31.7

Также, как и для предыдущего ряда с различным числом лучей, для ряда 128-лучевых ПДМС наблюдаются тепловые эффекты, характерные для линейного ПДМС. В данном случае скачок теплоемкости при температуре стеклования выражен очень слабо, как и экзотермический эффект холодной кристаллизации. Температура стеклования полученных звезд также немного ниже, чем для линейных ПДМС, как и в других наблюдаемых звездообразных системах. Пик плавления кристаллической фазы также бимодален. До температуры 170°C

тепловые эффекты, следующие за плавлением кристаллической фазы ПДМС, не наблюдались.

Образцы из новой серии также были проанализированы с помощью метода МУРР для выявления наличия упорядочений в данных системах:

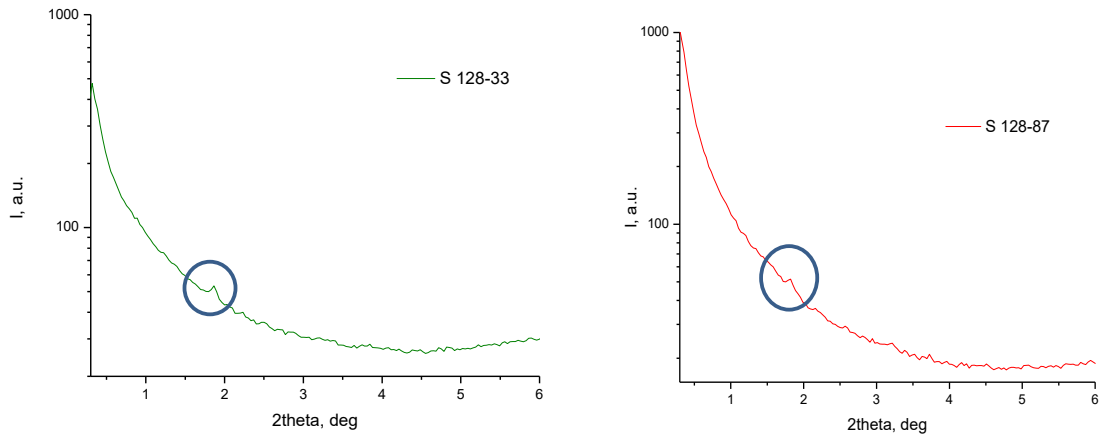


Рисунок 62 - Рентгенограммы образцов 128-лучевых звездообразных ПДМС

Как видно из полученных рентгенограмм, рефлексы при значениях $2\theta \sim 1.8$ наблюдаются в образцах St 128-33 и St 128-87. Последний был отдельно проанализирован при различных температурах, так как по имеющимся в предыдущей работе данным [93] на эту тему данных, при схожей длине луча были обнаружены мезофазные образования. Рисунок 63 демонстрирует полученные данные.

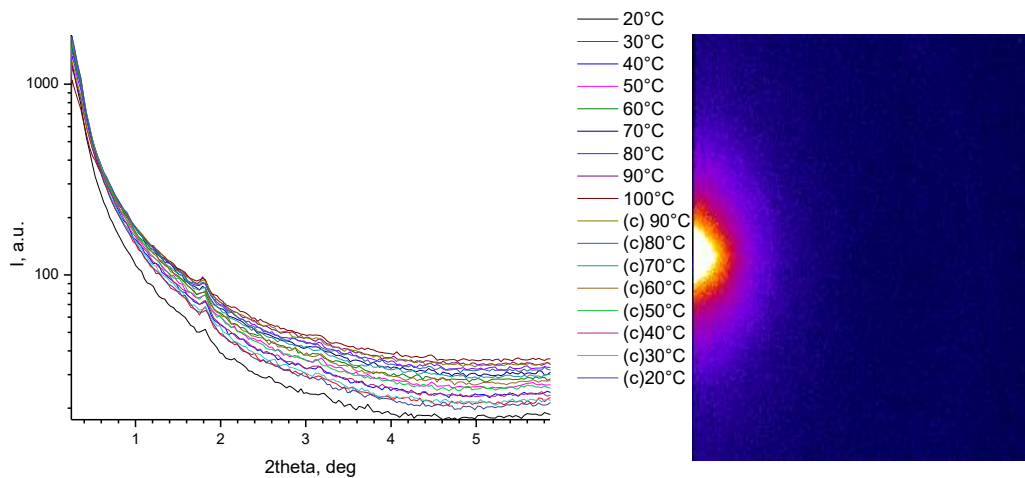


Рисунок 63 - Рентгенограммы образца St 128-87 при различных температурах

Исходя из полученных рентгенограмм, рефлекс, соответствующий упорядочению при значениях $2\theta \sim 1.8$ соответствует расстоянию 48.5 \AA и сохраняется при нагреве образца до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Можно высказать предположение что отсутствие отражения наличия мезофазных образований на кривых ДСК объясняется недостаточной чувствительностью установки.

Изменение реологических характеристик с изменением длины луча полученного ряда звездообразных ПДМС было показано с использованием кривых течения образцов (Рисунок 64):

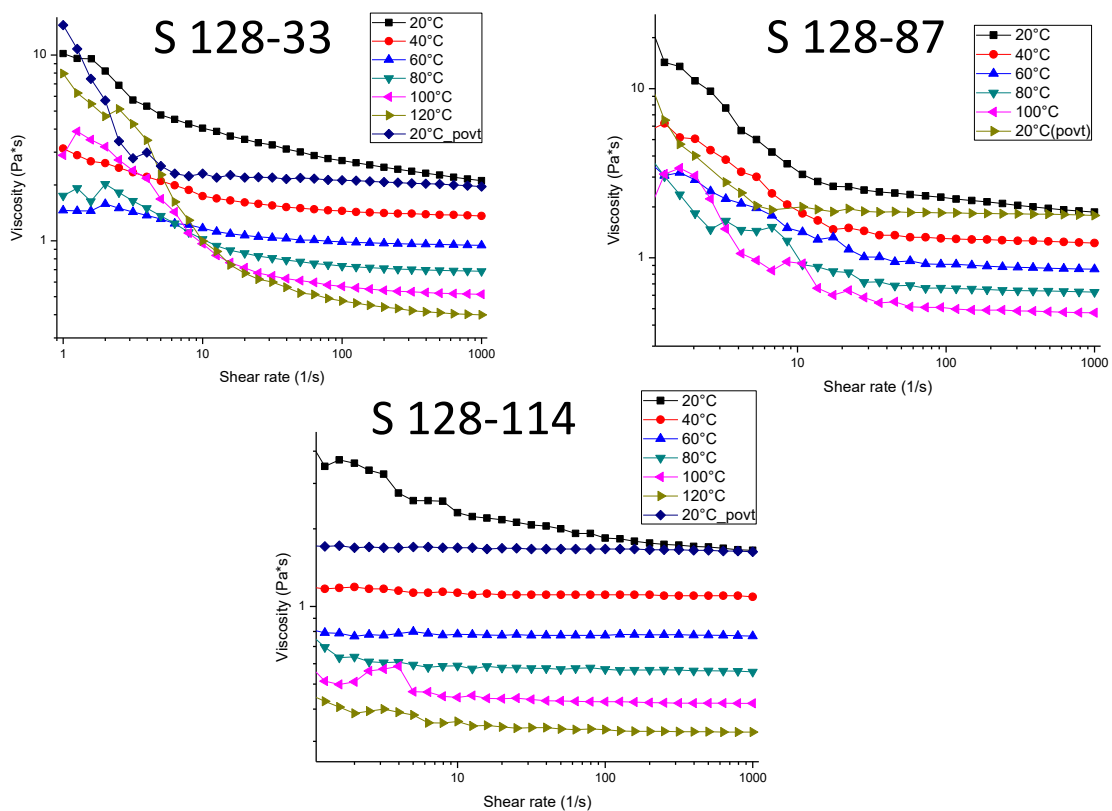


Рисунок 64 - Кривые течения для ряда звездообразных ПДМС с различной длиной луча

Вкупе с ранее исследованным образцом St 128-59, из полученных кривых можно сделать следующий вывод: у образцов с длиной луча < 100 диметилсилоксановых звеньев наблюдается более ярко выраженный псевдопластичный характер течения, а образец с длиной луча в 114 звеньев уже более склонен к ньютоновскому характеру течения, что говорит о возросшем влиянии природы лучей в этом случае на реологические свойства. Более того, на

основании кривой течения при 20 °С, которая была получена сразу после измерений при температурах 100 и 120 °С после охлаждения системы (20°C_povt, Рисунок 64), видно, что она не совпадает с кривой течения, которая была измерена изначально при 20 °С, что может свидетельствовать о медленных релаксационных процессах в образцах звездообразных ПДМС. Также на основании полученных данных были рассчитаны E_a вязкого течения для всех упомянутых 128-лучевых ПДМС, и их значения также незначительно отличались от E_a линейных ПДМС (Таблица 9), что может характеризовать даже такие плотные молекулярные системы как полимерные объекты, а не как коллоидные частицы.

2.2.3 Исследование звездообразных ПДМС с $f = 128$ различной длиной луча методом широкополосного ЯМР

Более углубленное исследование синтезированных структур осуществляли методом широкополосного ЯМР.

Диффузионные затухания были получены как зависимость амплитуды стимулированного эха (A_3) от амплитуды градиента магнитного поля (g). Коэффициент самодиффузии D определялся из диффузионного затухания, как показывает следующая формула:

$$A_3 = A_0 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D) \quad (*)$$

где γ – гиромагнитное отношение, δ – длительность градиентного импульса, $t_d = (\Delta - \delta/3)$ – эффективное время диффузии, Δ – интервал между градиентными импульсами. Для разбавленных растворов звездообразных ПДМС в толуоле диффузионные затухания имели экспоненциальный вид (*), что подтверждает узкодисперсность молекулярно-массового распределения. Значения D имели порядок 10^{-10} м²/с. Для расплавов 128-лучевых звездообразных ПДМС наблюдалась сложная неэкспоненциальная форма затуханий. Длительность градиентного импульса δ и время диффузии t_d во всех экспериментах составляли 3 и 99 мс, соответственно. Затухания были описаны двумя вкладками вида (*) с относительными вкладками p_1 и p_2 ($p_1 + p_2 = 1$), из которых был определен средний D по формуле:

$$D = p_1 D_1 + p_2 D_2$$

Для каждого образца p_1 и p_2 подбирались индивидуально, но сохранялись постоянными при различных температурах. Описанная аппроксимация позволяла хорошо описывать уменьшение амплитуды стимулированного эха как минимум в 20 раз. Значения p_1 , соответствующие большему коэффициенту самодиффузии, находились в диапазоне 0.3 – 0.7. Была построена зависимость среднего коэффициента от температуры (Рисунок 65):

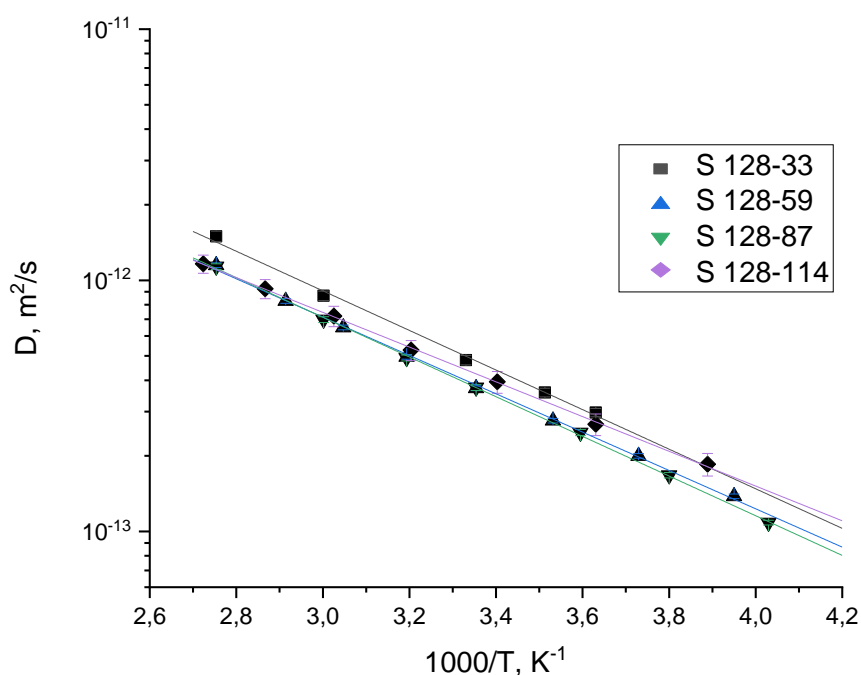


Рисунок 65 - Зависимость коэффициентов самодиффузии от обратной температуры для расплавов 128-лучевых звездообразных ПДМС

Энергии активации самодиффузии были определены при помощи аппроксимации зависимостями Аррениусова вида:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}$$

в соответствующих линейных координатах. Наибольшие различия между D_1 и D_2 , а также значениями p_1 и p_2 наблюдались для образца с наибольшей молекулярной массой. С этим связана большая погрешность средних D для образца St 128-114, (Рисунок 65). Также для этого образца наблюдается несколько меньшая энергия активации, как показывает Таблица 9, что связано с различиями температурными зависимостями компонент с различными D . В целом энергии активации

многолучевых звездообразных ПДМС имеют близкие значения между собой. Эти значения несколько ниже энергий активации вязкого течения, а также ниже значения $\sim 18,5$ кДж/моль, определенного для самодиффузии линейных ПДМС [124].

Таким образом, полученные результаты показали действительную узкодисперсность синтезированных образцов, и определенные E_a самодиффузии всех 128-лучевых ПДМС звезд были несколько ниже их E_a вязкого течения (Таблица 9).

2.2.4 Исследование звездообразных ПДМС методом АСМ.

