

УДК 541.64:539.2

МНОГОЛУЧЕВЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ. ОБЗОР

© 2021 г. П. А. Тихонов¹, Н. Г. Василенко¹, академик РАН А. М. Музафаров^{1,2,*}

Поступило 05.11.2020 г.

После доработки 06.12.2020 г.

Принято к публикации 29.12.2020 г.

Обзор посвящен анализу имеющихся на настоящее время данных в области молекулярной организации многолучевых звезд – макромолекул-частиц, для которых характерен дуализм макромолекулярных и коллоидных свойств. До настоящего времени вопрос о преобладании полимерного или коллоидного поведения для подобных объектов остается открытым. Отличительные свойства многолучевых звезд – очень низкая характеристическая вязкость и образование мономолекулярных мицелл – определяются особенностями их молекулярной организации. Появление дендримеров в качестве исходных разветвляющихся центров позволило создать представительный ряд объектов, наличие которых позволило исследовать зависимость свойств от параметров структуры для этой группы объектов на новом качественном уровне. Полученные результаты имеют важное значение для изучения факторов, определяющих “аномальное” поведение макромолекул-частиц, таких как дендримеры, наногели, плотные молекулярные щетки, и дают важную экспериментальную основу для теоретического осмысления особенностей поведения данных объектов в зависимости от их строения.

Ключевые слова: многолучевые звездообразные полимеры, дендримеры, сверхразветвленные полимеры, полимерные наногели, молекулярные щетки, полидиметилсилоксаны, анионная полимеризация, полифункциональные инициаторы, течение полимеров

DOI: 10.31857/S268695352101012X

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных тенденций полимерной химии является повышенное внимание к исследованию макромолекул сложной архитектуры, выделенных в отдельную группу “макромолекул-частиц”, характеризующихся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема, что приближает их по свойствам к частицам, и которые включают в себя дендримеры, сверхразветвленные полимеры, молекулярные щетки, многолучевые звезды, нано- и микрогели [1, 2]. Представителями этой категории полимеров являются сверхразветвленные полимеры [3–5], дендримеры [6–8], плотные молекулярные щетки [9–14], наногели [2, 15–18], а также многолучевые звезды [19–21]. Особый интерес к этой группе макромолекул определяется комплексом их необычных

свойств, например таких, как беспрецедентный рост вязкости на 6–7 порядков у расплавов дендримеров высоких генераций [22], которые говорят о том, что мы имеем некую новую форму организации полимерной материи. Общей особенностью этих систем является дуализм их природы, как следует из названия макромолекула-частица, и изучение каждого вида таких объектов прежде всего подразумевает исследование их свойств с точки зрения соотношения их поведения как макромолекулы и как частицы. Для каждого представителя этой группы есть критерии, которые позволяют отнести их к тому или иному типу. В области исследования дендримеров, благодаря последовательному комплексному изучению представительных рядов, мы близки к пониманию поведения этих систем в различных условиях [8, 23–25], то же можно сказать о молекулярных щетках [26–30] и наногелях [31–33]. При исследовании этих макромолекул была осуществлена и гораздо более глубокая теоретическая проработка уникальной феноменологии их свойств. Касательно многолучевых звезд до понимания специфики их поведения в рамках дуализма свойств еще далеко. Несмотря на то что теоретические модели, описывающие особенно-

¹ Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393, Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

*E-mail: aziz@ispm.ru

сти их молекулярной организации, появились довольно давно, до настоящего времени вопрос о преобладании полимерных или коллоидных свойств в этих объектах остается открытым. Отсутствие рядов хорошо организованных и адекватно охарактеризованных многолучевых звездообразных полимеров долгое время сдерживало прогресс в этой области. С появлением дендримеров в качестве исходных разветвляющих центров, новых вариантов формирования многолучевых структур со строго заданным числом лучей, проблема нахождения взаимосвязи “структура-свойства” для этой группы объектов вышла на новый качественный уровень. Анализ имеющихся данных с учетом последних достижений по данному вопросу и является основной целью этого обзора.

Прежде чем перейти к обсуждению накопленного материала, надо сделать еще одну оговорку. Ситуация в известной степени аналогична той, которая имеет место для сверхразветвленных полимеров. Дело в том, что сверхразветвленные (*hyperbranched*) полимеры по определению Флори (Flory), образованные на основе структур AB_n [34], относятся к строго организованным структурам с полностью ациклической молекулярной структурой основной цепи, с единственным циклическим фрагментом, который может быть образован без отклонения от основного закона формирования структуры [35], были перемешаны с многочисленными системами (A_2B_4), которые на самом деле критерию Флори не соответствуют и к регулярным (*well-defined*) структурам отнесены быть не могут из-за неопределенного количества циклических фрагментов. Для таких систем был предусмотрен менее строгий термин – высоко-разветвленные (*highly branched*), но по факту в огромном количестве работ эти термины не ранжированы в силу снижения общего уровня экспертизы. Очень похожая история происходит и с многолучевыми звездами. Дело в том, что термин “многолучевые звезды” появился существенно раньше, чем успешные методы их синтеза. Сравнительно недавнее последовательное обобщение методов синтеза многолучевых объектов слишком поверхностно в части соотношения зависимости “структура–свойства”, что не позволяет выделить наиболее значимые подходы к выбору моделей для полноценного решения этой классической задачи для данной группы объектов [36]. Поэтому основное литературное пространство, посвященное этим макромолекулам, заполнено объектами с огромным числом лучей, которые в силу полидисперсности используемых разветвляющих центров по функциональности не могут быть отнесены к строго организованным структурам, которыми являются многолучевые звезды, полученные на разветвляющих центрах со строго определенным числом лучей. Но имен-

но объекты последнего типа следует иметь в виду при исследовании взаимосвязи структуры и свойств для этого типа объектов.

Несмотря на то что звездообразные структуры, имеющие некоторое количество линейных лучей, закрепленных одним концом на разветвляющем центре, как точечном, так и объемном, известны очень давно [37], в настоящее время синтезированы, исследованы и используются в основном малолучевые макромолекулы с f , равным 3–4. Их главными достоинствами являются более легкая перерабатываемость и низкая относительно линейных аналогов той же молекулярной массы вязкость, что делает их важным компонентом ряда полимерных композиций. Особенное поведение звездообразных систем объясняется увеличением времени релаксации закрепленных одним концом олигомерных лучей по сравнению с аналогичными линейными полимерами [38]. Позднее было обнаружено, что увеличение числа лучей в звездообразном полимере и, соответственно, увеличение плотности макромолекулы в ее центральной части приводят к существенному изменению поведения полимера в растворе. Количество лучей, при котором происходит изменение свойств, очевидно, зависит от природы полимера и от архитектуры и жесткости разветвляющего центра: обычно резкое изменение свойств происходит при $f \sim 30-50$, после чего к объектам подходят как к многолучевым системам, Stiakakis и сотр. [39] предложили термин “многолучевой коллоид”, так как такие макромолекулы в разбавленных растворах ведут себя не как полимерные объекты, а скорее как частицы.

Для глубокого исследования динамики свойств многолучевых звезд наличие рядов образцов регулярного строения с известным числом лучей и их заданной длиной играет определяющую роль. Синтез таких систем стал возможен при появлении многофункциональных соединений с известным числом f , играющих роль разветвляющих центров: прежде всего дендримеров [19, 40], фуллеренов [41], а также каликсаренов [42]. Ряд исследователей применяли полимеры сверхразветвленной структуры, однако в этом случае были получены полидисперсные системы. В случае индивидуальных соединений – каликсаренов и фуллерена – получают модельные звездообразные структуры, но со строго ограниченным числом лучей. Использование дендримеров позволило синтезировать также модельные макромолекулы, но уже с числом лучей, которое менялось в зависимости от генерации центрального дендримера. С использованием таких разветвляющих центров получены ряды не только гомополимеров, но и сополимерные структуры.

К настоящему моменту синтезированы многолучевые полимеры различной химической при-

роды с количеством лучей от нескольких десятков до сотен и даже тысяч, при этом наибольшее распространение получили звездообразные полистиролы [42–45], полиэтиленоксиды [46–48], полиизобутилены [19, 49, 50], а также широкий ряд блоксополимеров [51–55]. При получении сополимерных многолучевых звезд, особенно амфифильных, отмечалось появление эффекта “ядро–оболочка” и поведение в растворе, близкое к мицеллярному, что дало возможность применять такие соединения в качестве контейнеров для металлических катализаторов [47], лекарственных веществ [56, 57], различных сенсорных устройств [58]. Имеются данные о том, что введение наночастиц многолучевых звезд в полимерные композиции улучшает механические характеристики [59].

В конце 90-х годов прошлого века авторы обзора подключились к исследованию этих объектов, начиная с уникальных полилитиевых инициаторов, полученных на основе карбосилановых дендримеров с внешним защитным слоем, предотвращающим ассоциацию литиевых центров [60]. С использованием таких хорошо организованных полилитиевых инициаторов впервые были синтезированы многолучевые полидиметилсилоксановые (ПДМС) звезды с контролируемыми параметрами. Полученные ряды таких объектов позволили перейти к изучению взаимосвязи строения–свойства многолучевых звезд силоксановой природы при изменении как количества лучей, так и их длины.