Важные результаты были получены при визуализации звездообразных ПДМС методом АСМ. Полученные фотографии иллюстрирует Рисунок 66:

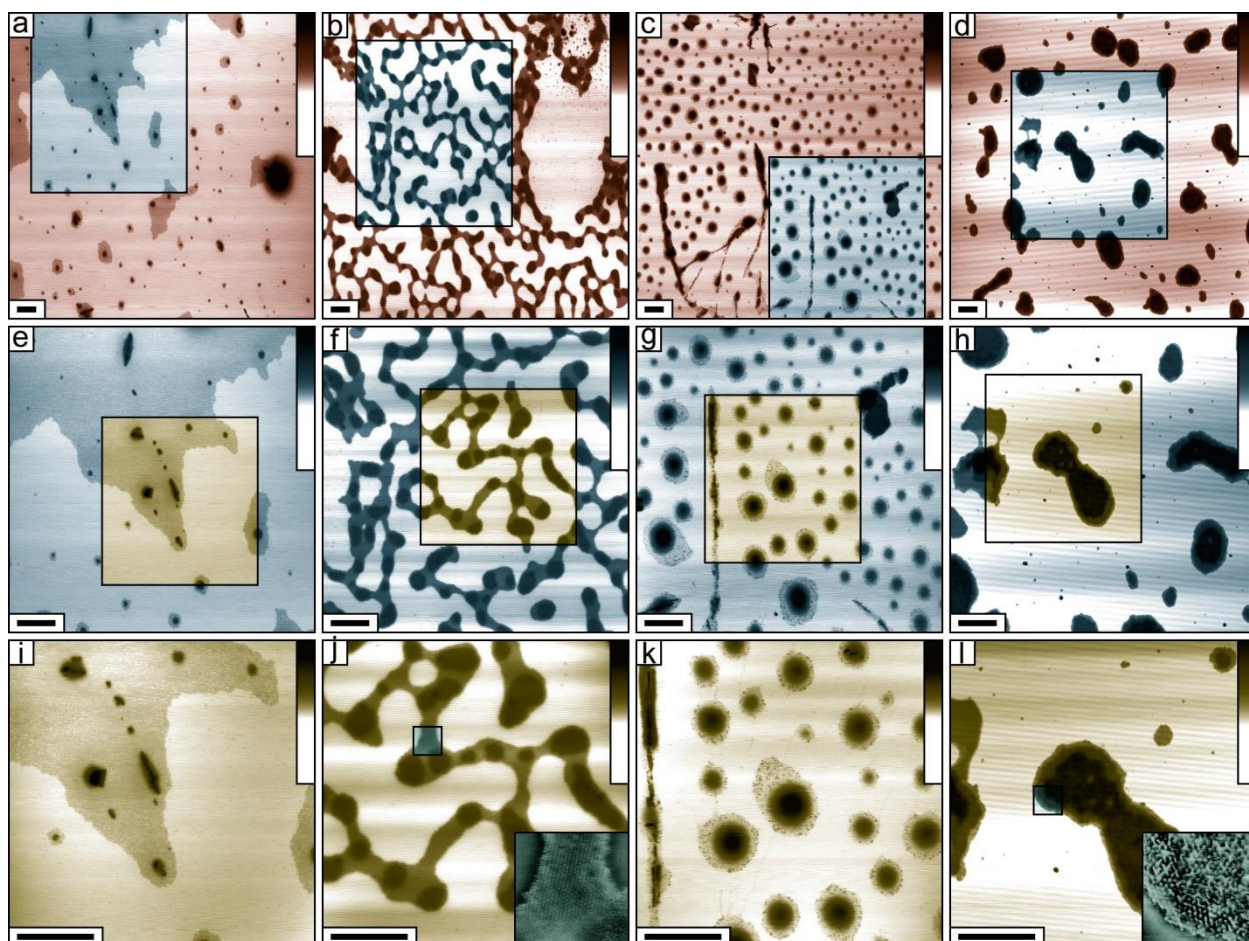


Рисунок 66 - Фотографии с АСМ. Слева направо: образец St 32-230 (ядро - дендример G4 как объект сравнения) (a, e, i), образец St 128-33 (ядро - дендример G6) (b, f, j), образец St 128-114 (ядро - дендример G6) (c, g, k), образец St ~190-10 (ядро - дендример G8) (d, h, l). Шкала высот 30 нм. Масштабная линия 500 нм. Размеры кадра в рядах сверху вниз 8×8 мкм (a–d), 4×4 мкм (e–h), 2×2 мкм (i–l). На врезках изображений размер 190×190 нм (St 128-33 j, St 190-10 l). Области в прямоугольниках пересканированы и представлены на рисунках ниже в увеличенном масштабе

Результаты, полученные с использованием АСМ, показали, что звездообразный ПДМС, полученный на основе 4-ой генерации дендримера, (образец St-32-230, синтезированный как объект сравнения) склонен к агрегации: на рисунках в первой вертикальной колонне (a, e, i) при последовательном увеличении разрешения мы видим сплошной слой из агрегированных звезд и отдельные агрегаты. Переход к объектам, полученным на дендримере 6-ой генерации (образцы St-128-33 и St-128-114) приводит к изменению характера

агрегатов. В случае длинных лучей (с, g, k) они представлены в виде плотных многослойных ядер, в тоже время наблюдаются отдельные частицы, которые по своим размерам можно отнести к одиночным звездам. Их диффузионные характеристики существенно ниже, чем у более легких аналогов из первого столбца и в процессе быстрой контракции раствора часть из них «отбивается от стада». Таким образом, данные АСМ микроскопии в известной степени перекликаются с результатами исследования самодиффузии.

Интересные результаты были получены в случае наиболее плотных структур среди синтезированных объектов – St 128-33 с самыми короткими лучами и St 190-10, не имеющем прецизионного строения из-за проблематичного хода синтеза на основе дендримера G8. АСМ фотографии этих объектов показали склонность к образованию упорядоченных слоев с кристаллоподобной структурой. Период визуализированной двумерной решетки (показана на врезках) составляет 9.2 ± 0.6 нм для образца St 190-10 и 7.0 ± 0.4 нм для образца St-128-33 (дендример G6). Очевидно, эти цифры определяют размер соответствующего единичного полимерного объекта в плотноупакованном слое.

Результирующие характеристики, полученные с помощью методов, указанных выше, демонстрирует Таблица 9 [125]:

Таблица 9 - Характеристики 128-лучевых звездообразных ПДМС, полученных различными методами

Образец	E_a вязкого течения, кДж/моль	Вязкость (при 20°C и скорости сдвига 10 с ⁻¹)	E_a самодиффузии в расплаве, кДж/моль)	D (коэфф. самодиффузии) 10 ⁻¹³ м ² /с (расплав при 20°C)	D, 10 ⁻¹¹ м ² /с (0.9% раствор в толуоле при 20°C)	Гидродинамический радиус R _h , нм (0.9% раствор в толуоле при 20°C)	E_a самодиффузии, кДж/моль (0.9% раствор в толуоле)
St 128-33	17.7	4.04	15.1	4.32	8.97	4.06	9.58
St 128-59	18.5	4.39	14.6	3.47	8.97	4.42	8.78
St 128-87	18.5	3.11	15.1	3.37	9.37	4.24	9.29
St 128-114	16.1	2.56	13.2	3.87	8.59	4.62	8.59

2.3 Исследование возможности применения звездообразного ПДМС в качестве компонента магнитореологической жидкости

Основная особенность звездообразных полимеров – аномально низкая вязкость при большой молекулярной массе, то есть отсутствие летучести и высыхания, позволяет рассматривать их использование в системах, требующих такое сочетание свойств. Одним из вариантов такой системы является применение звездообразного ПДМС в качестве матрицы в составе магнитореологической жидкости (МРЖ), представляющей собой смесь карбонильного железа и полимера в качестве основы материала. При определении эффективности использования этого полимера в настоящей работе рассматривали варианты различных концентраций железа в звездообразном ПДМС, а также проводили сравнение подобных композиций с линейным ПДМС аналогичной ММ в качестве полимерной матрицы. Подобный вид жидкостей может применяться в качестве компонентов демпфирующих [126] и тормозных [127] систем. Поскольку звездообразные молекулы эквивалентной молярной массы обладают меньшей вязкостью, чем линейные, это позволяет ожидать увеличение магнитного отклика МРЖ на их основе за счет облегчения переструктурирования частиц железа в менее вязкой среде, а также и менее выраженных гистерезисных явлений.

Комплексное сравнение вязкоупругих свойств МРЖ осуществляли с использованием смесей на основе линейного ПДМС, в качестве которого выступал α,ω -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt (Пента-91) со средней молекулярной массой $M_n = 3.6 \times 10^4$ Да, PDI = 1.67, и на основе звездообразного ПДМС, который был синтезирован на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации по методике, описанной выше. Молекулярная масса, по данным ^1H ЯМР, составила 12.9×10^4 Да, PDI = 1.11, средняя длина луча – 46 диметилсилоксановых звеньев, кривую ГПХ и спектр ^1H ЯМР которого демонстрируют Рисунок 67 и Рисунок 68.

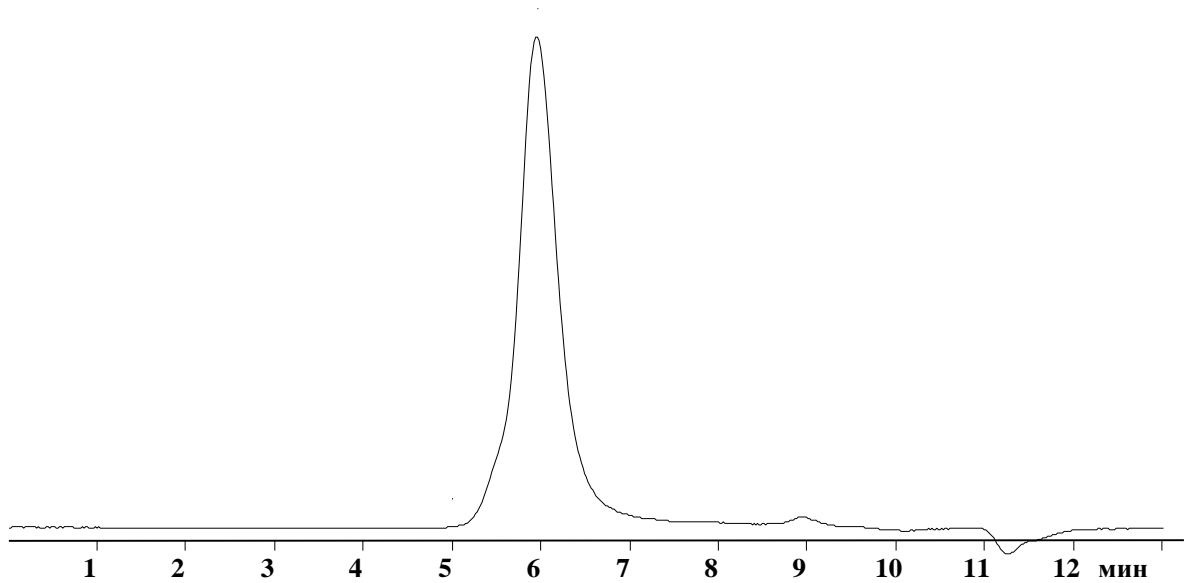


Рисунок 67 - Кривая ГПХ 32-лучевого звездообразного ПДМС, $M_n = 20300$ г/моль (по ПСС), PDI = 1.11

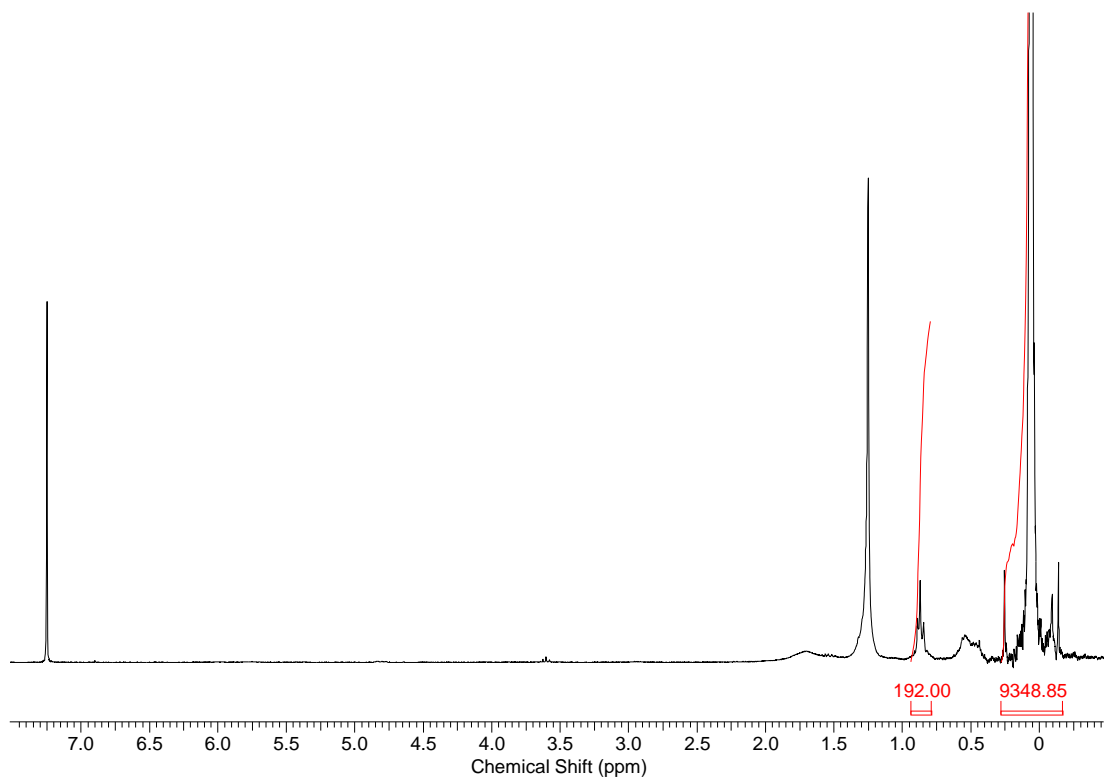


Рисунок 68 - Спектр ^1H ЯМР 32-лучевого звездообразного ПДМС

Для начала в работе были измерены кривые течения линейного и звездообразного ПДМС, которые демонстрирует Рисунок 69:

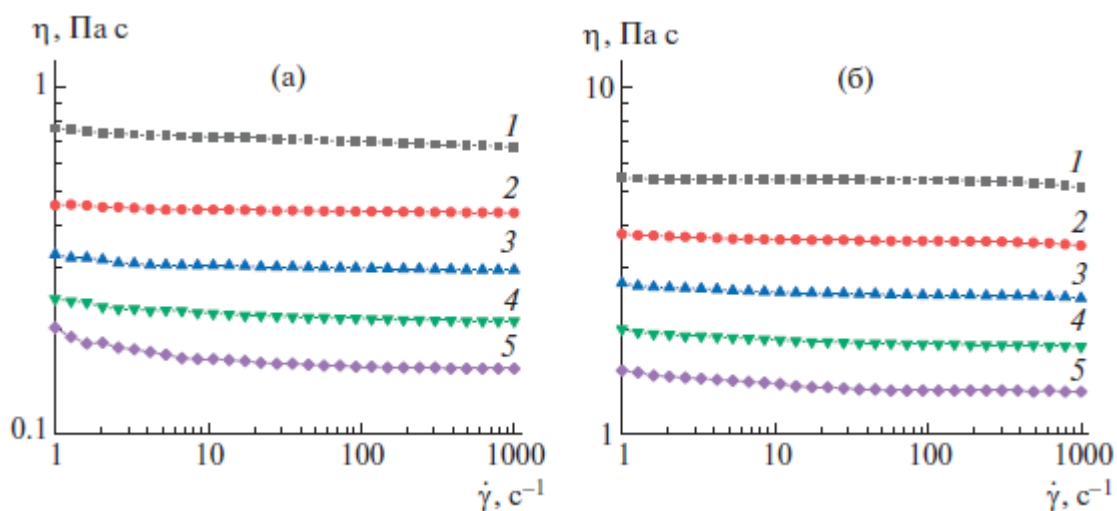


Рисунок 69 - Зависимости вязкости звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°С (5)

Как и ожидалось, вязкость звездообразного ПДМС примерно в 5 раз меньше, чем у линейного, несмотря на большую молекулярную массу, рассчитанную на основании данных ¹H ЯМР-спектроскопии, как было описано выше. Значения энергии активации вязкого течения также были рассчитаны согласно по уравнению Аррениуса и температурным зависимостям вязкостей (Рисунок 70), однако, различие между ними незначительное: 17 кДж/моль для звездообразного и 15.5 кДж/моль для линейного ПДМС, что еще раз доказывает молекулярный, а не коллоидный характер течения полимерных звезд с ПДМС лучами.

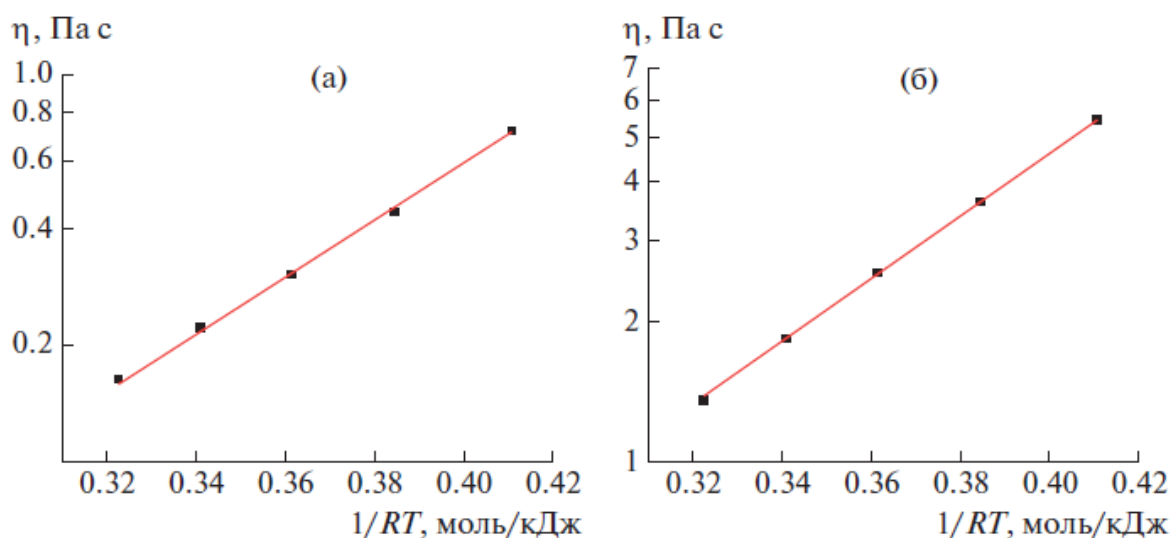


Рисунок 70 - Температурные зависимости вязкости в координатах Аррениуса для звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС

Затем, на основе двух матриц ПДМС – линейной и звездообразной – были получены МРЖ путем смешения карбонильного железа марки Р20 (“Вектон”) со средним размером частиц 4.5 мкм в концентрациях 70, 75 и 80% соответственно (МРЖ-70, МРЖ-75 и МРЖ-80). Далее были получены кривые течения для МРЖ в отсутствии магнитного поля и в полях величиной до 1 Тл. Рисунок 71 демонстрирует кривые течения для композиций МРЖ-70, для содержаний 75 и 80% наблюдается качественно похожая картина. Таблица 10 содержит значения вязкостей при одной скорости сдвига для каждой полученной композиции.

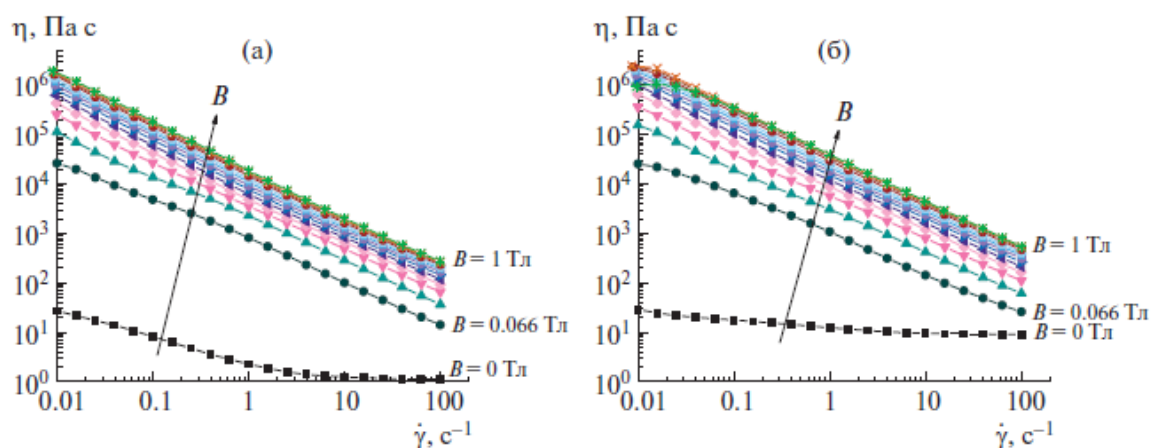


Рисунок 71 - Зависимости вязкости МРЖ-70 на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига в различных магнитных полях

Таблица 10 - Значения вязкостей МРЖ на основе линейного и звездообразного ПДМС, полученные при отсутствии магнитного поля и при $B=1$ Тл и скорости сдвига 100 с^{-1}

Дисперсная среда	Магнитная композиция	η ($B=0$ Тл), Па·с	η ($B=1$ Тл), Па·с	$\frac{\eta (B=1 \text{ Тл})}{\eta (B=0 \text{ Тл})}$
Звездообразный ПДМС	МРЖ-70	1.11	274	247
	МРЖ-75	2.14	343	160
	МРЖ-80	3.16	409	129
Линейный ПДМС	МРЖ-70	9.08	550	61
	МРЖ-75	11.5	691	60
	МРЖ-80	19	805	42

Вязкость исходных композиций закономерно растет при добавлении карбонильного железа, как в случае линейного, так и звездообразного ПДМС.

Также МРЖ демонстрируют ярко выраженный псевдопластичный характер течения даже в отсутствии магнитного поля, в отличие от ньютоновского характера течения обеих чистых матриц. При наличии магнитного поля вязкость систем возрастает значительно и также усиливается падение вязкости при возрастающей скорости сдвига. Увеличение вязкости обуславливается диполь-дипольными взаимодействиями частиц карбонильного железа, стремящиеся выстроиться по линиям магнитного поля перпендикулярно направлению сдвига, что создает сопротивление течению, однако, с возрастанием скорости данные взаимодействия ослабевают. Видно, что уже при величине магнитного поля $B=0.066$ Тл происходит существенный рост вязкости, а при величине 1 Тл он достигает около 4-х порядков.

Относительный магнитный отклик МРЖ на основе звездообразного ПДМС, согласно полученным данным (Таблица 10), кратно превышает отклик МРЖ на основе линейного ПДМС, что может быть обусловлено меньшей начальной вязкостью композиции, которая создает меньше препятствий при переструктурировании. При наличии магнитного поля, однако, начинает большую роль играть сетка частиц карбонильного железа, чем вязкость матрицы МРЖ.

Еще одной особенностью полученных МРЖ является возникновение предела текучести при наличии магнитного поля, которого при его отсутствии не наблюдается. Его появление может быть обусловлено все той же магнитной сеткой, которая образуется при возникновении магнитного поля, которая, тем не менее, при приложении определенного усилия, разрушается и переводит МРЖ из тела с бесконечно высокой вязкостью в псевдопластичную жидкость. Предел текучести τ_0 определялся с помощью уравнения Бингама [128]

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \text{ при } \tau \geq \tau_0$$

Зависимости пределов текучести полученных композиций от величин магнитных полей выведены на Рисунок 72. Величина предела текучести растет прямо пропорционально величине магнитного поля и концентрации наполнителя в МРЖ. При величине $B = 1$ Тл пределы текучести для МРЖ-80 на основе звездообразного и линейного ПДМС достигают 35 и 70 кПа соответственно. Эти показатели говорят о том, что звездообразный полимер понижает предел текучести,

соответствующей ему композиции за счет изначально более низкой вязкости, что может быть потенциально применимо в составе тормозных механизмов.

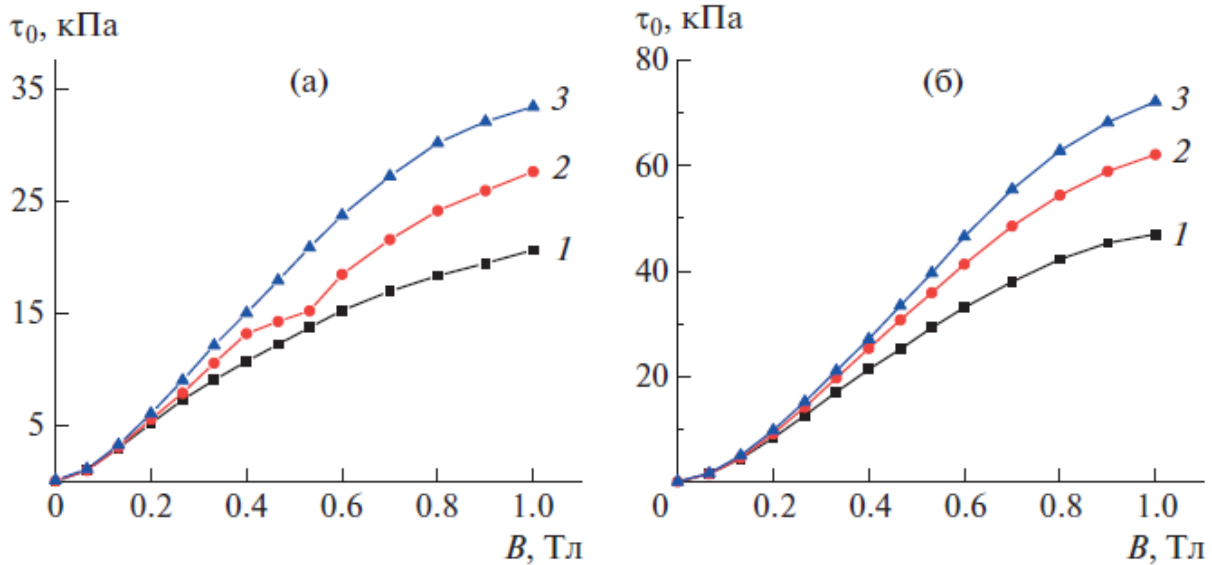


Рисунок 72 - Зависимости предела текучести МРЖ-70 (1), МРЖ-75 (2) и МРЖ-80 (3) на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от величины магнитного поля

Также были исследованы зависимости модуля накопления и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от величины амплитуды деформации в диапазоне от 0.2 до 20%, результаты данных измерений демонстрирует Рисунок 73:

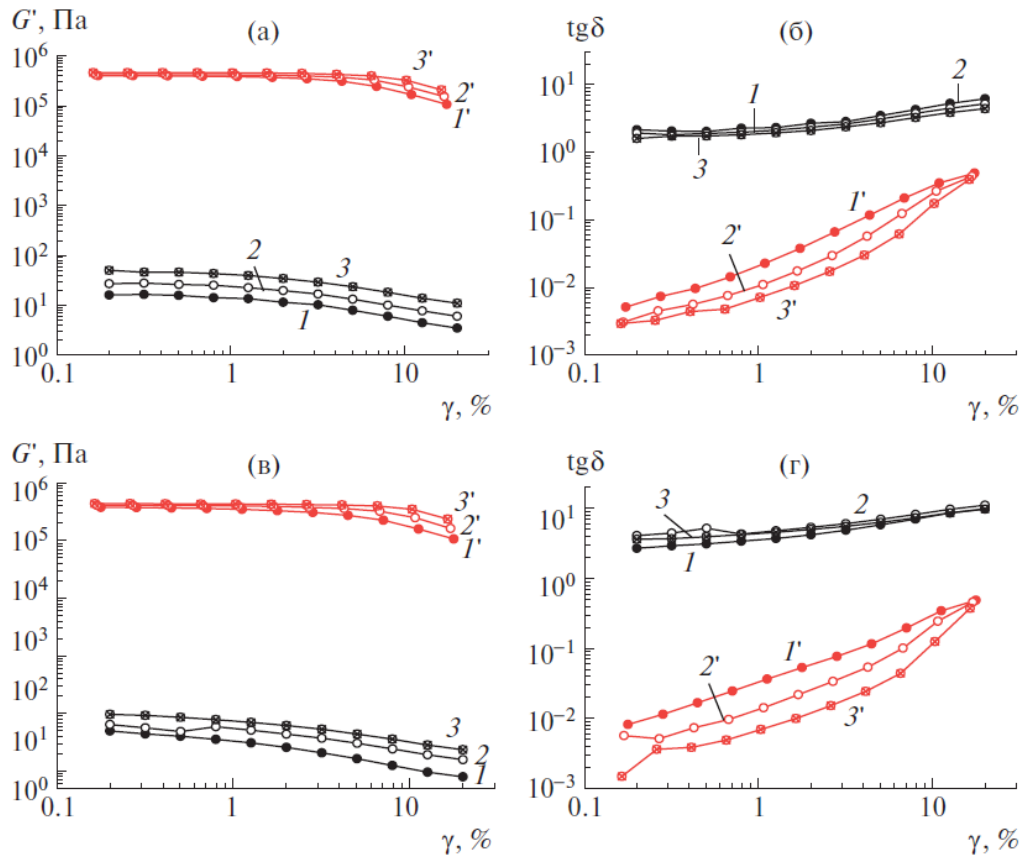


Рисунок 73 - Зависимости модуля накопления (а, в) и тангенса угла механических потерь (б, г) МРЖ-70 (1, 1'), МРЖ-75 (2, 2'), МРЖ-80 (3, 3') на основе звездообразного (а, б) и линейного (в, г) ПДМС от амплитуды деформации сдвиговых осцилляций в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле $B = 1$ Тл

Так как $\text{tg}\delta$ характеризует отношение вязкого компонента к упругому, то его значение больше единицы характеризует образец как вязкий, то есть, по поведению близкий к жидкости, а меньше единицы – как упругий, напоминающий твердое тело. Соответственно, в отсутствие магнитного поля данные МРЖ ведут себя как жидкости, а при значении $B = 1$ Тл возникает упругая сетка частиц карбонильного железа, которая демонстрирует доминирование упругой составляющей материала и обуславливает переход материала из жидкости в твердое тело. Значения для всех шести композиций при угловой частоте $\omega = 10$ рад/с и амплитуде колебаний 0.2% приведены в Таблица 11.

Таблица 11. Реологические характеристики МРЖ при угловой частоте сдвиговых колебаний $\omega = 10$ рад/с и амплитуде колебаний 0.2%

Дисперсная среда	Магнитная композиция	G' (B=0 Тл), Па	G'' (B=0 Тл), Па	$\frac{G'(B=1 \text{ Тл})}{G'(B=0 \text{ Тл})}$	$\frac{G''(B=1 \text{ Тл})}{G''(B=0 \text{ Тл})}$
Звездообразный ПДМС	МРЖ-70	15.8	32.4	24000	118
	МРЖ-75	26.4	49.6	15000	62.5
	МРЖ-80	51.8	83.5	8000	34.1
Линейный ПДМС	МРЖ-70	43.6	128	8200	80
	МРЖ-75	50.5	230	7700	18.1
	МРЖ-80	88.2	331	4700	7.5

Согласно полученным данным, при воздействии магнитного поля модули значительно увеличиваются на несколько порядков, причем, значения модуля упругости для звездообразного и линейного ПДМС в магнитном поле примерно одинаковы. Относительный рост компонентов модуля, также значительно больше для звездообразного ПДМС, аналогично измерениям вязкостей. Также, согласно полученным данным, модуль потерь в магнитном поле уменьшается с повышением концентрации дисперсионной фазы, в отличие от аналогичных данных в отсутствии поля [129].

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы два гомологических ряда звездообразных полидиметилсилоксанов: первый – с различным числом лучей $f = 8, 32$ и 128 , и фиксированной длиной лучей ($n \sim 60$), второй – с фиксированной функциональностью ядра $f = 128$ и лучами различной длины $n = 33, 59, 87$ и 114 силоксановых звеньев. Чистота и строение синтезированных соединений подтверждены методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии.
2. Найдено, что дальнейшее увеличение числа лучей при сохранении регулярности структуры звезды на основе полилитиевых инициаторов невозможно. Дендример G8 является пороговым для получения макроинициаторов по данной схеме, высокая плотность внешнего слоя в этом случае приводит к появлению недоступных терминальных групп, что приводит к значительным отклонениям от заданной структуры макроинициатора. Анионная полимеризация с его использованием приводит к получению звездообразного ПДМС полимодального строения с низким выходом.
3. Показано, что в ряду звездообразных ПДМС с различным количеством и равной длиной лучей характер течения полимеров с ростом числа лучей изменяется от ньютоновского при $f = 8$ и $f = 32$ до псевдопластичного при $f = 128$.
4. Определены величины E_a вязкого течения (16-19 кДж/моль) расплавов двух гомологических рядов звездообразных ПДМС, найдено - изменение параметров звезд в рассматриваемых пределах практически не влияет на эту величину, т.е. механизм их течения определяется природой лучей ПДМС ($E_a = 15$ кДж/моль), а влияние ядра проявляется в минимальной степени. Этот факт свидетельствует о молекулярном характере течения многолучевой ПДМС звезды, в отличие от коллоидного, который наблюдался для их полиэтиленоксидных аналогов.
5. Найдено, что увеличение числа лучей до $f = 128$ при длине лучей $n = 33$ и 87 силоксановых звеньев приводит к определенному упорядочению макромолекул в расплаве. По результатам МУРР в образцах со 128 лучами обнаружены рефлексы, соответствующие расстоянию 48.5 \AA между центрами масс звезд.