2. СПОСОБЫ СИНТЕЗА МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические схемы получения многолучевых звезд достаточно подробно изложены в ряде работ, просуммированных в обзоре [36], и здесь мы только коротко перечислим имеющиеся подходы.

Существуют три принципиальные синтетические схемы получения многолучевых звездообразных полимеров: конвергентная, дивергентная и комбинация обоих вариантов.

Исторически первым способом получения многолучевых звезд был вариант конвергентного способа “*arm-first*” [61–63], при котором α -функциональные олигомеры с добавлением сшивающего агента, обычно дивинилбензола, радикальной полимеризацией функциональных групп образовывали звездообразную структуру с микрогелем в качестве центрального узла (рис. 1).

Полученные макромолекулы представляли собой многолучевые системы с нерегулируемым числом лучей [64, 65]. Кроме того, в ходе образования центрального микрогелевого ядра возможны как удваивание центральных ядер, так и

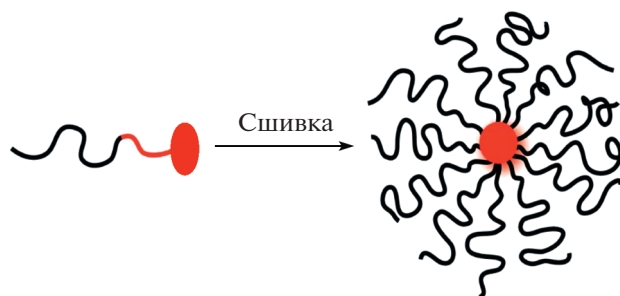


Рис. 1. Схематическое изображение конвергентного подхода синтеза звездообразных полимеров.

уплотнение ядра при более глубокой циклизации составляющих его цепей [49, 66]. Нужно отметить, что в более поздних работах применение радикальной полимеризации с переносом атома (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) позволило получить по данной схеме многолучевые полимеры с довольно узким молекулярно-массовым распределением (ММР) [67–69]. Использование сополимерных лучей позволяет получать таким способом и сополимерные звезды [70]. При этом увеличение молекулярной массы луча ожидаемо приводит к существенному замедлению процесса полимеризации терминальных групп.

Вышеперечисленных недостатков лишен дивергентный путь синтеза многолучевых звездообразных полимеров “*core-first*”. В его основе лежит возможность синтеза полифункционального макроинициатора, способного осуществлять полимеризацию мономеров и создавать лучи звездообразной макромолекулы (рис. 2).

Проблемой данного метода является трудность передачи цепи в ходе полимеризации. Для ее минимизации используют неравновесные процессы ионной, а также контролируемой радикальной полимеризации. Понятно, что прецизионная структура звезд возможна только при строении полифункциональных инициаторов, близких к индивидуальным. В ранних работах используемые микрогелевые инициаторы имели статистическое строение и, соответственно, количество лучей в макромолекулах не поддавалось регулированию [44]. При использовании в качестве инициаторов полимеризации индивидуальных полифункциональных соединений — дендримеров высоких генераций [40, 45, 60], фуллеренов [71, 72] и каликсаренов [73] — возможно образование модельных многолучевых звезд с заданным числом лучей. Данный подход позволяет получать системы с активными — “живыми” — терминальными группами, что существенно расширяет синтетические возможности применения таких макромолекул, например, получать с их исполь-

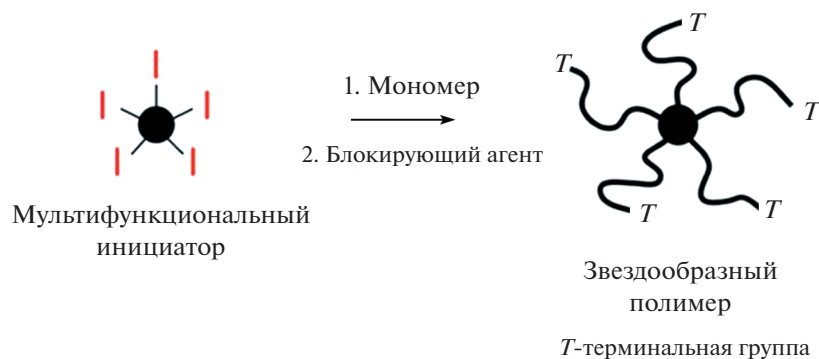


Рис. 2. Схематическое изображение дивергентного подхода к синтезу звездообразных полимеров.

зованием послойные сополимеры или вводить различные по природе концевые группы.

Наиболее широко используют анионную полимеризацию с литием в качестве противоиона. В ранних работах основой полилитиевого соединения были устойчивые суспензии микрогелевых частиц, служивших инициатором полимеризации [74, 75]. Понятно, что полидисперсность по числу лучей оставалась широкой [76, 77]. Плохо контролируемая функциональность инициатора была преодолена при использовании индивидуальных дендримерных исходных. В этом случае главной проблемой являлась агрегация литийсодержащих молекул макроинициатора, при этом анионная полимеризация становилась гетерофазной, что приводило к резкому ухудшению качества продуктов. Качественным скачком стал синтез полностью растворимых полилитиевых инициаторов с равноценными и известными по количеству активными центрами на основе карбосиланового дендримера. Это стало возможно благодаря переводу литиевых атомов во внутреннюю сферу дендримера, созданную экранирующим углеводородным слоем [78]. Еще одним вариантом экранирования атомов лития при получении многоцентрового инициатора для анионной полимеризации было создание полистирольного слоя на поверхности фуллерена при расположении литиевых атомов на его поверхности [79]. Кроме того, полиэтиленоксидные звезды были получены методом анионной полимеризации на ПАМAM дендримере с концевыми гидроксильными группами [48].

Катионная полимеризация при синтезе многолучевых звезд применяется редко. Однако, в работе [70] методом катионной полимеризации получали полипропиленоксидные звезды на основе сверхразветвленного центра. Строение подобных многолучевых полимеров не регулярно, но полученные амфифильные соединения были склонны к образованию сферических мицелл.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP) применялась для синтеза норборненовых звезд с использованием многоцентровых дендритных инициаторов с рутений-карбеновыми комплексами во внешней сфере [80].

Возможно также сочетание различных полимеризационных процессов. Звездообразные многолучевые сополимеры с прецизионной структурой были синтезированы с использованием сочетания методов полимеризации ROMP и ATRP [81].

Интересным подходом к синтезу звездообразных полимеров является комбинированный способ, так называемый “*in-out*”, или “*grafting onto*”, метод, сочетающий конвергентный и дивергентный подходы (рис. 3).

Поскольку в этом случае известна и длина луча, и функциональность разветвляющего центра, подход позволяет получать модельные соединения. Возможность такого подхода к синтезу многолучевых структур обусловило появление функциональных дендримеров, прежде всего карбосилановых [19, 82–84]. Основной проблемой данного метода является низкая степень конверсии при присоединении лучей к разветвляющему центру, которая значительно уменьшается с ростом функциональности центральной молекулы и ростом молекулярной массы луча. Так, было показано методом MALDI TOFF, что данные теоретических расчетов соответствовали экспериментальным для структур с $f \leq 16$, при более высоких значениях f полученные характеристики оказывались ниже на 10–15% [85].

Так, при синтезе полистирол-полиэтиленоксидных сополимерных звезд по конвергентному методу [86] на первой стадии получали центральный узел сшивкой стирилкалиевых концевых групп макромономеров, который, благодаря наличию калийных центров, на второй стадии играл роль инициатора полимеризации оксида этилена. Понятно, что на первой стадии синтеза полидис-

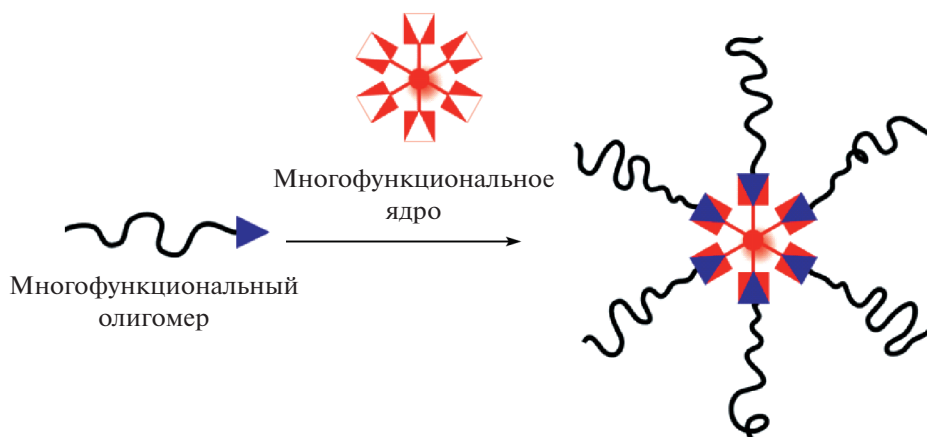


Рис. 3. Схематическое изображение стратегии синтеза “grafting onto”.