6. Потенциал практического применения ПДМС-звезд продемонстрирован на примере их использования в качестве дисперсной среды с карбонильным железом в сравнении с МРЖ на основе линейного ПДМС. Было найдено, что начальная вязкость МРЖ на основе звездообразного ПДМС ниже, чем у линейного аналога, в связи с чем относительный магнитный отклик у данной МРЖ выше. Тангенс угла механических потерь в данных композициях изменяется в пределах трех порядков в отсутствие механического поля и при $B = 1$ Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в более широких пределах по сравнению с традиционными линейными ПДМС.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Используемые материалы и оборудование

Для работы использовались следующие коммерческие исходные материалы, высушенные и обработанные в соответствии со стандартными методиками: метилдихлорсилан 97% фирмы ABCR, свежеперегнанный с дефлегматором, аллилхлорид 98% фирмы Acros свежеперегнанный, 1-бромдодекан 98% фирмы Acros, магниевая стружка 99% фирмы Fluka, платина(0)-1,3-дивинил, 1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс – 2%-ный раствор в ксилоле (катализатор Карстеда), гексаметициклотрисилоксан (D₃) 95% фирмы ABCR, осушенный и перегнанный над гидридом кальция, бутиллитий 1,6 М раствор в гексанах фирмы Acros, тетраметилэтилендиамин 99% фирмы Acros, высушенный над молекулярными ситами 3Å; триметилхлорсилан 95% фирмы Acros, гексан 97.76% фирмы ООО «Русхим.ру», высушенный над гидридом кальция и молекулярными ситами 3Å, толуол квалификации “ч.д.а.” фирмы ООО «Химпромторг», высушенный над натрием с бензофеноном и молекулярными ситами 3Å, тетрагидрофуран (ТГФ) 99.8% фирмы ООО «Русхим.ру», высушенный над натрием с бензофеноном и молекулярными ситами 3Å, петролейный эфир, перегнанный на роторном испарителе, фирмы ООО «Русхим.ру», силикагель фирмы Химмед 0,040-0,063 мм, безводный сульфат натрия фирмы ООО «Компонент-реактив», насыщенный раствор в воде хлорида аммония фирмы MSD.

Анализ ГПХ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления “СТАЙЕР с. 2” (“Аквилон”, Россия), “рефрактометр Smartline RI 2300” и термостат “JETSTREAM 2 PLUS” (“KNAUER”, Германия). Температура термостата составляла 40 °С (± 0.1 °С). Элюенты – ТГФ и толуол +2% ТГФ, скорость потока составляла 1.0 мл/мин. Колонки 300 x 7.8 мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, поры от 10³ до 10⁵ Å.

Спектры ЯМР ¹H снимали на спектрометре “Bruker WP250 SY”, растворитель CDCl₃, программа “ACD LABS”, а также на спектрометре

“BrukerAvance AV300”, внешний стандарт тетраметилсилан, растворитель н-гексан и CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACD LABS”.

Исследования самодиффузии проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП, PFG NMR) на ядрах ^1H при помощи последовательности стимулированное эхо [130] на спектрометре Bruker Avance III - 400. Спектрометр оснащен градиентной системой, позволяющей получать импульсы градиента магнитного поля с максимальной амплитудой 30 Тл/м. Диффузионные затухания были получены как функция амплитуды градиента при постоянных временных интервалах в последовательности.

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе “Хроматэк Аналитик 5000” (Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, колонки 2 м x 3 мм, неподвижная фаза SE30 (5%), нанесенная на Chromaton-H-AW; программа “Хроматэк Аналитик” (Россия).

Реологические характеристики были измерены на реометре Anton Paar – MCR 302 (Австрия). Зависимости вязкости жидкостей η от скорости сдвига измеряли в ротационном режиме в диапазоне скоростей сдвига $0.01 - 1000 \text{ c}^{-1}$, измерительный узел конус-плоскость ($d = 25 \text{ мм}$). Частотные зависимости модулей G' и G'' измеряли при фиксированной амплитуде колебаний $\gamma_0 = 1\%$ в диапазоне частот $\omega = 1 - 628 \text{ рад/с}$.

Двумерные картины рассеяния высокого разрешения были получены при помощи системы мало- и широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения S3-Micropix, изготовленной фирмой Hecus (CuK_α -излучение - $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Использовались детектор Pilatus 100K производства Dectris, высокое напряжение на источнике Genix (производство Xenocs) трубке и ток составляли 50 кВ и 1 мА соответственно. Для формирования рентгеновского пучка использовалась рентгеновская оптика Fox 3D, диаметры формирующих щелей в коллиматоре Кратки: 0.1 и 0.2 мм соответственно. Диапазон измерения углов дифракции от 0.2 до 7.8 градуса. Для устранения рассеяния рентгеновских лучей на воздухе блок

рентгеновских зеркал и камера находятся в вакуумной системе (давление $\approx (2\div 3) \times 10^{-2}$ мм. рт. ст.). Время накопления варьировали в интервале 600 – 2000 с.

Вязкоупругие свойства звездообразного и линейного ПДМС, а также магнитных композиций на их основе изучали на реометре “Anton Paar Physica MCR 302” с измерительной системой плоскость–плоскость и магнитной ячейкой MRD 170/1 Т, снабженной электромагнитом. Вязкость жидкостей η измеряли в ротационном режиме в диапазоне скоростей сдвига $0.01 - 1000 \text{ с}^{-1}$. Частотные зависимости измеряли при фиксированной амплитуде колебаний $\gamma_0 = 0.1\%$ в диапазоне частот $\omega = 1 - 100 \text{ рад/с}$, амплитудные зависимости – при фиксированной частоте колебаний $\omega = 10 \text{ рад/с}$ в диапазоне изменения амплитуды колебаний $\gamma_0 = 0.02 - 20\%$. Магнитное поле, задаваемое электромагнитом и направленное перпендикулярно плоскости сдвига, варьировалось вплоть до значения $B = 1 \text{ Тл}$.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществляли на приборе DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) в атмосфере аргона при скорости нагревания $10 \text{ }^\circ\text{C /мин}$.

АСМ эксперименты проводили на мультимодовом сканирующем зондовом микроскопе с контроллером NanoScope-IIIa и сканирующей головкой MMAFM-2 в режиме tapping mode (Digital Instruments, США). Использовали кремниевые кантилеверы производства Nanoworld (Швейцария) с резонансной частотой около 300 кГц. Плотность записи информации составляла 512×512 точек при частоте строчной развертки 1 Гц. Анализ записанных изображений осуществляли в программах Nanoscope (Digital Instruments, США) и Femtoscan (АТС, Россия). Для исследований 1 мкл раствора полимерных объектов в гексане при концентрации $c = 1 \text{ г/л}$ наносили на поверхность свежесколотой слюды и высушивали на воздухе.

3.2 Синтез карбосилановых дендримеров

3.2.1 Синтез карбосиланового дендримера 2-й генерации с оболочкой из метилдихлорсилильных групп

В двугорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, краном для тока аргона и септой, изначально загрузили 25.14 г (0.036 моль) карбосиланового дендримера 1-ой генерации с метилдиаллилсилильными группами в оболочке (G_1Al_8), ранее синтезированного в лаборатории №1 ИСПМ РАН, через септу добавляли 760 мл осушенного над гидридом кальция гексана с использованием двухсторонней иглы с аргоном, после растворения дендримера добавляли 1 мл триметилхлорсилана, чтобы избавиться от следов воды, далее перемешивали полчаса. После получаса перемешивания в систему добавили 400 мкл катализатора Карстеда и далее переносили с помощью двухсторонней иглы под давлением аргона в другую трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, септой, краном для аргона, обратным холодильником, дистилляционным мостом с термометром и пробкой, а также приемной колбой, закрепленной на конце дистилляционного моста. Вся перечисленная посуда прокаливалась предварительно при температуре 150 °С 2 часа, все шлейфы замотаны парафиновой пленкой. После переливания раствора дендримера с катализатором через септу было добавлено в полуторном избытке по отношению к аллильным группам дендримера 45 мл (0.432 моль) свежеперегнанного при 41°C метилдихлорсилана. Реакция проходила 48 часов при комнатной температуре и контролировалась по исчезновению сигналов протонов аллильных групп. Последующая реакция Гриньяра с аллилхлоридом проходила без выделения полученного продукта. Спектр 1H -ЯМР конечной реакционной смеси: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (с, 3, CH_3 -Si); 0.61 (м, 8, $-CH_2$ -Si); 0.78 (м, 7, Cl_2Si-CH_3); 1.19 (м, 4, $-CH_2-SiCl_2$); 1.31 (м, 2, $Si-CH_2-CH_2-CH_2-$); 1.55 (м, 5, $-CH_2-CH_2-CH_2-SiCl_2$).

3.2.2 Синтез карбосиланового дендримера 2-й генерации с оболочкой из метилдиаллилсилильных групп

После получения дендримера G_2Cl_{16} в пункте 3.1.1., далее без выделения отгоняли остатки непрореагировавшего метилдихлорсилана и гексана до температуры кипения гексана (68°C). Затем приготовили 4-горлую колбу, оснащенную механической мешалкой, двумя капельными воронками, холодильником Димрота с керном для вывода аргона, краном для ввода аргона, 5-ю тефлоновыми прокладками и уплотнителем для механической мешалки, прокаливали все части при 150°C 2 часа. После прокаливания доставали еще не остывшую колбу и в нее засыпали 29.02 г магниевой стружки (1.1938 моль, 15% избыток по отношению к количеству аллилхлорида), затем присоединяли остальные детали системы, пока они были горячими, заматывали все шлейфы парафином и остужали током аргона. К оставшемуся раствору дендримера с хлорной оболочкой добавляли 200 мл сухого ТГФ и 80 мл аллилхлорида, оставшиеся 4.7 мл аллилхлорида (в сумме 84.7 мл или 1.0381 моль, 1.8-кратный избыток по отношению к количеству хлорных групп дендримера) было добавлено в капельную воронку через септу. В другую воронку заливался 1 л сухого ТГФ через двухстороннюю иглу и септы под давлением аргона, добавляли примерно 150 мл ТГФ к магнию и размешали для образования суспензии, далее, для активации реакции Гриньяра, к суспензии было добавлено 4.7 мл аллилхлорида, в результате чего реакция активировалась через 30 секунд, чему свидетельствовал рост температуры в системе. Сразу после этого в освободившуюся открытую капельную воронку через тефлоновый шланг, вставленный в септы, с помощью давления аргона перекачивали из начальной колбы смесь гексана, дендримера, ТГФ и аллилхлорида. Одновременно с добавлением данной смеси к суспензии открыли воронку с ТГФ, в результате чего происходило покапельное смешение компонентов для поддержания реакции Гриньяра в течение 40 минут, после прибавления всех компонентов перемешивали систему еще 1.5 часа до ее самопроизвольного охлаждения. На следующий день 8 часов вымешивали реакционную смесь при температуре кипения, чтобы довести реакцию до конца.

После окончания нагрева реакционной смеси начали коагулировать ее насыщенным раствором хлорида аммония до прозрачного раствора и осадка в виде белых шариков, медленно прикапывали раствор хлорида аммония через воронку в количестве ~ 150 мл до момента, когда они не начали слипаться. Затем, полученный прозрачный раствор с осадком выливали на фильтр Шота, пропускали через него в чистую колбу раствор дендримера с помощью водоструйного насоса, осадок, оставшийся сверху, промыли чистым гексаном и затем прошедший через фильтр раствор засыпали на ночь сульфатом натрия. После фильтровали через бумажный фильтр раствор от сульфата и упаривали при пониженном давлении смесь растворителей.

Полученный сырец после реакции растворяли перегнанным гексаном до концентрации 5% и очищали от платины методом колоночной хроматографии на силикагеле. После промывки аналогичным количеством чистого гексана также промывали колонку более полярным толуолом, чтобы отмыть оставшийся продукт. Гексановой фракции получено 45.65 г, толуольной 6.97 г, суммарный выход реакции 85.59%. ГПХ более чистой гексановой фракции в растворе ТГФ: $M_n = 2500$ (PSS). Спектр ^1H -ЯМР: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (м, 9, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.6 (м, 12, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 1.33 (м, 6, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.56 (д, 8, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.87 (м, 8, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 5.77 (м, 4, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$).

3.2.3 Синтез карбосиланового дендримера 4-й генерации с оболочкой из метилдихлорсилильных групп

По методике, аналогичной 3.2.1, были смешаны в 730 мл гексана 25.1 г ($6.73 \cdot 10^{-3}$ моль) карбосиланового дендримера 3-й генерации с метилдиаллилсилильными группами в оболочке ($G_3\text{AlI}_{32}$), предварительно также полученного по вышеописанным методикам 3.1.1 и 3.1.2, и 33.6 мл (0.3232 моль) метилдихлорсилана, 1 мл триметилхлорсилана и 360 мкл катализатора Карстеда. Реакция проходила 30 часов, последние 6 часов производилось нагревание при 50°C . Контроль реакции также проводился по исчезновению аллильных групп. Полученный дендример также использовался для синтеза 3.1.4 без выделения. Спектр ^1H -ЯМР конечной реакционной смеси: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (с,

21, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.61 (м, 44, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.78 (м, 24, $\text{Cl}_2\text{Si-CH}_3$); 1.19 (м, 16, $-\text{CH}_2\text{-SiCl}_2$); 1.31 (м, 14, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.55 (м, 18, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_2$).

3.2.4 Синтез карбосиланового дендримера 4-й генерации с оболочкой из метилдиаллилсилильных групп

По методике, аналогичной 3.2.2, смешивали 21.6853 г (0.8919 моль) магниевой стружки и смесь полученного в пункте 3.1.3 дендримера G_4Cl_{64} , 1 л ТГФ, гексана и 63.3 мл (0.7756 моль) аллилхлорида, разбитого на 2 части. Выделяли также методом коагуляции насыщенным раствором хлорида аммония, фильтрованием, осушкой сульфатом натрия, упариванием при пониженном давлении на роторном испарителе и колоночной хроматографией на силикагеле для избавления от платины, сначала в растворе гексана, затем в растворе толуола. Гексановой фракции получено 51.28 г, толуольной 0.70 г, суммарный выход реакции 98.04%. ГПХ более чистой гексановой фракции в растворе ТГФ: $M_n = 5000$ (PSS). Спектр ^1H -ЯМР: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (м, 45, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.6 (м, 60, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.33 (м, 30, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.56 (д, 36, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.86 (м, 32, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 5.78 (м, 16, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$).

3.2.5 Синтез карбосиланового дендримера 6-й генерации с оболочкой из метилдихлорсилильных групп

По методике, аналогичной 3.2.1 были смешаны в 440 мл толуола 19.92 г ($1.2568 \cdot 10^{-3}$ моль) карбосиланового дендримера с метилдиаллилсилильными группами в оболочке пятой генерации ($\text{G}_5\text{All}_{128}$), предварительно также полученного по вышеописанным методикам 3.1.1 и 3.1.2, и 27.8 мл (0.2413 моль) метилдихлорсилана, 1 мл триметилхлорсилана и 290 мкл катализатора Карстеда. Реакция проходила 72 часа при комнатной температуре. Контроль реакции также проводился по исчезновению аллильных групп. Полученный дендример также использовался для синтеза 3.1.6 без выделения. Спектр ^1H -ЯМР конечной реакционной смеси: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (м, 93, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.61 (м, 188, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.78 (м, 122, $\text{Cl}_2\text{Si-CH}_3$); 1.19 (м, 75, $-\text{CH}_2\text{-SiCl}_2$); 1.31 (м, 62, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.55 (м, 78, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_2$).

3.2.6 Синтез карбосиланового дендримера 6-й генерации с оболочкой из метилдиаллилсилильных групп

По методике, аналогичной 3.2.2, смешивали 16.1913 г (0.6660 моль) магниевой стружки и смесь полученного в пункте 3.1.5 дендримера G_6Cl_{256} , 600 мл ТГФ, толуола и 47.3 мл (0.5791 моль) аллилхлорида, разбитого на 2 части. Выделяли также методом коагуляции насыщенным раствором хлорида аммония, фильтрованием, осушкой сульфатом натрия, упариванием при пониженном давлении на роторном испарителе и колоночной хроматографией на силикагеле для избавления от платины, сначала в растворе петролейного эфира, затем в растворе толуола. Фракции в петролейном эфире получено 28.82 г, толуольной 6.72 г, суммарный выход реакции 88.34%. ГПХ более чистой фракции петролейного эфира в растворе ТГФ $M_n = 20000$ (PSS). Спектр 1H -ЯМР: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (м, 189, CH_3 -Si); 0.6 (м, 252, $-CH_2$ -Si); 1.33 (м, 126, $-CH_2-CH_2-CH_2-$); 1.56 (д, 144, $-CH_2-CH=CH_2$); 4.86 (м, 128, $-CH_2-CH=CH_2$); 5.78 (м, 64, $-CH_2-CH=CH_2$).

3.2.7 Синтез карбосиланового дендримера 8-й генерации с оболочкой из метилдихлорсилильных групп

По методике, аналогичной 3.2.1 были смешаны в 70 мл толуола 3.229 г ($5.0187 \cdot 10^{-5}$ моль) карбосиланового дендримера седьмой генерации с метилдиаллилсилильными группами в оболочке (G_7Al_{512}), предварительно также полученного по вышеописанным методикам 3.1.1 и 3.1.2 и очищенного на препаративном хроматографе, и 4 мл (0.0385 моль) метилдихлорсилана, 1 мл триметилхлорсилана и 50 мкл катализатора Карстеда. Реакция проходила 80 часов при комнатной температуре. Контроль реакции также проводился по исчезновению аллильных групп. Полученный дендример также использовался для синтеза 3.1.8 без выделения. Спектр 1H -ЯМР конечной реакционной смеси: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (м, 381, CH_3 -Si); 0.61 (м, 627, $-CH_2$ -Si); 0.78 (м, 384, Cl_2Si-CH_3); 1.19 (м, 256, $-CH_2-SiCl_2$); 1.31 (м, 254, $Si-CH_2-CH_2-CH_2-$); 1.55 (м, 287, $-CH_2-CH_2-CH_2-SiCl_2$).

3.2.8 Синтез карбосиланового дендримера 8-й генерации с оболочкой из метилдиаллилсилильных групп

По методике, аналогичной 3.2.2, смешивали 2.5863 г (0.1064 моль) магниевой стружки и смесь полученного в пункте 3.1.7 дендримера G_8Cl_{1024} , 100 мл ТГФ, толуола и 7.5 мл (0.0925 моль) аллилхлорида. Выделяли также методом коагуляции насыщенным раствором хлорида аммония, фильтрованием, осушкой сульфатом натрия, упариванием при пониженном давлении на роторном испарителе и колоночной хроматографией на силикагеле для избавления от платины в растворе петролейного эфира. Фракции в петролейном эфире получено 6,013 г, выход реакции 92.88%. ГПХ более чистой фракции петролейного эфира в растворе ТГФ: $M_n = 34000$ (PSS). Спектр 1H -ЯМР: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.01 (м, 765, CH_3 -Si); 0.6 (м, 926, $-CH_2$ -Si); 1.33 (м, 510, $-CH_2-CH_2-CH_2-$); 1.56 (д, 592, $-CH_2-CH=CH_2$); 4.86 (м, 512, $-CH_2-CH=CH_2$); 5.78 (м, 256, $-CH_2-CH=CH_2$).

3.3 Синтез дидодецилметилсилана (ДМС)

Процесс получения был разделен на 2 стадии: приготовление реактива Гриньяра из бромдодекана и добавление метилдихлорсилана. В начале засыпали 4.5576 г (0.1899 моль, 10% избыток по отношению к бромдодекану) магниевой стружки в колбу с холодильником Димрота, капельной воронкой, магнитной мешалкой и кранами ввода-вывода аргона, прокаливали с помощью фена, затем остужали в токе аргона, в отдельной колбе приготовили раствор 41.4 мл (0.1727 моль, 10% избыток по отношению к хлорсилану) бромдодекана в 185 мл сухого ТГФ и залили в капельную воронку, прикапывали 15 мл раствора к магниевой стружке при перемешивании, активация реакции Гриньяра произошла в течение минуты с выделением тепла, далее прикапывали оставшийся в воронке раствор в течение часа. После прикапывания ждали еще 1.5 часа, пока реакционная смесь остынет, затем в еще одной колбе растворили 8.2 мл (0.0785 моль) метилдихлорсилана в 40 мл ТГФ, залили в капельную воронку и также прикапывали, реакционная смесь нагревалась в процессе прикапывания и после добавления всего раствора хлорсилана остывала час. На следующий день

перемешивали 3.5 часа при температуре кипения ТГФ. Далее отгоняли ТГФ из реакционной смеси, вместо него заливали 150 мл перегнанного метилтретбутилового эфира и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Полученную смесь промывали водой до нейтральной реакции, далее фильтровали полученную смесь через фильтр Шота при пониженном давлении, созданном с помощью водоструйного насоса, снова промывали органический слой водой 3 раза, далее органический слой выдерживали ночь над сульфатом натрия. Затем отфильтровывали сульфат натрия на фильтровальной бумаге, отгоняли МТБЭ при пониженном давлении при температуре и вкалывали полученный продукт в ГЖХ. Чистота продукта реакции 84%, дополнительная очистка сырца после реакции производилась методом вакуумной разгонки, целевую фракцию выделяли при $\sim 224^{\circ}\text{C}$ (1 мбар). Повторный анализ методом ГЖХ показал чистоту целевой фракции 97.24%, выход основного продукта 79.5% по сравнению с теоретическим. Спектр ^1H -ЯМР основной фракции: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) 0.03 (д, 3, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.58 (м, 4, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 6, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.26 (м, 40, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 3.74 (м, 1, -SiH).

3.4 Синтез ДДМС-производных карбосилановых дендримеров

3.4.1 Синтез ДДМС-производного карбосиланового дендримера 2-й генерации

В двугорлой колбе, снабженной обратными холодильниками, краном и керном для продувки аргоном, а также магнитной мешалкой, которые предварительно прокаливались час при 150°C , смешали 1.1147 г ($6.5279 \cdot 10^{-4}$ моль) очищенного на препаративном хроматографе карбосиланового дендримера 2-й генерации, полученного в пункте 3.1.2, 10 мл сухого гексана, 1.9963 г ($5.222 \cdot 10^{-3}$ моль) дидодецилметилсилана, полученного в пункте 3.2, а также 6.5 мкл катализатора Карстеда, перемешивали реакционную смесь трое суток при комнатной температуре. Контроль реакции проводился по исчезновению кремнийгидридной группы ДДМС. После завершения реакции продукт выделялся от платинового катализатора в 5% растворе гексана методом колоночной

хроматографии в силикагеле. Получено 3.0196 г продукта, выход 97.11%. ГПХ в растворе ТГФ: $M_n = 6000$ (PSS) после очистки на препаративном хроматографе. Спектр ^1H -ЯМР конечного продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.04 (м, 15, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 28, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 12, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 90, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.54 (м, 4, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.82 (м, 4, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.76 (м, 2, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$).

3.4.2 Синтез ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации

По методике, описанной в 3.4.1 смешивали 0.516 г ($6.642 \cdot 10^{-5}$ моль) очищенного на препаративном хроматографе карбосиланового дендримера 4-й генерации, полученного в пункте 3.1.4, 10 мл сухого гексана, 0.8119 г ($2.125 \cdot 10^{-3}$ моль) ДДМС и 15 мкл в сумме катализатора Карстеда, перемешивали реакционную смесь в течение 7 дней при комнатной температуре, на восьмой день было добавлено дополнительные 10 мкл катализатора, и реакция прошла за оставшиеся сутки, чему свидетельствовало исчезновение сигналов протонов при кремнийгидридной группе на спектре ^1H ЯМР. После очистки полученного продукта от платинового катализатора на силикагеле было выделено 1.2095 г продукта, выход 91.08%. ГПХ в растворе ТГФ: $M_n = 16000$ (PSS) после очистки на препаративном хроматографе. Спектр ^1H -ЯМР конечного продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.04 (м, 69, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 106, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 48, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 366, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.54 (м, 33, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.82 (м, 16, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.76 (м, 8, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$).

3.4.3 Синтез ДДМС-производного карбосиланового дендримера 6-й генерации

По методике, описанной в 3.4.1 смешивали 0.6429 г ($2.008 \cdot 10^{-5}$ моль) очищенного на препаративном хроматографе карбосиланового дендримера 6-й генерации, полученного в пункте 3.1.6, 16 мл сухого толуола, 0.9819 г ($2.57 \cdot 10^{-3}$ моль) ДДМС и 14 мкл в сумме катализатора Карстеда, перемешивали реакционную смесь в течение 8 дней при комнатной температуре, на восьмой день было добавлено дополнительные 5 мкл катализатора, и реакция прошла за оставшиеся сутки, чему свидетельствовало исчезновение сигналов протонов при

кремнийгидридной группе на спектре ^1H ЯМР. После очистки полученного продукта от платинового катализатора на силикагеле в растворе толуола продукт все еще имел желтый цвет, который говорил о том, что продукт не очистился от платины на силикагеле. Поэтому, повторно продукт был пропущен через силикагель в растворе менее полярного гексана и было выделено 1.0413 г продукта, выход 64.10%. ГПХ в растворе ТГФ: $M_n = 32000$ (PSS) после очистки на препаративном хроматографе. Спектр ^1H -ЯМР конечного продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.04 (м, 285, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 430, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 192, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 1470, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.54 (м, 70, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.82 (м, 38, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.76 (м, 23, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), помимо этого, появились сигналы, свидетельствующие о миграции двойной связи в аллильных группах: 1.8 (д, 27, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 5.61 (д, 9, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 6.02 (м, 9, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$).

3.4.4 Синтез ДДМС-производного карбосиланового дендримера 6-й генерации (повтор 3.3.3 с большей загрузкой)

По методике, описанной в 3.4.1 смешивали 0.9371 г ($2.927 \cdot 10^{-5}$ моль) очищенного на препаративном хроматографе карбосиланового дендримера 6-й генерации, полученного в пункте 3.1.6, 50 мл сухого толуола, 1.4310 г ($3.75 \cdot 10^{-3}$ моль) ДДМС и 25 мкл катализатора Карстеда, перемешивали реакционную смесь в течение 3 дней при комнатной температуре, реакция прошла, чему свидетельствовало исчезновение сигналов протонов при кремнийгидридной группе на спектре ^1H ЯМР. После реакции упаривали толуол при пониженном давлении, заливали реакционную смесь петролейным эфиром и чистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, выделили 2.2043 г продукта, выход 93.08%. ГПХ в растворе ТГФ: $M_n = 32000$ (PSS) после очистки на препаративном хроматографе. Спектр ^1H -ЯМР конечного продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.04 (м, 285, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 508, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 192, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 1470, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.54 (м, 84, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.82 (м, 52, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.76 (м, 26, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), помимо этого, появились сигналы, свидетельствующие о миграции двойной связи в аллильных группах: 1.8 (д, 18, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 5.61 (д, 6, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 6.02 (м, 6, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$).

3.4.5 Синтез ДДМС-производного карбосиланового дендримера 8-й генерации

По методике, описанной в 3.4.1 смешивали 0.7854 г ($6.0889 \cdot 10^{-6}$ моль) очищенного на препаративном хроматографе карбосиланового дендримера 8-й генерации, полученного в пункте 3.1.8, 25 мл сухого толуола, 1.1897 г ($3.114 \cdot 10^{-3}$ моль) ДДМС и 30 мкл в сумме катализатора Карстеда, перемешивали реакционную смесь в сумме в течение 2-х недель, первые 3 дня вымешивали при комнатной температуре, реакция не проходила совсем, добавляли 5 мкл катализатора, спустя сутки реакция начала идти, но все еще не проходила до конца, поэтому, последующую неделю реакция проводилась с постепенным нагреванием от 60 до 100°C. Полной конверсии гидридных групп достичь не удалось даже при нагревании и повторном добавлении катализатора, наблюдалось только усиление миграции двойной связи, оставалось около 7% непрореагировавшего силана. После реакции упаривали толуол при пониженном давлении, заливали реакционную смесь гексаном и чистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, выделили 1.0501 г продукта, выход 68.44%. ГПХ в растворе ТГФ: $M_n = 37200$ (PSS) после очистки на препаративном хроматографе. Спектр ^1H -ЯМР конечного продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.04 (м, 1025, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 1430, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 480, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 3220, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1.54 (м, 330, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.82 (м, 256, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.76 (м, 128, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), помимо этого, появились сигналы, свидетельствующие о миграции двойной связи в аллильных группах: 1.8 (д, 144, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 5.61 (д, 48, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 6.02 (м, 48, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$). Как видно из анализа спектра, продукт получился с повышенным содержанием двойных связей, а реакция гидросилилирования ДДМС к дендримеру прошла примерно на 60%.

3.4.6 Синтез ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации для приготовления звезд для МРЖ на их основе (аналог 3.3.2 с большими нагрузками)

По методике, описанной в 3.4.1 смешивали 2.0673 г ($2.661 \cdot 10^{-4}$ моль) очищенного на препаративном хроматографе карбосиланового дендримера 4-й

генерации, полученного в пункте 3.1.4, 60 мл сухого толуола, 3.2520 г ($8.513 \cdot 10^{-3}$ моль) ДДМС и 30 мкл катализатора Карстеда, перемешивали реакционную смесь в течение 26 часов при комнатной температуре, прохождение реакции контролировалось по исчезновению сигналов протонов при кремнийгидридной группе на спектре ^1H ЯМР. После очистки полученного продукта от платинового катализатора на силикагеле в растворе петролейного эфира было выделено 4.9601 г продукта, выход 93.25%. ГПХ в растворе ТГФ: $M_n = 11500$ (PSS) после очистки на препаративном хроматографе. Спектр ^1H -ЯМР конечного продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) -0.04 (м, 69, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 124, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 48, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 366, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 1.54 (м, 24, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 4.82 (м, 12, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.76 (м, 6, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), помимо этого, появились сигналы, свидетельствующие о миграции двойной связи в алильных группах: 1.8 (д, 6, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 5.61 (д, 2, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$); 6.02 (м, 2, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$).

3.5 Синтез макроинициаторов на основе ДДМС-производных карбосилановых дендримеров

3.5.1 Синтез макроинициатора на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера 2-й генерации

В главбоксе с инертной атмосферой аргона 0.2 г ($4.1985 \cdot 10^{-5}$ моль) очищенного ДДМС-производного карбосиланового дендримера 2-й генерации, полученного по реакции 3.3.1, растворяли в колбе с 10 мл абсолютированного гексана, затем к полученному раствору добавляли 0.210 мл ($3.3588 \cdot 10^{-4}$ моль) раствора 1.6 М н-бутиллития в гексане и 0.050 мл ($3.3588 \cdot 10^{-4}$ моль) ТМЭДА. Реакцию проводили согласно известной методике 24 часа, перемешивая при комнатной температуре. Контроль реакции проводился по исчезновению на ^1H -ЯМР-спектрах сигналов протонов алильных групп и росту сигналов метильных протонов при кремнии в пробе заблокированного триметилхлорсиланом продукта литирования. Основную часть продукта использовали в дальнейшей реакции полимеризации с раскрытием цикла без выделения. ^1H ЯМР спектр заблокированного ТМХС продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) 0.02 (м, 25, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (м, 28, $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.89 (т, 12, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.26 (м, 86, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 1.63

(м, 12, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-$); 5.36 (д, 1, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-$); 5.82 (м, 3, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$).