перность звездообразных макромолекул по числу лучей была достаточно высокой.

Аналогично комбинацией двух подходов осуществляли синтез многолучевого блоксополимера полистирол–поли-ε-капролактон: на первой стадии на основе монофункциональных олигомеров и дивинилбензола получали микродельный узел, который затем использовали как многоцентровый инициатор для полимеризации стирола методом ATRP [87, 88]. Недостатком схемы была неодинаковая активность созданных на первом этапе реакционных центров, кроме того, увеличение длины макромономера и увеличение плотности сшивки ядра приводили к снижению активности инициатора на втором этапе.

Таким образом, все схемы получения многолучевых звезд имеют свои достоинства и недостатки. Конвергентный путь сшивания монофункциональных олигомеров удобен, но продукт имеет достаточно высокую полидисперсность по числу лучей, хотя при этом длина лучей известна. Такие объекты в силу простоты процесса получения являются коммерчески доступными и предназначены для различных практических применений. В случае использования полифункционального центра для прививки монофункциональных олигомеров невозможно получение макромолекул с действительно большим числом лучей. Дивергентная схема позволяет синтезировать многолучевые системы регулярного строения с сотнями лучей и низкой полидисперсностью, но требует трудоемкого предварительного получения полифункциональных инициаторов. Полученные в результате такого синтетического подхода объекты являются модельными соединениями, так называемыми “well-defined multiarm star” (WDMS), остро необходимыми для последовательного исследования природы этих объектов в рамках исследования взаимосвязи структуры и свойств.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Особенностью звездообразных полимеров является их компактная структура, что приводит к значительно меньшим гидродинамическим радиусам, чем у линейных аналогов с идентичной молекулярной массой. Поэтому хроматографические методы, основанные на сравнении гидродинамических объемов (например, ГПХ), откалиброванные с использованием линейных стандартов, не позволяют адекватно оценивать молекулярную массу таких полимеров. В связи с этим при хроматографировании необходимо использование детекторов светорассеяния, например, многоугловое рассеяние лазерного света (MALLS) при условии известного изменения показателя преломления в зависимости от концентрации для образца полимера. Динамическое рассеяние света (DLS) является еще одним надежным инструментом для характеристики звездообразных полимеров, предоставляя информацию об их гидродинамическом размере в растворе.

Для определения реальных молекулярных масс многолучевых звезд часто используют расчетные методы, различные при каждом синтетическом подходе. При синтезе методом “core-first” звездообразные полимеры обычно имеют четко определенное количество лучей f , определяемое известной функциональностью ядра, которая может быть установлена количественно с помощью ^1H или ^{13}C ЯМР-спектроскопического анализа до полимеризации. Длина луча после полимеризации может быть с высокой степенью точности рассчитана из данных спектроскопического анализа. При условии 100%-й эффективности иницирования синтезированные звезды будут иметь значение f , идентичное основной функциональности. Уравнение для расчета f для звезд, синтезированных через ядро, выглядит следующим образом:

$$f = N_i IE,$$

где N_i – число иницирующих функциональных групп на молекулу ядра и IE – эффективность иницирования.

Для полимеров, сформированных с помощью подхода “*arm-first*”, и предполагая, что весь добавленный сшиватель включен в ядро полимера, полученное значение молекулярной массы всей звезды вместе с массой первоначального луча (M_I) можно использовать для вычисления среднего количества лучей f на макромолекулу звезды по формуле:

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

где $M_{w, \text{CCS}}$ и $M_{w, \text{MI}}$ – средневесовые молекулярные массы полученного полимера и полимерного луча соответственно, и WF_{arm} – весовая доля лучей в полученном полимере [36].

Для звезд с более высокой композиционной или топологической сложностью данные о точном структурном составе, полученные с помощью традиционных методов анализа ГПХ или ЯМР, еще менее информативны. Более полная информация может быть получена путем объединения этих методов с более современными, прежде всего двумерной (2D) хроматографией. Этот метод особенно информативен для хроматографического анализа полимерных материалов, где наблюдаются большие статистические распределения молекулярных масс и структурная неоднородность [89].

Информация о строении звездообразных полимеров может быть получена с помощью таких методов, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и просвечивающая или сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ/СЭМ) [90–92]. Однако небольшие размеры объектов часто ниже пределов разрешения, а также склонность к образованию глобулярных структур, скрывающих тонкие структурные детали, ограничивают и усложняют применение этих методов. Тем не менее последние достижения в инструментальных технологиях, в частности, в микроскопии (например, флуоресцентная микроскопия сверхвысокого разрешения), могут вскоре преодолеть эти трудности, чтобы сделать прямое изображение звездообразных полимеров практическим инструментом для их характеристики.

4. РЕОЛОГИЯ РАСТВОРОВ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Основной особенностью всех звездообразных полимеров, отмеченной в первых же исследованиях, является пониженная относительно линейных аналогов по молекулярной массе вязкость, как в блоке, так и в разбавленных растворах. Уплотнение структуры по мере увеличения числа

лучей f приводит к еще большему понижению вязкости образцов. Для количественной оценки этого явления предложено использовать фактор ветвления полимеров g' , представляющий собой отношение гидродинамических характеристик звездообразного полимера и его линейного аналога по молекулярной массе, например, $g' = [\eta]_{\text{зв}} / [\eta]_{\text{лин}}$ [21, 67, 93–95]. В этих работах для полистирольных и полибутадиеновых звезд с количеством лучей 4–12 был получен фактор $g' \sim 0.02$. Эффективность использования этого коэффициента для оценки природы звездообразного полимера была подтверждена при изучении модельных звездообразных полидиметилсилоксанов и полистиролов с различным числом лучей. Изменение величины g' с ростом молекулярной массы макромолекулы с $f = 12$ и 16 резко отличалось от случая $f = 48$ [96], что продемонстрировало переход полимера из состояния клубка при $f = 12, 16$ к плотной глобулярной частице при $f = 48$.

Результаты компьютерного моделирования [97] также свидетельствуют о том, что в хороших растворителях поведение многолучевых звездообразных полимеров приближается к поведению твердых частиц и значительно отличается от классических клубкообразных макромолекул. Было установлено, что для всех звездообразных полимеров коэффициент α уравнения Марка–Куна–Хаувинка существенно изменяется в соответствии с числом лучей. Для малолучевых $\alpha = 0.6–0.7$, что типично для клубкообразной полимерной конформации, при увеличении f до 40 $\alpha = 0.15$, и при дальнейшем уплотнении структуры при $f = 100$ величина α падает до 0.06, что характеризует объект как твердую сферу [98]. На примере многолучевых полимеров с ядрами одной природы, но различной архитектуры – линейной и циклической, – и полистирольными лучами [84] было показано, что эти системы имеют практически одинаковые гидродинамические объемы даже в случае достаточно длинной линейной основной цепи (до 50 звеньев). И во всех этих случаях коэффициент уравнения Марка–Куна–Хаувинка $\alpha \sim 0$, что характеризует все объекты как жесткие сферы.

Исследование серий многолучевых полистиролов [99] показало, что гидродинамический радиус звезд с $f = 3–8$ составляет величину около 0.8 его величины для линейного аналога, и для звезд с $f \sim 50$ составляет ~ 0.5 . При этом величина коэффициента α уравнения Марка–Куна–Хаувинка существенно ниже, чем для классических линейных или малолучевых полимеров. Таким образом, на основании данных по реологии растворов можно констатировать, что при числе лучей порядка $f \leq 30$ [100] звездообразные полимеры в растворе представляют собой полимерные клубкообразные системы, но при дальнейшем росте

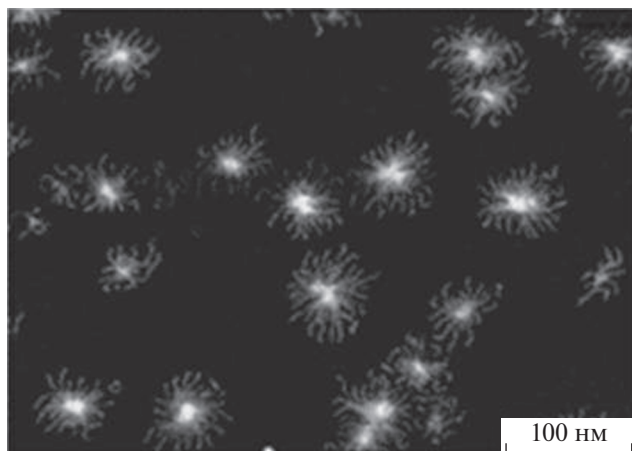


Рис. 4. АСМ-изображение многолучевого сополимера полибутилметакрилат-блок-полиэфир. Публикуется с разрешения правообладателя из [101]. Copyright © 2006 Macromolecules.

числа лучей происходит изменение свойств, возможно, скачкообразное, приводящее к образованию плотных глобулярных структур, по современной классификации относящихся к макромолекулам-частицам.