3.5.2 Синтез макроинициатора на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации

По методике, аналогичной 3.5.1, смешивали 0.2008 г ($1.004 \cdot 10^{-5}$ моль) очищенного ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации, полученного по реакции 3.3.2, растворенного в 10 мл абсолютного гексана, и 0.201 мл ($3.214 \cdot 10^{-4}$ моль) раствора 1.6 М н-бутиллития в гексане и 0.048 мл ($3.214 \cdot 10^{-4}$ моль) ТМЭДА. Реакцию проводили согласно известной методике 24 часа, перемешивая при комнатной температуре. Контроль реакции проводился по исчезновению на ^1H -ЯМР-спектрах сигналов протонов аллильных групп и росту сигналов метильных протонов при кремнии в пробе заблокированного триметилхлорсиланом продукта литирования. Основную часть продукта использовали в дальнейшей реакции полимеризации с раскрытием цикла без выделения. ^1H ЯМР спектр заблокированного ТХМС продукта: (хлороформ - d, 7.27 м.д.) 0.00 (м, 116, $\underline{\text{CH}}_3-\text{Si}-$); 0.55 (м, 124, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{Si}-$); 0.89 (т, 48, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$); 1.26 (м, 350, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-$); 1.61 (м, 48, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-$); 5.36 (д, 5, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-$); 5.82 (м, 7, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$).

3.5.3 Синтез макроинициатора на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации для приготовления МРЖ

По методике, аналогичной 3.5.1, смешивали 0.4477 г ($2.24 \cdot 10^{-5}$ моль) очищенного ДДМС-производного карбосиланового дендримера 4-й генерации, полученного по реакции 3.3.6, растворенного в 10 мл абсолютного гексана, и 0.448 мл ($7.168 \cdot 10^{-4}$ моль) раствора 1.6 М н-бутиллития в гексане и 0.108 мл ($7.168 \cdot 10^{-4}$ моль) ТМЭДА. Реакцию проводили 44 часа, перемешивая при комнатной температуре. Контроль реакции проводился по исчезновению на ^1H -ЯМР-спектрах пробы реакционной смеси с использованием метода диффузионной фильтрации сигналов протонов аллильных групп и росту сигнала протона при центральном атоме углерода в образующихся карбанионах. Основную часть продукта использовали в дальнейшей реакции полимеризации с раскрытием цикла

без выделения. ^1H ЯМР спектр: -0.05 (м, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (д, $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.89 (т, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.3 (м, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 2.04 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^-\text{~CH-}$); 2.29 (с, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-}$); 2.4 (с, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-}$); 2.73 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^-\text{~CH-}$); 6.5 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^-\text{~CH-}$).

3.5.4 Синтез макроинициатора на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера 6-й генерации

По методике, аналогичной 3.5.1, смешивали 0.2717 г ($3.3581 \cdot 10^{-6}$ моль) очищенного ДДМС-производного карбосиланового дендримера 6-й генерации, полученного по реакции 3.3.3, растворенного в 10 мл абсолютного гексана, и 0.268 мл ($4.298 \cdot 10^{-4}$ моль) раствора 1.6 М н-бутиллития в гексане и 0.065 мл ($4.298 \cdot 10^{-4}$ моль) ТМЭДА. Реакцию проводили 44 часа, перемешивая при комнатной температуре. После 20 часов реакции бутиллитий исчерпался и был добавлен в количестве 0.05 мл, а также 0.006 мл ТМЭДА. Контроль реакции проводился по исчезновению на ^1H -ЯМР-спектрах сигналов протонов аллильных групп и росту сигналов метильных протонов при кремнии в пробе заблокированного триметилхлорсиланом продукта литирования. Основную часть продукта использовали в дальнейшей реакции полимеризации с раскрытием цикла без выделения. Повторяли реакцию получения литиевого инициатора по мере его исчерпания в ходе наработки ряда звездообразных ПДМС с аналогичными соотношениями реагентов. ^1H ЯМР спектр: -0.04 (м, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (д, $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.89 (т, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.3 (м, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 2.04 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^-\text{~CH-}$); 2.29 (с, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-}$); 2.4 (с, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-}$); 2.8 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^-\text{~CH-}$); 6.5 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^-\text{~CH-}$).

3.5.5 Синтез макроинициатора на основе ДДМС-производного карбосиланового дендримера 8-й генерации

По методике, аналогичной 3.5.1, смешивали 0.2878 г ($1.14 \cdot 10^{-6}$ моль) очищенного ДДМС-производного карбосиланового дендримера 8-й генерации, полученного по реакции 3.3.5, растворенного в 10 мл абсолютного гексана, затем к полученному раствору добавляли 0.498 мл ($7.97 \cdot 10^{-4}$ моль) раствора 1.6 М н-бутиллития в гексане и 0.112 мл ($7.97 \cdot 10^{-4}$ моль) ТМЭДА. Реакцию проводили 92 часа, перемешивая при комнатной температуре. После 68 часов реакции

бутиллитий исчерпался и был добавлен в количестве 0.3 мл, а также 0.06 мл ТМЭДА. Контроль реакции проводился по исчезновению на ^1H -ЯМР-спектрах сигналов протонов аллильных групп и росту сигналов метильных протонов при кремнии в пробе заблокированного триметилхлорсиланом продукта литирования. Основную часть продукта использовали в дальнейшей реакции полимеризации с раскрытием цикла без выделения. Повторяли реакцию получения литиевого инициатора по мере его исчерпания в ходе наработки ряда звездообразных ПДМС с аналогичными соотношениями реагентов. ^1H ЯМР спектр: -0.04 (м, $\text{CH}_3\text{-Si-}$); 0.55 (д, $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.89 (т, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.3 (м, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 2.04 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^- \text{~CH-}$); 2.29 (с, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-}$); 2.4 (с, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-}$); 2.8 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^- \text{~CH-}$); 6.5 (м, $\text{CH}_2\text{~CH}^- \text{~CH-}$).

3.6 Синтез звездообразных ПДМС

3.6.1 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 2-й генерации

В инертной атмосфере аргонового глывбокса к раствору продукта реакции 3.4.1 в количестве 0.1865 г ($3.876 \cdot 10^{-5}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 2.3331 г (0.0105 моль), растворенный в 30 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 4 часа, затем добавляли 20 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 14 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще ночь, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении. Получено 1.4058 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 23800$, $PDI = 1.33$. ^1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 798, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.55 (м, 28, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 12, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 80, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.55 (с, 12, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ и $-\text{Si-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-}$), 5.42 (д, 2, $-\text{Si-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-}$), 6.02 (м, 2, $-\text{Si-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-}$).

3.6.2 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 4-й генерации

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.2 в количестве 0.1919 г ($9.507 \cdot 10^{-6}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 2.2907 г (0.0103 моль), растворенный в 30 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 4 часа, затем добавляли 20 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 14 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще ночь, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении. Получено 1.1464 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 26500$, $PDI = 1.23$. 1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 2796, CH_3-Si); 0.55 (м, 130, $-CH_2-Si$); 0.89 (т, 48, $-CH_2-CH_2-CH_3$); 1.27 (м, 360, $-CH_2-CH_2-CH_2-$), 1.55 (с, 38, $-Si-CH_2-CH_2-$ и $-Si-CH=CH-CH_2-$), 5.42 (д, 8, $-Si-CH=CH-CH_2-$), 6.02 (м, 8, $-Si-CH=CH-CH_2-$).

3.6.3 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 4-й генерации для МРЖ

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.3 в количестве 0.4521 г ($2.24 \cdot 10^{-5}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 5.3058 г (0.0239 моль), растворенный в 80 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 21 час, затем добавляли 30 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 24 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще 2 дня, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении. Получено 3.6010 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 20300$,

PDI = 1.11. ^1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 2358, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.55 (м, 60, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 48, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 216, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

3.6.4 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 6-й генерации (S 128-33)

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.4 в количестве 0.3229 г ($3.9534 \cdot 10^{-6}$ моль) в 15 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 2.2467 г (0.0101 моль), растворенный в 20 мл гексана. Перемешивали полученную реакцию смесь 19 часов, затем добавляли 15 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 24 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакцию смесь еще ночь, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении, дополнительно очищали на препаративном хроматографе. Получено 1.7139 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 27100$, PDI = 1.12. ^1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 6656, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.55 (м, 352, $-\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (т, 192, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 1082, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.55 (с, 76, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ и $-\text{Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$), 5.42 (д, 12, $-\text{Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$), 6.02 (м, 12, $-\text{Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$).

3.6.5 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 6-й генерации (S 128-59)

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.4 в количестве 0.1840 г ($2.2528 \cdot 10^{-6}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 2.2563 г (0.0102 моль), растворенный в 20 мл гексана. Перемешивали полученную реакцию смесь 5.5 часов, затем добавляли 15 мл ТГФа, полимеризация после добавления ТГФа проходила в течение 14 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакцию смесь еще ночь, далее растворяли в

гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении, дополнительно очищали на препаративном хроматографе. Получено 1.3290 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 34300$, $PDI = 1.09$. 1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 11812, \underline{CH}_3 -Si); 0.55 (м, 326, $-\underline{CH}_2$ -Si); 0.89 (т, 192, $-\underline{CH}_2$ - \underline{CH}_2 - \underline{CH}_3); 1.27 (м, 1010, $-\underline{CH}_2$ - \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -), 1.55 (с, 90, $-\text{Si}-\underline{CH}_2$ - \underline{CH}_2 - и $-\text{Si}-\underline{CH}=\underline{CH}-\underline{CH}_2$ -), 5.42 (д, 8, $-\text{Si}-\underline{CH}=\underline{CH}-\underline{CH}_2$ -), 6.02 (м, 10, $-\text{Si}-\underline{CH}=\underline{CH}-\underline{CH}_2$ -).

3.6.6 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 6-й генерации (S 128-87)

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.4 в количестве 0.2506 г ($3.0682 \cdot 10^{-6}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 2.8901 г (0.0130 моль), растворенный в 30 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 5 часов, затем добавляли 10 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 16 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще ночь, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении, дополнительно очищали на препаративном хроматографе. Получено 1.3479 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 31000$, $PDI = 1.08$. 1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 17144, \underline{CH}_3 -Si); 0.55 (м, 294, $-\underline{CH}_2$ -Si); 0.89 (т, 192, $-\underline{CH}_2$ - \underline{CH}_2 - \underline{CH}_3); 1.27 (м, 800, $-\underline{CH}_2$ - \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -), 1.55 (с, 180, $-\text{Si}-\underline{CH}_2$ - \underline{CH}_2 - и $-\text{Si}-\underline{CH}=\underline{CH}-\underline{CH}_2$ -), 5.42 (д, 2, $-\text{Si}-\underline{CH}=\underline{CH}-\underline{CH}_2$ -), 6.02 (м, 6, $-\text{Si}-\underline{CH}=\underline{CH}-\underline{CH}_2$ -).

3.6.7 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 6-й генерации (S 128-114)

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.4 в количестве 0.2743 г ($3.3585 \cdot 10^{-6}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 4.8707 г (0.0219 моль), растворенный в 50 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 7 часов, затем добавляли 15 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 23 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще 2 суток, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении, дополнительно очищали на препаративном хроматографе. Получено 2.2805 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 33100$, $PDI = 1.07$. 1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 23960, CH_3-Si); 0.55 (м, 210, $-CH_2-Si$); 0.89 (т, 192, $-CH_2-CH_2-CH_3$); 1.27 (м, 486, $-CH_2-CH_2-CH_2-$), 1.55 (с, 396, $-Si-CH_2-CH_2-$ и $-Si-CH=CH-CH_2-$).

3.6.8 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 8-й генерации

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.5 в количестве 0.306 г ($1.1905 \cdot 10^{-6}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 4.0685 г (0.0183 моль), растворенный в 50 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 5 часов, затем добавляли 30 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 16 часов, затем блокировали смесь 1 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще 2 суток, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении. Получено 2.2530 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 8300$,

PDI = 1.13. ^1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 30908, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.55 (м, 536, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (м, 486, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 1206, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.55 (м, 676, $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ и $\text{-Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$); 5.42 (д, 18, $\text{-Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$), 6.02 (м, 20, $\text{-Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$).

3.6.9 Синтез звездообразного ПДМС на основе литированного карбосиланового дендримера 8-й генерации, воспроизведение 3.6.8

По методике, аналогичной 3.6.1 к раствору продукта реакции 3.4.5 в количестве 0.2917 г ($1.1386 \cdot 10^{-6}$ моль) в 10 мл гексана добавляли гексаметилциклотрисилоксан в количестве 2.9490 г (0.0133 моль), растворенный в 50 мл гексана. Перемешивали полученную реакционную смесь 25 часов, затем добавляли 25 мл ТГФ, полимеризация после добавления ТГФ проходила в течение 18 часов, затем блокировали смесь 0.5 мл триметилхлорсилана. Вымешивали заблокированную реакционную смесь еще 2 суток, далее растворяли в гексане, промывали водой 3 раза до нейтральной реакции, сушили органический слой над сульфатом натрия, фильтровали полученный раствор продукта от солей и упаривали при пониженном давлении. Получено 2.2530 г продукта. По данным ГПХ – мономодальное распределение. ГПХ в растворе толуола: $M_n = 8300$, PDI = 1.13. ^1H ЯМР спектр продукта реакции: (хлороформ-d, 7.27 м.д.): 0.08, (м, 31810, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.55 (м, 500, $\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.89 (м, 486, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.27 (м, 1006, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.55 (м, 286, $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ и $\text{-Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$); 5.42 (д, 13, $\text{-Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$), 6.02 (м, 21, $\text{-Si-CH=CH-CH}_2\text{-}$).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДДМС – дидодецилметилсилан

D₃ – гексаметилциклотрисилоксан

ПДМС – полидиметилсилоксан

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ПОМ – поляризационно-оптическая микроскопия

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ГПХ – гель-проникающая хроматография

PDI – индекс полидисперсности

M_w – средневесовая молекулярная масса

M_n – среднечисловая молекулярная масса

E_a – энергия активации

G' – модуль накопления

G'' – модуль потерь

tgδ – тангенс угла механических потерь

ЯМР спектроскопия – спектроскопия ядерно-магнитного резонанса

MALDI-ToF MS (Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization - Time-of-Flight Mass Spectrometry) – матричная лазерная десорбционная / ионизационная времяпролетная масс-спектрометрия

ММ – молекулярная масса

MALLS – многоугловое рассеяние лазерного света

DLS – динамическое светорассеяние

D_h – гидродинамический диаметр

TGIC – хроматография температурно-градиентного взаимодействия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

PEO – полиэтиленоксид

PBA – полибутилакрилат

ATRP (atom transfer radical polymerization) – радикальная полимеризация с переносом атома

LBS (linear backbone stars) – звездообразные полимеры с линейной основной цепью

CCS (cross-linked core stars) – звездообразные полимеры с сшитым ядром

КДК – колебания длины контура

RaPiD – алгоритм Responsive Particle Dynamics

PS – полистирол

SANS (Small-angle neutron scattering) – малоугловое нейтронное рассеяние

PLLA – поли-(L-лактид)

PCL – поли-(ε-капролактон)

POSS – полиэдрический олигомерный силсесквиоксан

MPA – бис-(гидроксиметил)пропионовая кислота

PMPA – поли-(бис-(гидроксиметил))пропионовая кислота

MMA – метилметакрилат

PMMA – полиметилметакрилат

PFS – поли-(ферроценилэтилметилсилан)

GIXS (grazing incidence X-ray scattering) – рассеяние рентгеновских лучей при скользящем падении

CuAAC (Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition) – реакция азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого медью

PGPEs (Porous gel polymer electrolytes) – пористые гелевые полимерные электролиты

ПВДФ – поли-(винилиденфторид)

РАА – поли-(акриловая кислота)

PNIPAm – поли-(N-изопропилакриламид)

CV – антимикробный агент кристаллический фиолетовый

RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) – полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации

SLS – статическое рассеяние света

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

миРНК – малые интерферирующие рибонуклеиновые кислоты

shРНК – короткие рибонуклеиновые кислоты, образующие шпильки

микроРНК – малые некодирующие молекулы рибонуклеиновых кислот

DMAEMA – 2-(диметиламино)-этилметакрилат

PDMAEMA – поли-2-(диметиламино)-этилметакрилат

PEGEEMA – полиэтиленгликолевый эфир этилметакрилата

ПАВ – поверхностно-активное вещество

O/W – эмульсионная система масла в воде

W/O – эмульсионная система воды в масле

MEA – 2-метоксиэтилакрилат

PEGA – полиэтиленгликольакрилат

HIPE (high internal emulsion phase) – высокой внутренней эмульсионной фазы

PDVB – полидивинилбензол

MAIGlc – 3-O-метакрилоил-1,2:5,6-ди-O-изопропилиден- α -D-глюкофураноза

Nb – норборнен

ROMP (ring opening metathesis polymerization) – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

HEG – гексаэтиленгликоль

TGA – термогравиметрический анализ

DOX·HCl – гидрохлоридная соль доксорубицина

PNBE – полинорборнен

ди-NBE – динорборнен

ЭГДМА – этиленгликольдиметакрилат

DMAPS – 3-диметил-(метакрилоилоксиэтил)-пропансульфонат аммония

PDMAPS – поли-3-диметил-(метакрилоилоксиэтил)-пропансульфонат аммония

МБА – N, N-метиленбис-(акриламид)

UCST – верхняя критическая температура растворения

FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) – инфракрасная спектроскопия с

Фурье-преобразованием

SEC (Size-exclusion chromatography) – эксклюзионная хроматография

MMP – молекулярно-массовое распределение

CTHFA – поли-(2,2,3,4,4,4-гексафторбутилакрилат) с концевыми дикарбоксильными группами

DGEBA – диглицидиловый эфир бисфенола-А

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

PMA(Az) – полиметилметакрилат с азобензольным мезогеном

GISAXS (grazing-incidence small-angle X-ray scattering) – малоугловое рентгеновское рассеяние со скользящим падением пучка

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ТМС-группа – триметилсилильная группа

ТМЭДА – тетраметилэтилендиамин

ТГФ – тетрагидрофуран

МРЖ – магнитореологическая жидкость

ПСС – полистирольные стандарты

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Музафарова А.М. (ИСПМ РАН) за постановку целей и задач исследования, консультации и советы по работе, Татаринovu Е.А. (ИСПМ РАН) за помощь в освоении методики синтеза дендримеров, Черкаева Г.В. (ИСПМ РАН) за полученные спектры ^1H ЯМР и помощь в интерпретации результатов, Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за анализ полученных продуктов методом аналитической ГПХ и ГЖХ и помощь в интерпретации результатов, Василенко Н.Г. (ИСПМ РАН) за помощь с постановкой задач, оформлением диссертации и ценные рекомендации на всех этапах работы, Васильева В.Г. (ИНЭОС РАН) за помощь в освоении реометра для необходимых реологических измерений и интерпретации полученных данных, Васильева С.Г. (ИПХФ РАН) за помощь в исследовании процессов самодиффузии и интерпретации полученных данных, Галлямова М.О. (Физический факультет МГУ) за исследование полученных объектов методом АСМ и помощь в интерпретации результатов, Крамаренко Е.Ю. и Кострова С.А. (Физический факультет МГУ) за исследования магнитореологических жидкостей на основе многолучевых звезд, Бузина М.И. (ИНЭОС РАН) за получение кривых ДСК и помощь в их описании и интерпретации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тихонов П. А.** Многолучевые звездообразные полимеры, фундаментальные аспекты. Обзор / П. А. Тихонов, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 496, № 1. – С. 3–20.
2. **Orofino T. A.** Dilute Solutions Properties of Branched Polymers. Polystyrene Trifunctional Star Molecules / T. A. Orofino, F. Wenger // Journal of Physical Chemistry. – 1963. – V. 67, № 3. – P. 566–575.
3. **Kraus G.** Rheological Properties of Multichain Polybutadienes / G. Kraus, J. T. Gruver // Journal of polymer science: part A. – 1965. – V. 3, № 1. – P. 105–122.
4. **Andrianov K.A.** Trifunctional star-shaped poly(dimethylsiloxane) / K.A. Andrianov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova // Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya. – 1968. – V. 10, № 1. – P. 16–18.
5. **Eschwey H.** Star polymers from styrene and Divinylbenzene / H. Eschwey, W. Burchard // Polymer. – 1975. – V. 16, № 3. – P. 180–184.
6. **Bi L. K.** The synthesis, mechanical behavior and morphology of star triblock copolymers / L. K. Bi, L. J. Fetters, M. Morton // Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry). – 1974. – V. 15. – P. 157–163.
7. Synthesis and properties of star-like polymethylphenylsiloxane / I.I. Tverdokhlebova, M. A. Sipyagina, E.E. Stepanova [et al.] // Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A. – 1981. – V. 23, № 6. – P. 1410–1416.

-
8. **Stockmayer W. H.** Dielectric Dispersion in Branched Polypropylene Oxides / W. H. Stockmayer, J. J. Burke // *Macromolecules*. – 1969. – V. 2, № 6. – P. 647–650.
9. Новые звездообразные гибридные полимеры с фуллереновым ядром на основе стирола и третичного бутилметакрилата / Л.В. Виноградова, П.Н. Лавренко, К.Ю. Амшаров, В.Н. Згонник // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 750–757.
10. Синтез многолучевых звездообразных полистиролов с использованием реакций функционализации и сочетания / Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, Е.Е. Кевер, В.Н. Згонник // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 213–220.
11. **Rouse JR P. E.** A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers / P. E. Rouse JR // *The Journal of Chemical Physics*. – 1953. – V. 21, № 7. – P. 1272–1280.
12. **Zimm B. H.** Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss / B. H. Zimm // *The Journal of Chemical Physics*. – 1956. – V. 24, № 2. – P. 269–278.
13. **De Gennes P. G.** Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles / P. G. De Gennes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 55, № 2. – P. 572–579.
14. **Кулезнев В. Н.** Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : КолосС, 2007. – 367 с.
15. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Научный мир, 2007. – 576 с.

-
16. **Daoud M.** Star shaped polymers: a model for the conformation and its concentration dependence / M. Daoud, J. P. Cotton // *Journal de Physique*. – 1982. – V. 43, № 3. – P. 531–538.
17. **Star Polymers Viewed as Ultrasoft Colloidal Particles** / C. N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 80, № 20. – P. 4450–4453.
18. **Roovers J.** Concentration Dependence of the Relative Viscosity of Star Polymer / J. Roovers // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27, № 19. – P. 5359–5364.
19. **Johner A.** The Daoud and Cotton blob model and the interaction of star-shaped polymers / A. Johner, N.-K. Lee // *The European. Physical. Journal E*. – 2018. – V. 41, № 7. – P. 88.
20. **Milner S. T.** Parameter-Free Theory for Stress Relaxation in Star Polymer Melts / S. T. Milner, T. C. B. McLeish // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30, № 7. – P. 2159–2166.
21. **Milner S. T.** Arm-Length Dependence of Stress Relaxation in Star Polymer Melts / S. T. Milner, T. C. B. McLeish // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, № 21. – P. 7479–7482.
22. **Pearson D.S.** Viscoelastic Properties of Star-Shaped Polymers / D.S. Pearson, E. Helfand // *Macromolecules*. – 1984. – V. 17, № 4. – P. 888–895.
23. **Tomalia D. A.** Discovery of Dendrimers and Dendritic Polymers: A Brief Historical Perspective / D. A. Tomalia, J. M. J. Frechet // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – V. 40, № 16. – P. 2719–2728.

-
24. **Newkome G.R.** Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives / G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle. – New York : Wiley VCH Publishers, 1996. – P. 263.
25. Regular Star Polymers with 64 and 128 Arms. Models for Polymeric Micelles / J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski [et al.] // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26, № 16. – P. 4324–4331.
26. Synthesis and properties of regular star polybutadienes with 32 arms / L.-L. Zhou, N. Hadjichristidis, P.M. Toporowski, J. Roovers // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1992. – V. 65, № 2. – P. 303–314.
27. Preparation of multi-arm star polymers with polyolithiated carbosilane dendrimers / N.G. Vasilenko, E. A. Rebrov, A.M. Muzafarov [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1998. – V. 199, № 5. – P. 889–895.
28. Newly Designed Star-Shaped Polystyrene: Synthesis and Characterization / E. Cloutet, J.L. Fillaut, D. Astruc, Y. Gnanou // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, № 20. – P. 6748–6755.
29. Dendrimer-like Star Block and Amphiphilic Copolymers by Combination of Ring Opening and Atom Transfer Radical Polymerization / J. L. Hedrick, M. Trollsås, C. J. Hawker [et al.] // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, № 25. – P. 8691–8705.
30. Dendrimers as Scaffolds for Multifunctional Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Agents: Syntheses and Polymerization / X. Hao, C. Nilsson, M. Jesberger [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – V. 42, № 23. – P. 5877–5890.

-
31. Diblock brush-arm star copolymers via a core-first/graft-from approach using γ -cyclodextrin and ROMP: a modular platform for drug delivery / R. Li, X. Li, Y. Zhang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 541–550.
32. Star-Shaped Siloxane Polymers with Various Cyclic Cores: Synthesis and Properties / Y. S. Vysochinskaya, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – V.57, № 11. – P. 1233–1246.
33. Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition “click” as a conjugation tool for building topological polymers / S. Wang, X. Yang, W. Zhu [et al.] // *Polymer*. – 2014. – V. 55, № 19. – P. 4812–4819.
34. **Cortez-Lemus N. A.** Synthesis and Characterization of “Living” Star-Shaped Poly(N-vinylcaprolactam) with Four Arms and Carboxylic Acid End Groups / N. A. Cortez-Lemus, A. Licea-Claverie // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 54, № 14. – P. 2156–2165.
35. A Hybrid of mPEG-b-PCL and G1-PEA Dendrimer for Enhancing Delivery of Antibiotics / C. A. Omolo, R. S. Kalhapure, N. Agrawal [et al.] // *Journal of Controlled Release*. – 2018. – V. 290. – P. 112–128.
36. Synthesis of Star Poly(N-isopropylacrylamide) with Two Zincporphyrins as Core and End-groups Respectively via ATRP and “CLICK” Chemistry and Photocatalytic Performance Study / Y. Ruan, B. Gao, S. LV, Q. Duan // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 44, № 7. – P. 2781–2787.
37. **Teo Y. C.** Arm-degradable star polymers with crosslinked ladder-motif cores as a route to soluble microporous nanoparticles / Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11, № 2. – P. 265–269.

-
38. Temperature and pH Responsive Star Polymers as Nano-Carriers with Potential for In Vivo Agrochemical Delivery / Y. Zhang, J. Yan, A. Avellan [et al.] // ACS Nano. – 2020. – V. 14, № 9. – P. 10954–10965.
39. Star Polymers / J. M. Ren, T. G. McKenzie, Q. Fu [et al.] // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116, № 12. – P. 6743–6836.
40. pH-Responsive Poly(acrylic acid) Core Cross-Linked Star Polymers : Morphology Transitions in Solution and Multilayer Thin Films / L. A. Connal, Q. Li, J. F. Quinn [et al.] // Macromolecules. – 2008. – V. 41, № 7. – P. 2620–2626.
41. Utility of Interaction Chromatography for Probing Structural Purity of Model Branched Copolymers: 4-Miktoarm Star Copolymer / S. Park, D. Cho, K. Im [et al.] // Macromolecules. – 2003. – V. 36, № 15. – P. 5834–5838.
42. Molecular Heterogeneity of Polystyrene-Modified Fullerene Core Stars / D. Uhrig, G. C. Morar, M. Goswami [et al.] // Macromolecules. – 2013. – V. 46, № 18. – P. 7451–7457.
43. Arm-Cleavable Microgel Star Polymers: A Versatile Strategy for Direct Core Analysis and Functionalization / T. Terashima, S. Nishioka, Y. Koda [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136, № 29. – P. 10254–10257.
44. Water-Soluble, Unimolecular Containers Based on Amphiphilic Multiarm Star Block Copolymers / G. Kreutzer, C. Ternat, T. Q. Nguyen [et al.] // Macromolecules. – 2006. – V. 39, № 13. – P. 4507–4516.
45. Aggregation and Surface Morphology of a Poly(ethylene oxide)-block-polystyrene Three-Arm Star Polymer at the Air/Water Interface Studied by AFM / R. Francis, A. M. Skolnik, S. R. Carino [et al.] // Macromolecules. – 2002. – V. 35, № 17. – P. 6483–6485.

-
46. Chemical Contrasting in a Single Polymer Molecule AFM Experiment / A. Kiriya, G. Gorodyska, S. Minko [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125, № 37. – P. 11202–11203.
47. Synthesis and AFM Structural Imaging of Dendrimer-Like Star-Branched Polystyrenes / A. Deffieux, M. Schappacher, A. Hirao, T. Watanabe // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, № 17. – P. 5670–5672.
48. **Nasar A. S.** Dendritic-Linear Hybrid Multiarm Star Polymers: A Straightforward Synthesis of Polymer as Molecular Nanoparticles / A. S. Nasar, S. Veerapandian // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 216, № 24. – P. 2404–2412.
49. Morphological selectivity of the films of linear and star-shaped poly (ϵ -caprolactone) / A.M. Bhayo, S. Rahim, S.S. Durrani [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2021. – V. 56, № 12. – P. 7334–7347.
50. Synthesis and Arm Dissociation in Molecular Stars with a Spoked Wheel Core and Bottlebrush Arms / J. Burdynska, Y. Li, A. V. Aggarwal [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136, № 36. – P. 12762–12770.
51. Programmed Thermodynamic Formation and Structure Analysis of Star-like Nanogels with Core Cross-linked by Thermally Exchangeable Dynamic Covalent Bonds / Y. Amamoto, Y. Higaki, Y. Matsuda [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129, № 43. – P. 13298–13304.
52. Optical Super-Resolution Microscopy in Polymer Science / D. V. Chapman, H. Du, W. Y. Lee, U. B. Wiesner // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 111. – P. 101312.

-
53. Viscoelasticity and crystallization of poly(ethylene oxide) star polymers of varying arm number and size / S. Coppola, N. Grizzuti, G. Floudas, D. Vlassopoulos // *Journal of Rheology*. – 2007. – V. 51, № 5. – P. 1007–1025.
54. Structure and Dynamics of Melts of Multiarm Polymer Stars / T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, № 25. – P. 8931–8940.
55. Viscoelastic response of hyperstar polymers in the linear regime / M. Kapnistos, A. N. Semenov, D. Vlassopoulos, J. Roovers // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 111, № 4. – P. 1753–1759.
56. Multiarm star polymers dynamics / D. Vlassopoulos, G. Fytas, T. Pakula, J. Roovers // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13, № 41. – P. R855–R876.
57. Effects of Core Microstructure on Structure and Dynamics of Star Polymer Melts: From Polymeric to Colloidal Response / F. Snijkers, H. Y. Cho, A. Nese [et al.] // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, № 15. – P. 5347–5356.
58. Melt rheology of star polymers with large number of small arms, prepared by crosslinking poly(*n*-butyl acrylate) macromonomers via ATRP / E. Ruymbeke, E. B. Muliawan, D. Vlassopoulos [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2011. – V. 47, № 4. – P. 746–751.
59. Nonlinear Rheology of Multiarm Star Chains / H. Watanabe, Y. Matsumiya, S. Ishida [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38, № 17. – P. 7404–7415.
60. A computational and experimental study of the linear and nonlinear response of a star polymer melt with a moderate number of unentangled arms / B. W. Fitzgerald, H.

Lentzakis, G. Sakellariou [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 141, № 11. – P. 114907.

61. Synthesis and thermal properties of novel star-shaped poly(L-lactide)s with starburst PAMAM–OH dendrimer macroinitiator / Y.L. Zhao, Q. Cai, J. Jiang [et al.] // *Polymer*. – 2002. – V. 43, № 22. – P. 5819–5825.

62. **Choi Y. K.** Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization, and Their Physical Properties / Y. K. Choi, Y. H. Bae, S. W. Kim // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, № 25. – P. 8766–8774.