Величина f , при которой происходит качественный переход к многолучевой макромолекуле-частице, может быть определена для звездообразного полимера каждой природы лучей. Для сополимерных многолучевых систем в растворе характерно появление эффекта “ядро-оболочка”, определяющее практическую ценность таких объектов. Структура, включающая в себя гидрофобное центральное ядро и гидрофильную внешнюю область, представляет собой в растворе мономолекулярную мицеллу, что было подтверждено методом АСМ (рис. 4) [101].

Образование мономолекулярных мицелл было показано и на примере полистирольных звезд с полиакриловым центром [102]. В работе [103] было показано, что многолучевые сополимерные полистирол-полиизопреновые макромолекулы образуют агрегаты в растворе, причем их форма в зависимости от типа растворителя, в котором один из блоков растворяется лучше, изменяется от сферической до цилиндрической (рис. 5). Линейные сополимеры такого состава агрегируют в таких же условиях аналогично, но с образованием только сферических мицелл [104] и с числом агрегации выше на порядок. Понятно, что конформационная подвижность лучей многолучевой звезды значительно ниже, чем линейных макромолекул, и это, вероятно, и определяет образование мицелл различной формы в этом случае.

На примере звездообразного 16-лучевого сополимера была продемонстрирована ламеллярная морфология надмолекулярной структуры, аналогичная линейному сополимеру [105], но

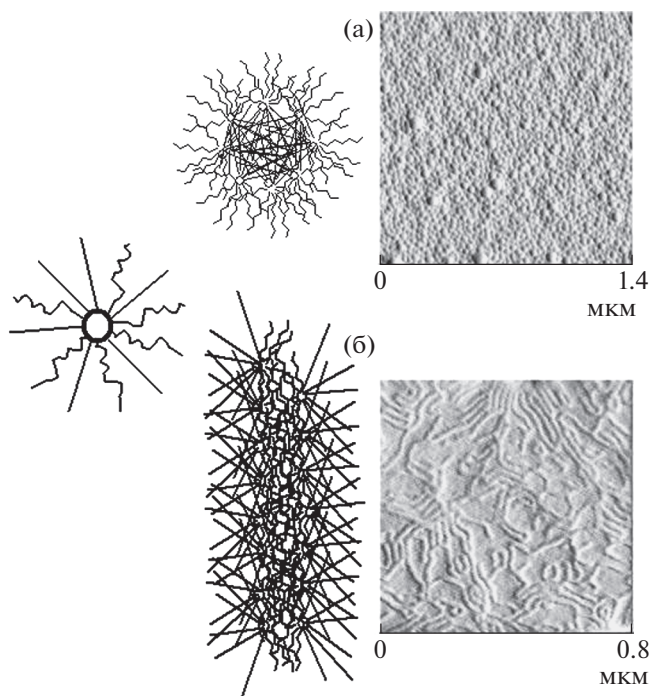


Рис. 5. ТЕМ-микрофотографии образца 12-лучевого звездообразного блок-сополимера полистирол-полиизопрен и предполагаемые схемы образования сферической (а) и цилиндрической (б) мицеллы в избирательных растворителях. Публикуется с разрешения правообладателя из [103]. Copyright © 1998 Высокомол. Соед. Сер. А.

увеличение числа лучей привело к росту межфазных зон при ориентации некоторого числа лучей параллельно поверхности раздела фаз, что отличается от перпендикулярного расположения блоков в линейном сополимере относительно этой поверхности [106].

Теоретическая модель многолучевого звездообразного полимера Дау-Коттона (Daoud-Cotton) была предложена еще в конце прошлого века [107] и не претерпела изменений за прошедшее время. Согласно этой модели многолучевая звездообразная структура, схематически изображенная на рис. 6, состоит из трех областей — плотного ядра, более рыхлой средней части, близкой к полуразбавленному раствору, и внешней части со свободным движением лучей. Компьютерное моделирование [108] и экспериментальные данные [109] показали соответствие такой модели. При этом размеры ядра принимались пренебрежимо малыми, и его влияние на свойства макромолекулы исключалось, что, как было показано позднее, не совсем верно [43].

5. РЕОЛОГИЯ РАСПЛАВОВ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Основными параметрами, определяющими реологию расплавов звездообразных полимеров,

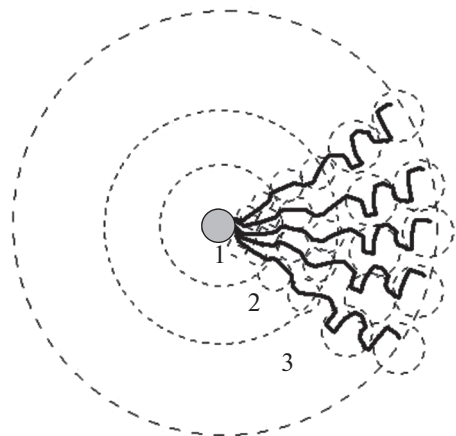


Рис. 6. Схематическое изображение многолучевого звездообразного полимера: 1 – плотное ядро макромолекулы, 2 – область полуразбавленного раствора, 3 – свободные конформации полимерных лучей [110].

как и в случае реологии в растворах, являются длина луча, число лучей f и размер ядра. Для звездообразных полимеров с низким f ядро можно рассматривать как точку ветвления, которая не влияет на молекулярную динамику полимерных лучей, т.е. звездообразные полимеры имеют конформацию гауссова клубка, и релаксация напряжения не зависит от функциональности звезды. Однако для звездообразных полимеров с высоким значением f и со значительным размером ядра звезды принимают структуру “ядро–оболочка”, и влияние ядра необходимо учитывать для анализа реологического поведения.

Многолучевые звезды в расплавах имеют ряд специфических отличий от линейных аналогов, заключающихся прежде всего в частом наличии хорошо упорядоченной структуры по типу плотных коллоидных систем. Центральная часть звезды с достаточным количеством лучей может рассматриваться как ядро, занимающее исключительный для соседних звезд объем. Эта структура определяет значительные изменения в динамике расплавов многолучевых звезд, отличных от расплавов малолучевых звезд [111, 112]. Особенности реологических свойств многолучевых звездообразных систем определяются движением двух составляющих – линейных лучей и ядра, перемещающегося в совокупности с лучами. Понятно, что отдельный луч многолучевой звезды не имеет рептационной подвижности, характерной для его свободного линейного аналога, и релаксация напряжения в такой структуре возможна в виде ретракции луча в пространстве канала, образованного соседними лучами [113]. В результате в системах многолучевых звезд осуществляются два типа релаксационных процессов – “быстрая” релаксация индивидуальных лучей, но значительно менее выраженная, чем в случае линейных олигомеров,

и “медленная” релаксация, в которой участвуют плотные ядра макромолекул-звезд [114]. При этом лучи макромолекулы в результате запутывания с “соседями” образуют временную сетку, замедляющую “быструю” релаксацию и увеличивающую скорость “медленной” [115]. В мицеллах такое явление не проявляется, так как лучи и ядро не могут образовать сетчатую структуру по причине плохой совместимости. Значение модуля упругости, измеренное для многолучевой системы, при продолжительном времени релаксации существенно ниже, чем у мицелл, и приближается скорее к характеристикам гелевых структур. Можно предположить, что при деформациях лучи соседней многолучевой звезды не могут проникнуть в плотную центральную часть макромолекулы.

В случае концентрированных растворов и расплавов многолучевых звезд обнаружено обратимое термическое гелеобразование, являющееся результатом частичного перепутывания и захвата лучей соседних макромолекул при нагревании. При этом релаксация имеет суммарный характер кооперативной и внутримолекулярной диффузии. Соответственно, на поведение таких систем оказывают влияние гибкость и длина лучей макромолекулы, определяющие их способность к образованию физических сеток, и, конечно, количество лучей, т.е. плотность структуры [116, 117].

В экспериментальной работе [118] было показано, что в случае полиизопрен-полистирольных звездообразных блок-сополимеров при $f < 64$ образуются в блоке ламеллярные структуры, фракции с $f \sim 289$ – сферические, причем размеры соответствуют мономолекулярной мицелле.

Влияние микроструктуры ядра на реологическое поведение расплавов полимерных звезд было исследовано на звездообразных полибутилакрилатных полимерах. Два образца имели линейные разветвляющие центры, с $f = 10$ и 20, и два образца имели сшитые ядра, с $f = 27$ и 46. Малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) в разбавленном растворе показало, что полимеры с линейной основной цепью ведут себя как обычные звезды с незначительным размером ядра, тогда как два вторых образца были больше похожи на коллоидные частицы с эффектом “ядро–оболочка”. Реологическое поведение расплавов полимера с линейной основной цепью было аналогично поведению обычных малолучевых звезд с умеренной запутанностью. Удлинение разветвляющего центра не оказывало заметного влияния на реологическое поведение. В вязкоупругом отклике двух полимеров первой пары образцов преобладала релаксация лучей, что было подтверждено с помощью моделирования, в то время как большие сшитые ядра в полимерах второй пары значительно повлияли на их реологическое поведение.

ние. По данным SAXS, полимеры в этом случае в расплавах напоминали частицы, проявлявшие эффект “ядро—оболочка”, которые были плотно расположены с незапутанными лучами. Их релаксация аналогична гелеобразным мягким системам, и это поведение указывало на их жидкоподобный порядок и небольшие расстояния между ядрами и было аналогично свойствам взаимопроникающих мягких коллоидов и микрогелей [119].

Анализ релаксационного поведения звездообразных полимеров с $f > 40$ дает право утверждать, что именно двойственная природа таких объектов определяет их реологию. С одной стороны, имеют место ретракционное движение лучей и перепутывание с лучами соседних макромолекул. С другой стороны, наблюдается перемещение ядер как плотных объектов, аналогичных мицеллам [120].

6. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Специфическая структура звездообразных полимеров оказывает влияние и на термические свойства полимеров. Такие параметры, как температуры стеклования (T_g), плавления (T_m), кристаллизации (T_c), разложения (T_d) обычно имеют более низкие значения для звезд в сравнении с линейными полимерами. Также обычно они обладают более низкой степенью кристалличности. В звездообразных полимерах наблюдается градиентное распределение сегментной подвижности и конформации от центра ядра до концов лучей. 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 сегментной подвижности, выражающуюся, например, в более растянутых и плотных цепях рядом с ядром.

Уже на малолучевых полиэтиленоксидных (ПЭО) системах — 3-, 4- и 8-лучевых звездообразных полимерах — было показано, что T_m смещается в область более низких температур с увеличением числа лучей, а именно, $T_m = 55.5, 49.1$ и 40.7°C соответственно, при том, что для линейного аналога ПЭО $T_m = 63.1^\circ\text{C}$. Помимо этого, такие связанные с кристалличностью характеристики, как ширина пика и теплота плавления снижались с увеличением числа лучей так же, как и степень кристалличности [121].

Звездообразные полимеры с числом лучей 16–21 при близких молекулярных массах 71–72 тыс. кДа, обладали T_g и T_m ниже, чем у ли-

нейных аналогов на 4.9 и 46.6°C соответственно. Степень кристалличности звездообразного полимера имела значение 0.25 , что намного ниже таковой у линейного аналога (0.41) в силу того, что в звездообразном полимере глобулярная структура ограничивает упаковку лучей для кристаллизации. Температуры начала и конца разложения отличались и составляли для звездообразного полимера 210 и 287°C , а для линейного аналога 250 и 307°C соответственно [122].

На примере полиэтиленоксидных многолучевых систем было показано, что кристалличность полимера увеличивалась на порядок при изменении числа лучей от 65 до 270 . При этом кристалличность полимера зависела и от длины луча: с ростом длины лучей она несколько увеличивалась. В то же время T_m кристаллов оставалась практически постоянной при изменении этих характеристик макромолекулы [123].

На кривых ДСК, полученных при исследовании многолучевых звездообразных сополимеров, как и в случае линейных блоксополимеров, присутствовали несколько фазовых переходов, характерных для процессов стеклования двух линейных гомополимеров. Это однозначно свидетельствует о том, что и в этом случае в макромолекуле присутствуют микрофазы гомополимеров, что вполне подтверждает проявление в блоке молекулярных мицелл эффекта “ядро—оболочка” [102]. Результаты РСА в малых углах показали наличие структуры с разделенными микрофазами, причем было установлено, что в блоке многолучевые звезды представляют собой плотно упакованные сферы.

Для звездообразных сополимеров типа “*mikto-arm*”, т.е. когда линейные лучи различной природы соединены на общем центре, было обнаружено, что T_m , T_c и степень кристалличности имеют более низкие значения не только по сравнению с линейными аналогами, но и по сравнению с соответствующими гомолучевыми звездами, по-видимому, из-за затруднений при кристаллизации, возникающих в результате взаимного вмешательства двух разных видов лучей в одном и том же звездообразном полимере [124].

7. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В результате совместной работы российских и немецких химиков в конце 90-х годов прошлого века на фоне успешного развития химии дендримеров были синтезированы уникальные соединения — растворимые полилитиевые производные карбосилановых дендримеров нескольких генераций с известным количеством равноценных активных SiLi-групп [78], что являлось несомненным достоинством по сравнению с описанными

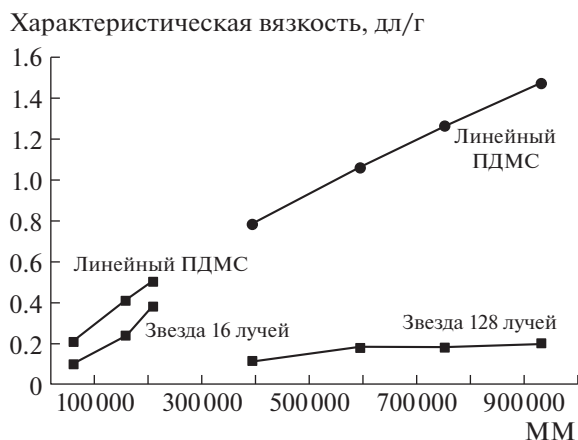


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости звездообразных ПДМС и их линейных аналогов от ММ. Публикуется с разрешения правообладателя из [125]. Copyright © 2010 Известия АН. Сер. Хим.

ранее полифункциональными литийорганическими соединениями в виде устойчивой суспензии микрогелевых частиц [77].

Возможность получения растворимых полифункциональных литийсодержащих дендримеров обеспечивалась созданием новых соединений, содержащих известное количество атомов лития во внутренней сфере дендритной структуры. Такое строение позволило предотвратить агрегацию литиевых атомов, которая во всех предыдущих способах синтеза полилитиевых соединений приводила к потере их растворимости. Синтезированные структуры использовали в качестве инициаторов неравновесной анионной полимеризации. В результате был получен ряд узкодисперсных полидиметилсилоксановых звездообразных полимеров, число лучей которых совпадало с числом функциональных групп в оболочке исходных дендримеров, а длина лучей определялась условиями проведения анионной полимеризации [40]. Позднее к этой теме неоднократно возвращались при появлении новых технических возможностей для получения и исследования свойств таких интересных объектов.

Уже на начальном этапе при изучении модельных звездообразных полидиметилсилоксанов с различным числом лучей установлен переход полимера из состояния клубка при $f = 12$ и 16 в макромолекулы плотной глобулярной структуры при $f = 48$. Этот переход убедительно проиллюстрирован изменением фактора ветвления $g' = [\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ объектов с различным числом лучей [78, 96, 97]. Позднее полученные звездообразные ПДМС с $f = 128$ обладали аномально низкими значениями характеристической вязкости, практически не зависящими от увеличения длины луча и, соответственно, общей молекулярной массы, что типич-

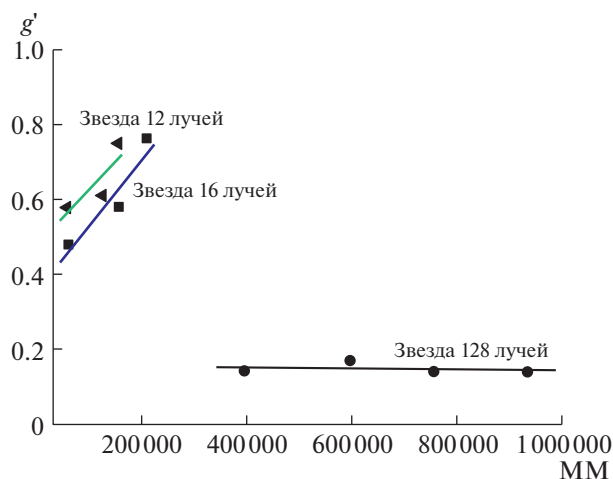


Рис. 8. Зависимость фактора ветвления $g' = [\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ от молекулярной массы звездообразных ПДМС. Публикуется с разрешения правообладателя из [125]. Copyright © 2010 Известия АН. Сер. Хим.

но для твердых частиц, а не полимерных объектов. В случае 16-лучевого ПДМС такой картины нет, вязкость росла с ростом молекулярной массы, как это и происходит с клубкообразными полимерами (рис. 7) [125].

Таким образом, в зависимости от значения коэффициента ветвления $g' = [\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ можно делать вывод о появлении новой плотной глобулярной конформации при увеличении числа лучей звездообразной макромолекулы в растворе (рис. 8).

При переходе к шестой генерации исходных карбосилановых дендримеров 128-лучевые полидиметилсилоксановые звезды приобретали столь уплотненную структуру, что это выражалось в проявлении необычных свойств образцов не только в растворе, но и в блоке. Полученные образцы представляли собой мутные воскоподобные вещества, в отличие от малолучевых звездообразных и гребнеобразных ПДМС – прозрачных вязких жидкостей, внешне не отличимых от линейного ПДМС. Анализ кривых течения при 20°C показал, что вязкость полимеров возрастает с ростом числа лучей при их одинаковой длине. Полимеры, содержащие 8 и 32 луча, являются ньютоновскими жидкостями (вязкость η не зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$), а полимер, содержащий 128 лучей, является псевдопластичной жидкостью (η уменьшается с ростом $\dot{\gamma}$) (рис. 9).