63. Synthesis, Self-Assembly, and Properties of Homoarm and Heteroarm Star-Shaped Inorganic–Organic Hybrid Polymers with a POSS Core / W. Yuan, X. Liu, H. Zou [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 214, № 14. – P. 1580–1589.

64. Architecture - Behaviour - Properties Relationship in Star-Shaped MPA-PMMA and MPA-PS HyperBranched Copolymers / G. R. Valer, G. Díaz, J. M Giussi, M. Ceolín // *Advanced Materials Letters*. – 2019. – V. 10, № 7. – P. 476–483.

65. Звездообразный многолучевой блок-сополимер полистирол-полиизопрен / Д.К. Поляков, Г.М. Игнатъева, Е.А. Ребров [и др.] // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 1998. – Т. 40, № 9. – С. 1421–1429.

66. Synthesis of Amphiphilic (ABC)_n Multiarm Star Triblock Terpolymers / A.I. Triftaridou, M. Vamvakaki, C.S. Patrickios [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38, № 3. – P. 1021–1024.

67. Multicompartment Micelles from ABC Miktoarm Stars in Water / Z. Li, E. Kesselman, Y. Talmon [et al.] // *Science*. – 2004. – V. 306, № 5693. – P. 98–101.

68. **Park J.** Morphology and Microphase Separation of Star Copolymers / J. Park, S. Jang, J. K. Kim // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2014. – V. 53, № 1. – P. 1–21.

69. Kaleidoscopic morphologies from ABC star-shaped terpolymers / Y. Matsushita, K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – V. 23, № 28. – P. 284111.

70. **Nunns A.** Synthesis and Bulk Self-Assembly of ABC Star Terpolymers with a Polyferrocenyldisilane Metalloblock / A. Nunns, C. A. Ross, I. Manners // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46, № 7. – P. 2628–2635.

71. Cylindrical Nanostructure of Rigid-Rod Poss-Containing Polymethacrylate from a Star-Branched Block Copolymer / R. Goseki, A. Hirao, M. Kakimoto, T. Hayakawa // *ACS Macro Letters*. – 2013. – V. 2, № 7. – P. 625–629.

72. Complex Self-Assembled Morphologies of Thin Films of an Asymmetric $A_3B_3C_3$ Star Polymer / Y. Rho, C. Kim, T. Higashihara [et al.] // *ACS Macro Letters*. – 2013. – V. 2, № 10. – P. 849–855.

73. **Wang Y.** Approaches for the preparation of non-linear amphiphilic polymers and their applications to drug delivery / Y. Wang, S. M. Grayson // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2012. – V. 64, № 9. – P. 852–865.

74. **Torchilin V. P.** Micellar Nanocarriers: Pharmaceutical Perspectives / V. P. Torchilin // *Pharmaceutical Research*. – 2006. – V. 24, № 1. – P. 1–16.

75. Amphiphilic Core Cross-Linked Star Polymers for the Delivery of Hydrophilic Drugs from Hydrophobic Matrices / K. Somszor, S. Allison-Logan, F. Karimi [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2021. – V. 22, № 6. – P. 2554–2562.

76. Easy Access to a Family of Polymer Catalysts from Modular Star Polymers / V. Rodionov, H. Gao, S. Scroggins [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, № 8. – P. 2570–2572.

77. Stabilizing Liquid Electrolytes in a Porous PVDF Matrix Incorporated with Star Polymers with Linear PEG Arms and CycloPEG Cores / S. Li, Z. Xiao, K. Guo [et al.] // *Langmuir*. – 2020. – V. 36. – P. 9616–9625.

78. pH- and thermo-responsive behavior of PNIPAM star containing terminal carboxy groups in aqueous solutions / K. K. Sharker, S. Takeshima, Y. Toyama [et al.] // *Polymer*. – 2020. – V. 203. – P. 122735.

79. Nanoscopic Cationic Methacrylate Star Homopolymers: Synthesis by Group Transfer Polymerization, Characterization and Evaluation as Transfection Reagents / T. K. Georgiou, M. Vamvakaki, C. S. Patrickios [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2004. – V. 5, № 6. – P. 2221–2229.

80. Star-Shaped Cationic Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization from β -Cyclodextrin Cores for Nonviral Gene Delivery / F. J. Xu, Z. X. Zhang, Y. Ping [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2009. – V. 10, № 2. – P. 285–293.

81. Patterning on Nonplanar Substrates: Flexible Honeycomb Films from a Range of Self-assembling Star Copolymers / L. A. Connal, R. Vestberg, P. A. Gurr [et al.] // *Langmuir*. – 2008. – V. 24, № 2. – P. 556–562.

82. Core cross-linked star (CCS) polymers with temperature and salt dual responsiveness: synthesis, formation of high internal phase emulsions (HIPEs) and triggered demulsification / Q. Chen, Y. Xu, X. Cao [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2014. – V. 5, № 1. – P. 175–185.

83. **Chen Q.** pH-Induced Inversion of Water-in-Oil Emulsions to Oil-in-Water High Internal Phase Emulsions (HIPEs) Using Core Cross-Linked Star (CCS) Polymer as Interfacial Stabilizer / Q. Chen, X. Deng, Z. An // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2014. – V. 35, № 12. – P. 1148–1152.

84. PEO-Based Star Copolymers as Stabilizers for Water-in-Oil or Oil-in-Water Emulsions / W. Li, Y. Yu, M. Lamson [et al.] // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45, № 23. – P. 9419–9426.

85. Biodegradable star-like polymer flocculants for rapid, efficient purification of water contaminated with industrial radionuclides / N. Kutsevol, Y. Kuziv, T. Cabrera [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – V. 273. – P. 118630.

86. Hyperbranched Polymers as Scaffolds for Multifunctional Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Agents: A Route to Polystyrene-core-Polyesters and Polystyrene-block-Poly(butyl acrylate)-core-Polyesters / M. Jesberger, L. Barner, M. H. Stenzel [et al.] // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2003. – V. 41, № 23. – P. 3847–3861.

87. Synthesis and Characterization of Glycomethacrylate Hybrid Stars from Silsesquioxane Nanoparticles / S. Muthukrishnan, F. Plamper, H. Mori, A. H. E. Muller // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38, № 26. – P. 10631–10642.

88. Synthesis of Poly(styrene) Star Polymers Grown from Sucrose, Glucose, and Cyclodextrin Cores via Living Radical Polymerization Mediated by a Half-Metallocene Iron Carbonyl Complex / M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. G. Fane // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34, № 16. – P. 5433–5438.

-
89. **Polanowski P.** Synthesis of star polymers by “core-first” one-pot method via ATRP: Monte Carlo simulations / P. Polanowski, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski // *Polymer*. – 2014. – V. 55, № 10. – P. 2552–2561.
90. Star-shaped poly(styrene)-block-poly(4-vinyl-N-methylpyridiniumiodide) for semipermanent antimicrobial coatings / F. Siedenbiedel, A. Fuchs, T. Moll [et al.] // *Macromolecular Bioscience*. – 2013. – V. 13, № 10. – P. 1447–1455.
91. Multiarm star-like polydimethylsiloxanes based on dendrimers of the sixth generation / O. V. Novozhilov, I. V. Pavlichenko, N. V. Demchenko [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2010. – V. 59, № 10. – P. 1909–1917.
92. Functional multiarms star-like polydimethylsiloxanes / G. M. Ingat'eva, V. D. Myakushev, E. A. Rebrov [et al.] // *Doklady Akademii Nauk*. – 2001. – V. 377, № 3. – P. 348–352.
93. Structuring of star-like multiarm polydimethylsiloxanes / O. V. Novozhilov, N. G. Vasilenko, M. I. Buzin [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – V. 60, № 5. – P. 1019–1021.
94. Synthesis, Characterization, and Investigation of Thermosensitive Star-Shaped Poly(2-isopropyl-2-oxazolines) Based on Carbosilane Dendrimers / A. Amirova, S. Rodchenko, Z. Makhmudova [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 218, № 4. – P. 1600387.
95. **Brummelhuis N.** Stimuli-responsive star polymers through thiol–yne core functionalization/ crosslinking of block copolymer micelles / N. ten Brummelhuis, H. Schlaad // *Polymer Chemistry*. – 2011. – V. 2, № 5. – P. 1180–1184.

96. Redox-Responsive, Core Cross-Linked Polyester Micelles / Z. Zhang, L. Yin, C. Tu // ACS Macro Letters. – 2013. – V. 2, № 1. – P. 40–44.

97. **Xia J.** Synthesis of Star-Shaped Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization Using an “Arm First” Approach / J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 1999. – V. 32, № 13. – P. 4482–4484.

98. **Spinello M.** Synthesis and Characterization of Fluorescently Labeled Core Cross-Linked Star Polymers / M. Spinello, A. Blencowe, G. G. Qiao // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – V. 46, № 7. – P. 2422–2432.

99. Star polymers composed entirely of amino acid building blocks: a route towards stereospecific, biodegradable and hierarchically functionalized stars / A. Sulistio, A. Widjaya, A. Blencowe [et al.] // Chemical Communications. – 2011. – V. 47, № 4. – P. 1151–1153.

100. Rheology of Core Cross-Linked Star Polymers / T. K. Goh, K. D. Coventry, A. Blencowe, G. G. Qiao // Polymer. – 2008. – V. 49, № 23. – P. 5095–5104.

101. Synthesis of star-shaped polyzwitterions with adjustable UCST and fast responsiveness by a facile RAFT polymerization / Z. Li, H. Li, Z. Sun [et al.] // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 11, № 18. – P. 3162–3168.

102. **Timmins R. L.** Arm-first star-polymer synthesis in one-pot via alkylborane-initiated RAFT / R. L. Timmins, O. R. Wilson, A. J. D. Magenau // Journal of Polymer Science. – 2020. – V. 58, № 10. – P. 1463–1471.

103. Many-Arm Star Polymers Synthesized Using Chlorosilane Linking Agents: Their Structural Quality Concerning Arm Number and Polydispersity / J. Allgaier, K. Martin, H. J. Raider, K. Mullen // Macromolecules. – 1999. – V. 32, № 10. – P. 3190–3194.

-
104. Star poly(dimethylsiloxanes) / I. I. Tverdokhlebova, T. A. Larina, I. I. Mamaeva [et al.] // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya*. – 1990. – V. 32, № 4. – P. 292–296.
105. **Dickstein W. H.** Telechelic Star Poly(dimethylsiloxane)s of Highly Defined Structure / W. H. Dickstein, C. P. Lillya // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22, № 10. – P. 3886–3888.
106. **Ogawa T.** Synthesis of star-shaped polydimethylsiloxanes containing SiO₂ core units / T. Ogawa, T. Suzuki, I. Mita // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1994. – V. 195, № 6. – P. 1973–1983.
107. **Morikawa A.** Synthesis and Characterization of New Polysiloxane Starburst Polymers / A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai // *Macromolecules*. – 1991. – V. 24, № 12. – P. 3469–3474.
108. **Morikawa A.** Introduction of Functional Groups into Divergent Starburst Polysiloxanes / A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai // ***Polymer Journal***. – 1992. – V. 24. – P. 573–581.
109. **Morikawa A.** Convergent Synthesis of Siloxane Starburst Dendrons and Dendrimers via Hydrosilylation / A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25, № 12. – P. 3247–3253.
110. Synthesis of polyolithium-derivatives of carbosilane dendrimers / N. G. Vasilenko, E. V. Getmanova, V. D. Myakushev [et al.] // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B*. – 1997. – V. 39, № 9. – P. 1449–1455.

111. **Ressia J.A.** Synthesis and rheological characterization of Linear and star-shaped polydimethylsiloxanes / J.A. Ressia, M.A. Villar, E.M. Valles // *Macromolecular Symposia*. – 2001. – V. 168, № 1. – P. 43–54.

112. Synthesis and study of the properties of the homologous series of polyallylcarbosilane dendrimers and their nonfunctional analogs / E. A. Tatarinova, E. A. Rebrov, V. D. Myakushev [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – V. 53, № 11. – P. 2591–2600.

113. Synthesis and characterization of novel fluorinated siloxane star-like copolymer with short perfluoroalkyl chain and used for modification the epoxy resin / Z. Yan, W. Liu, H. Wang [et al.] // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2014. – V. 157. – P. 63–72.

114. Amphiphilic Liquid-Crystalline 4-Miktoarm Star Copolymers with a Siloxane Junction Leading to Cylindrically Nanostructured Templates for a Siloxane-Based Nanodot Array / M. A. Hoque, H. Komiyama, H. Nishiyama [et al.] // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 54, № 9. – P. 1175–1188.

115. Organosilicon Dendrimers: Volume-Growing Polyallylcarbosilanes / A. M. Muzafarov, O. B. Gorbatshevich, E. A. Rebrov [et al.] // *Vysokomolekulyarnye Soefineniya, Seriya A*. – 1993. – V. 35, № 11. – P. 1867–1872.

116. Rheological properties of nonfunctional derivatives of hyperbranched polycarbosilanes / N. A. Sheremetyeva, V. G. Vasiliev, V. S. Papkov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2015. – V. 64, № 9. – P. 2145–2151.

117. **Horvath R. F.** Effect of substituent on reactions remote from silicon: regioselective alpha.-alkylation of .alpha.-silylallyl carbanions / R. F. Horvath, T.H. Chan // *Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – V. 54, № 2. – P. 317–327.

118. **Fraenkel G.** [1 - (Trimethylsilyl)allyl]lithium: Structure in Solution and Rotational Barriers / G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – V. 112, № 7. – P. 2582–2585.

119. **Solomon S. A.** The coordination chemistry of silyl-substituted allyl ligands / S. A. Solomon, Richard A. Layfield // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39, № 10. – P. 2469–2483.

120. **Clarson S.J.** Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behavior / S.J. Clarson, K. Dodgson, J.A. Semlyen // *Polymer*. – 1985. – V. 26, № 6. – P. 930–934.

121. **Kent J. A.** Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology / ed. J. A. Kent. – New York : Springer, 2007. – P. 1856.

122. **Mills N. J.** The Rheological Properties and Molecular Weight Distribution of Polydimethylsiloxane / N. J. Mills // *European Polymer Journal*. – 1969. – V. 5, № 5. – P. 675– 695.

123. Synthesis and rheological properties of star-shaped polydimethylsiloxanes based on carbosilane dendrimers / **P. A. Tikhonov**, N. G. Vasilenko, G. V. Cherkaev [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2019. – V. 29, № 6. – P. 625–627.

124. **McCall D. W.** Self-diffusion in linear polydimethyl siloxane liquids / D. W. McCall, C. M. Huggins // *Applied Physics Letters*. – 1965. – V. 7, № 6. – P. 153–154.

125. Multiarm Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with a Dendritic Branching Center / **P. A. Tikhonov**, N. G. Vasilenko, M. O. Gallyamov [et al.] // *Molecules*. – 2021. – V. 26, № 11. – P. 3280.

-
126. Variable stiffness mechanisms of dual parameters changing magnetorheological fluid devices / H. Deng, M. Wang, G. Han [et al.] // *Smart Materials and Structures*. – 2017. – V. 26, № 12. – P. 125014.
127. **Le-Duc T.** Multi-objective optimal design of magnetorheological brakes for motorcycling application considering thermal effect in working process / T. Le-Duc, V. Ho-Huu, H. Nguyen-Quoc // *Smart Materials and Structures*. – 2018. – V. 27, № 7. – P. 075060.
128. **Малкин А.Я.** Основы реологии / А.Я. Малкин. – Санкт-Петербург : Центр образовательных программ Профессия, 2018. – 336 с.
129. Магнитореологические жидкости на основе звездообразного и линейного полидиметилсилоксана / С. А. Костров, **П. А. Тихонов**, А. М. Музафарова, Е. Ю. Крамаренко // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2021. – Т. 63, № 3. – С. 198–209.
130. **Tanner J.E.** Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies / J.E. Tanner // *Journal of Chemical Physics*. – 1970. – V. 52, № 5. – P. 2523–2526.