Энергия активации вязкого течения (E_a), которая является физической характеристикой межмолекулярного взаимодействия и весьма чувствительна к наличию разветвлений и функциональных групп в цепях линейных полимеров, для данных образцов была рассчитана согласно уравнению Аррениуса на основе кривых течения звез-

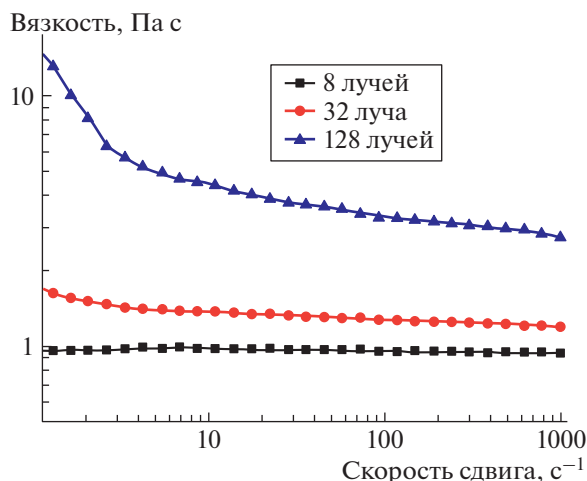


Рис. 9. Кривые течения звездообразных ПДМС с 8, 32 и 128 лучами при 20°C. Публикуется с разрешения правообладателя из [126]. Copyright © 2019 Mendeleev Commun.

дообразных ПДМС при различных температурах. Для всех исследуемых образцов с числом лучей 8, 32 и 128 $E_a = 18.5$ кДж моль⁻¹, что незначительно превышает E_a линейного ПДМС ($E_a = 15$ кДж моль⁻¹) [127]. Такой результат показывает, что в случае звездообразных ПДМС с рассмотренным числом лучей и длиной луча порядка 60 звеньев реология образцов определяется природой лучей и близка к линейному ПДМС, и увеличение числа лучей не влияет на уровень межмолекулярного взаимодействия. В табл. 1 приведены свойства исследованных образцов.

Визуализация полидиметилсилоксанов звездообразного строения с $f = 16$ (рис. 10а) и $f = 128$ (рис. 10б) с помощью метода ПОМ показала, что, если в первом случае мы имеем аморфное строение образца, то во втором очевидно наличие кристалличности [128]. Это является совершенно не-

обычным поведением полидиметилсилоксанов, обнаруженным впервые, в отличие от прочих полидиалкилсилоксанов, которые образуют термотропные мезофазы. Это отличие метил-замещенной силоксановой цепи от прочих определяется более высокой гибкостью и более слабым межмолекулярным взаимодействием таких макромолекул. При этом нужно отметить, что ни молекулярные щетки, ни малолучевые звезды с ПДМС лучами не склонны к образованию мезофазы.

Термомеханическое поведение звездообразных ПДМС, по данным ДСК, в случае $f \leq 16$ практически не отличается от поведения линейного полидиметилсилоксана. Однако сравнение кривых ДСК линейного ПДМС (рис. 11) и звездообразного с $f = 128$ показало, что при совпадении температур стеклования, холодной кристаллизации и плавления, которые есть во всех предыдущих образцах, кривая, полученная для многолучевого звездообразного полимера, обладает дополнительным эндотермическим пиком с $T_{\max} = 63^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 2.1$ Дж г⁻¹). Полученная величина ΔH совпадает со значениями, полученными при плавлении жидкокристаллических полидиалкилсилоксанов, отличных от метильных. То есть эти данные в случае многолучевой ПДМС структуры подтверждают наличие кристаллических мезофазных образований с температурным переходом в области $\sim 60^\circ\text{C}$, что зафиксировано впервые для полимеров диметилсилоксановой природы.

Ряд полидиалкилсилоксанов от дибутил- до дигексил-замещенных образуют двумерно упорядоченную гексагональную фазу, и при этом максимумы первого пика на кривых WAXS, полученных при комнатной температуре, равномерно сдвигаются с ростом длины алкильного заместителя [129]. Результат, полученный для звездообразного ПДМС с $f = 128$, логично входит в этот ряд (рис. 12).

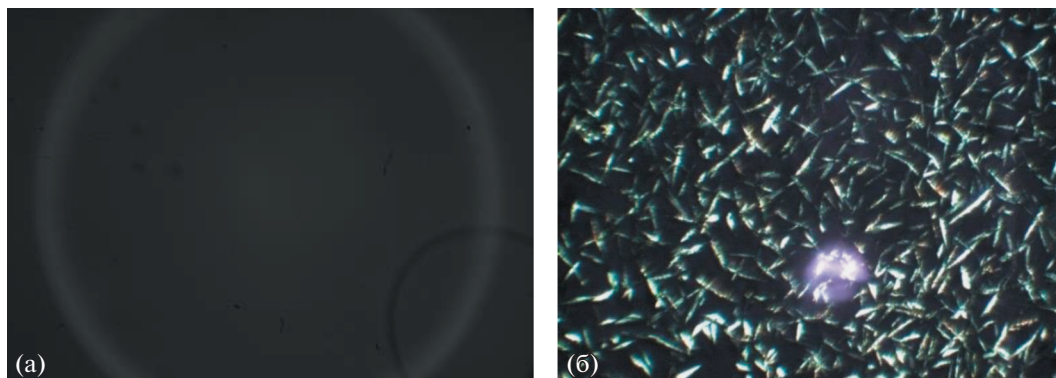


Рис. 10. Фотографии ПОМ образцов многолучевых звездообразных ПДМС на основе производных дендримера 3-й генерации (а) и 6-й генерации (б). Рисунок (б) публикуется с разрешения правообладателя из [129]. Copyright © 2011 Известия АН. Сер. Хим.

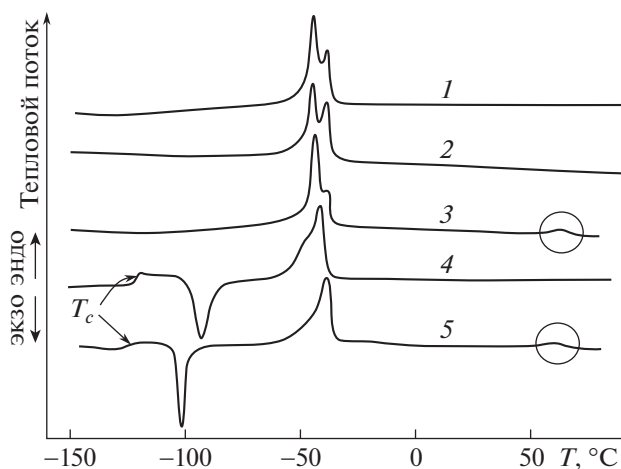


Рис. 11. Кривые ДСК для линейного ПДМС (кривые 1, 4), звездообразных ПДМС с $f \leq 48$ (кривая 2) и $f = 128$ (3, 5), пересаженных из раствора (кривые 1, 2, 3) и после закалки в жидком азоте (кривые 4, 5) при скорости нагревания $10^\circ\text{C мин}^{-1}$. Публикуется с разрешения правообладателя из [129]. Copyright © 2011 Известия АН. Сер. Хим.

В малоугловой области на кривой этого образца имеется рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию $d = 4.15$ нм. С ростом температуры этот рефлекс сначала сдвигается в сторону уменьшения межслоевого расстояния до величины $d = 4.00$ нм при 55°C и далее исчезает. Такое поведение указывает на наличие смектических слоевых структур, образованных плотными ядрами многолучевых макромолекул.

Резкое повышение степени кристалличности при увеличении числа лучей было обнаружено и на образцах звездообразного полиэтиленоксида с дендритным полистирольным ядром [122].

На данный момент малоизученным остается влияние размеров и формы разветвляющего центра на свойства звездообразного полидиметилсилоксана. Гидролитической поликонденсацией ω -дифункциональных диметилсилоксановых макромономеров были получены многолучевые структуры, которые в случае короткой основной цепи представляют собой звездообразные макромолекулы с линейным центром, свернутым в спи-

раль, а в случае длинной – молекулярные щетки (рис. 13) [130].

Вследствие компактного расположения элементов поведение полимакрономеров значительно отличается от линейных аналогов той же природы по молекулярной массе. Характеристическая вязкость таких объектов слабо зависит от увеличения длины основной цепи в рассмотренных пределах, что характерно для макромолекул. Результат, подтверждающий наличие определенной геометрической формы макромолекул и ее влияние на характеристическую вязкость полимакрономеров в растворе, был получен при сравнении объектов с равной общей молекулярной массой и отличающимися размерами основной цепи и боковых лучей (рис. 14).

Из рис. 14 видно, что характеристическая вязкость гребнеобразного полимакромономера ниже, чем у его аналога по ММ звездообразного строения, что свидетельствует об образовании в этом случае более компактной структуры.

Также были получены звездообразные полидиметилсилоксановые структуры с циклическими и полициклическими разветвляющими центрами при одной и той же длине луча [131, 132]. Это позволяло трактовать отличия в свойствах объектов как влияние числа лучей и формы исходного разветвляющего центра, однако, к настоящему времени были получены только малолучевые структуры, от 4 до 12 лучей. Все полученные полимеры представляли собой ньютоновские некристаллизующиеся полидиметилсилоксановые жидкости с плотной упаковкой макромолекулы, проявляющейся в аномально низкой вязкости. Наблюдаемые изменения в свойствах относительно линейных аналогов вполне закономерны. Что же касается влияния циклического центра, то здесь пока нельзя сделать однозначных выводов, потому что число лучей меняется вместе с размером цикла. В данном случае очень интересно влияние не только размера центрального цикла, но и его стереоспецифичность, и возможность получения полисилоксановых звезд с амфифильными центрами [132].

Таблица 1. Свойства звездообразных ПДМС с длинами луча $n \sim 60$

Кол-во лучей	M_n (ГПХ)	ММ ($^1\text{H ЯМР}$)	$\eta_{\text{зв}}^a$, Па с (20°C)	$\eta_{\text{лин.аналог}}^b$, Па с (20°C)	$g' = \eta_{\text{зв}}/\eta_{\text{лин.}}$	$E_{\text{акт}}$, кДж моль $^{-1}$
8	23800	36700	0.96	2.19	4.4×10^{-1}	18.5
32	26400	176200	1.28	270	4.8×10^{-3}	18.5
128	29600	649100	3.30	39810	4.0×10^{-4}	18.5

^a При скорости сдвига 100 с^{-1} ; ^b линейный аналог по молекулярной массе.

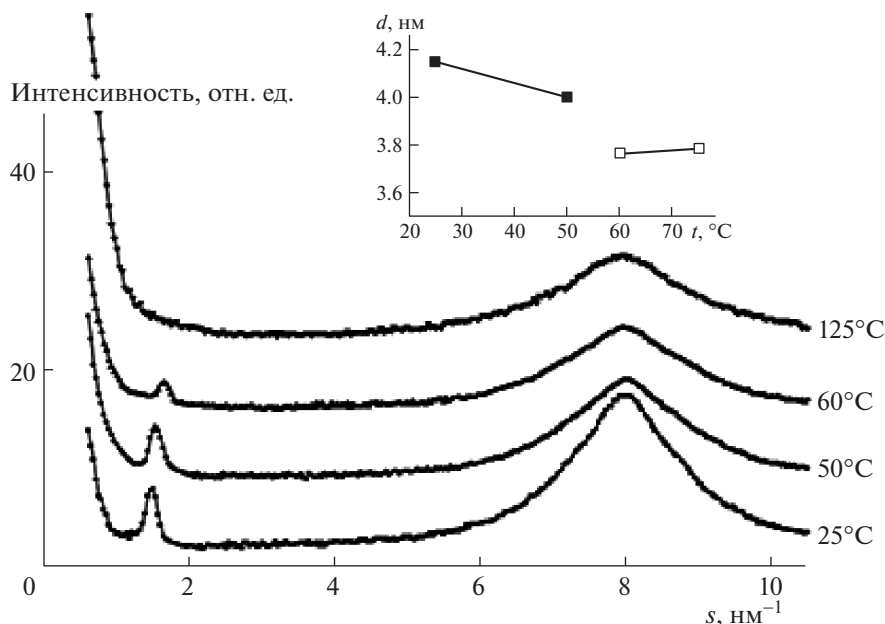


Рис. 12. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы 128-лучевого ПДМС при различных температурах. Зависимость межслоевого расстояния от температуры (на врезке). Публикуется с разрешения правообладателя из [129]. Copyright © 2011 Известия АН. Сер. Хим.

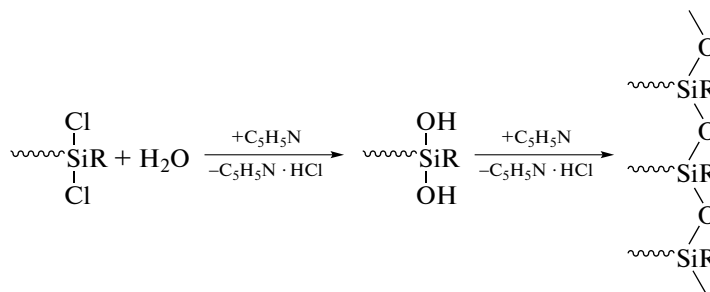


Рис. 13. Схема гидролитической поликонденсации ПДМС макромономеров. Публикуется с разрешения правообладателя из [130]. Copyright © 2004 Высокомол. Соед. Сер. А.

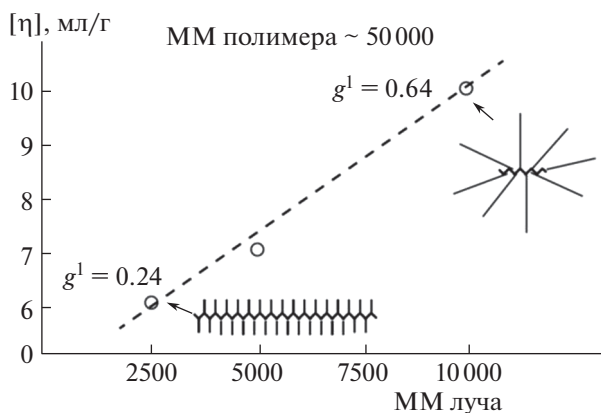


Рис. 14. Изменение характеристической вязкости полимакрономеров с близкой ММ (~95000 г моль⁻¹) и различной длиной боковой цепи. Публикуется с разрешения правообладателя из [130]. Copyright © 2004 Высокомол. Соед. Сер. А.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Классические малолучевые звезды являются разновидностью разветвленных макромолекул с комплексом свойств, присущих разветвленным полимерам, но с пониженной вязкостью относительно линейных аналогов по молекулярной массе, в то время как многолучевые звезды с числом лучей выше ~40 приобретают, благодаря уплотнению макромолекулы, комплекс свойств макромолекулы – частицы с глобулярной структурой, что и служит качественным критерием отнесения их в отдельную группу так называемых макромолекулярных нанообъектов, или макромолекулярных частиц [1]. Именно строение этой полимерной формы определяет уникальность ее характеристик, прежде всего таких, как образование мономолекулярных мицелл и аномально низкая, не зависящая от молекулярной массы, характеристическая вязкость.

В ряде работ такие полимеры определены как мягкие полимерные сферы, обладающие гибридным полимерным и коллоидным характером [112]. В целом дуализм свойств характерен для всех объектов из рассматриваемой группы макромолекул-частиц с преобладанием коллоидного или полимерного поведения. Многолучевые полидиметилсилоксановые звезды также при увеличении числа лучей выше 100 приобретают новый комплекс свойств, вплоть до образования упорядоченных кристаллоподобных структур в блоке, неизвестных ранее для максимально гибких полидиметилсилоксанов. При этом они сохраняют механизм течения, свойственный не коллоидам, а классическим полимерным системам. Весьма показательной характеристикой является $E_{\text{акт}}$ вязкого течения. Эта величина для линейного полидиметилсилоксана составляет 15 кДж моль^{-1} , а для полидиметилсилоксановых звезд, полученных на дендримерах G2, G4 и G6, $E_{\text{акт}} = 18 \text{ кДж моль}^{-1}$ во всех случаях, что ненамного превышает эту величину [126]. То есть, поведение многолучевой звезды даже с числом лучей $f > 100$ остается все же полимерным, а не коллоидным, механизм течения рептационный (макромолекула перемещается в результате перемещения отдельных сегментов), а не коллоидный (когда частица перемещается как единое целое, с совершенно иными энергетическими затратами [2]). При этом аномально низкая вязкость многолучевой звезды, очень слабо зависящая от молекулярной массы, как и в случае дендримеров, однозначно свидетельствует о плотной структуре макромолекулы-частицы.

Выделение полисилоксановых звезд различной архитектуры в отдельный раздел обусловлено не только тем, что они обладают яркой спецификой, свойственной полидиметилсилоксану, и именно в этой области сконцентрированы основные звездообразные системы, которые можно отнести к объектам строго определенной структуры. Главным образом это сделано потому, что полученные результаты в значительной степени ставят под сомнение основной вывод, к которому пришли авторы наиболее представительного цикла работ, о преобладании коллоидных свойств в поведении многолучевых звезд, в то время как наше обобщение свидетельствует о преобладании полимерного поведения. Возможно, эти различия в классификации связаны с тем, что в основу выводов положены результаты по изучению различных свойств исследуемых объектов. Нельзя исключать и влияния химической природы объектов. Несовпадения выводов свидетельствуют о том, что исследования многолучевых звезд следует продолжать с использованием существующих и новых методических подходов, чтобы наши представления об этой уникальной и “романти-

ческой” области полимерной науки были более полными. В данной работе мы обобщили результаты, полученные на “мягких” разветвляющих центрах, к которым относятся карбосилановые дендримеры. И со всей очевидностью встал вопрос о синтезе и исследовании свойств многолучевых звезд с жестким полициклическим центром строго определенной структуры, с числом и химической природой лучей, позволяющим провести объективное сопоставление свойств с характеристиками вышеописанных многолучевых систем. Таким образом, область исследований под общим названием “многолучевые звезды” находится на восходящей линии развития и является весьма перспективным направлением для дальнейшего изучения с учетом уникальности свойств этих объектов и высокого потенциала их практического применения по мере перехода от моделей к простым и доступным объектам этого типа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования молекулярно-массового распределения, регистрация спектров ЯМР, микроскопические, термические исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татарнинова Е.А., Игнатъева Г.М., Мякушев В.Д., Обрезкова М.А., Мешков И.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. // Высокомолекул. Соед. Сер. С. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217–1230.
2. Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I. // INEOS OPEN. 2020. V. 3. № 4. P. 118–132. <https://doi.org/10.32931/io2022r>
3. Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5924–5973. <https://doi.org/10.1021/cr900068q>
4. Drohmann C., Möller M., Gorbatsevich O.B., Muzaфаров А.М. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000. V. 38. № 4. P. 741–751. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000215\)38:4<741::AID-POLA9>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<741::AID-POLA9>3.0.CO;2-V)
5. Gao C., Yan D. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 183–275. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002>
6. Dvornic P.R., Tomalia D.A. // Current Opinion in Colloid and Interface Science 1996. V. 1. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80008-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80008-2)
7. Татарнинова Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В.,

- Музафаров А.М.* // Изв. АН, Сер. хим. 2004. Т. 11. С. 2484–2493.
8. *Muzafarov A.M., Tatarinova E.A., Vasilenko N.V., Ignat'eva G.M.* / Lee V.Ya. (Ed.) *Organosilicon Compounds. Two volume set. Ch. 8.* P. 323–375. Elsevier Science & Technology Books, 2017. eBook ISBN: 9780128019917 Paperback ISBN: 9780128019818.
 9. *Birshtein T.M., Borisov O.V., Zhulina Ye.B., Khokhlov A.R., Yurasova T.A.* // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1987. V. 29. № 6. P. 1293–1300.
[https://doi.org/10.1016/0032-3950\(87\)90374-1](https://doi.org/10.1016/0032-3950(87)90374-1)
 10. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 759–785.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.001>
 11. *Filippov A., Kozlov A., Tarabukina E., Obrezkova M., Muzafarov A.* // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 393–399.
<https://doi.org/10.1002/pi.5067>
 12. *Обрезкова М.А., Василенко Н.Г., Мякушев В.Д., Музафаров А.М.* // *Высокомогл. соед. Сер. Б.* 2009. Т. 51. № 12. С. 2164–2171.
 13. *Жулина Е.Б., Шейко С.С., Борисов О.В.* // *Высокомогл. соед. Сер. А.* 2019. Т. 61. № 6. С. 553–558.
<https://doi.org/10.1134/S230811201906018X>
 14. *Прокачева В.М., Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М.* // *Высокомогл. соед. Сер. А.* 2020. Т. 62. № 1. С. 3–17.
<https://doi.org/10.31857/S2308112020010083>
 15. *Gorbaisevich O.B., Kholodkov D.N., Kurkin T.S., Malakhova Yu.N., Strel'tsov D.R., Buzin A.I., Kazakova V.V., Muzafarov A.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 3. P. 409–417.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1748-1>
 16. *Oh J.K., Drumright R., Siegwart D.J., Matyjaszewski K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 448–477.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002>
 17. *Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A.* // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 72–83.
<https://doi.org/10.1002/pi.5029>
 18. *Казакова В.В., Горбацевич О.Б., Малахова Ю.Н., Бuzин А.И., Музафаров А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 11. С. 2088–2097.
 19. *Roovers J., Toporowski P., Martin J.* // *Macromolecules.* 1989. 22. № 4. 1897–1903.
<https://doi.org/10.1021/ma00194a064>
 20. *Grest G.S., Kremer K., Wittent T.A.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 6. P. 1376–1383.
<https://doi.org/10.1021/ma00172a035>
 21. *Hadjichristidis N., Fetters L.J.* // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 1. P. 191–193.
<https://doi.org/10.1021/ma60073a037>
 22. *Vasil'ev V.G., Kramarenko E.Y., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Kalinina A.A., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // *Polymer.* 2018. V. 146. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.016>
 23. *Uppuluri S., Keinath S.E., Tomalia D.A., Dvornic P.R.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 14. P. 4498–4510.
<https://doi.org/10.1021/ma971199b>
 24. *Dvornic P.R., Uppuluri S.* *Dendrimers and other dendritic polymers* / Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. (Eds.). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK 2002, P. 331–358.
<https://doi.org/10.1002/0470845821.ch14>
 25. *Tatarinova E.A., Voronina N.V., Bystrova A.V., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* // *Macromol. Simposia. Special Issue: Molecular Order and Mobility in Polymer Systems* 2009. V. 278. № 1. P. 14–23.
<https://doi.org/10.1002/masy.200950403>
 26. *Liang H., Cao Z., Wang Z., Sheiko S.S., Dobrynin A.V.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 8. P. 3430–3437.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00364>
 27. *Daniel W.F.M., Xie G., Vatankhah Varnosfaderani M., Burdyńska J., Li Q., Nykypanchuk D., Gang O., Matyjaszewski K., Sheiko S.S.* // *Macromolecules* 2017. V. 50. № 5. P. 2103–2111.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00030>
 28. *Kapnistos M., Vlassopoulos D., Roovers J., Leal L.G.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 7852.
<https://doi.org/10.1021/ma050644x>
 29. *Kapnistos M., Koutalas G., Hadjichristidis N., Roovers J., Lohse D.J., Vlassopoulos D.* // *Rheol. Acta.* 2006. V. 46. № 2. P. 273.
<https://doi.org/10.1007/s00397-006-0106-2>
 30. *Sheiko S.S., Dobrynin A.V.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. P. 7531–7546.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01127>
 31. *Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Demchenko N.V., Laptinskaya T.V., Muzafarov A.M.* // *Nanotech. in Russia.* 2008. V. 3. № 5–6. P. 321–329.
<https://doi.org/10.1134/S1995078008050078>
 32. *Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Laptinskaya T.V., Papkov V.S., Buzin M.I., P'ina M.N., Ozerin A.N., Muzafarov A.M.* // *J. Polym. Sci., Part A.* 2010. V. 48. № 19. P. 4310–4322.
<https://doi.org/10.1002/pola.24219>
 33. *Malkin A.Ya., Polyakova M.Yu., Subbotin A.V., Meshkov I.B., Bystrova A.V., Kulichikin V.G., Muzafarov A.M.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 286. 110852.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.129>
 34. *Flory P.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 2718.
<https://doi.org/10.1021/ja01131a008>
 35. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 7. С. 1596–1612.
 36. *Ren J.M., McKenzie T.G., Fu Q., Wong E.H.H., Xu J., An Z., Shanmugam S., Davis T.P., Boyer C., Qiao G.G.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 12. P. 6743–6836.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00008>
 37. *Андреанов К.А., Павлова С.А., Твердохлебова И.И., Завин Б.Г.* // *Высокомогл. соед. Сер. Б.* 1968. Т. 10. № 1. С. 16–18.
 38. *de Gennes P.G.* // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
<https://doi.org/10.1021/ma60077a009>
 39. *Stiakakis E., Vlassopoulos D., Roovers J.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 17. P. 6645–6649.
<https://doi.org/10.1021/la034223p>
 40. *Heise A., Hedrick J., Trollsås M., Miller R., Frank C.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 1. P. 231.
<https://doi.org/10.1021/MA980924V>
 41. *Chu C.-C., Wang L., Ho T.-I.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V. 26. № 14. P. 1179–1184.
<https://doi.org/10.1002/marc.200500192>

42. Angot S., Murthy K., Taton D., Gnanou Y. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7218–7225. <https://doi.org/10.1021/MA980712Y>
43. Vlassopoulos D., Pakula T., Roovers J. // *Condensed Matter Physics*. 2002. V. 5. № 1(29). P. 105–116. <https://doi.org/10.5488/cmp.5.1.105>
44. Jiang G., Wang L., Chen W. // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 12. P. 3333–3340. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.024>
45. Roovers J., Zhou L.L., Toporowski P.M., van der Zwan M., Iatrou H., Hadjichristidis N. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4324–4331. <https://doi.org/10.1021/ma00068a039>
46. Knischka R., Lutz P.J., Sunder A., Mulhaupt R., Frey H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 2. P. 315–320. <https://doi.org/10.1021/ma991192p>
47. Terashima T., Ouchi M., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 3581–3588. <https://doi.org/10.1021/ma062446r>
48. Comanita B., Noren B., Roovers J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 4. P. 1069–1072. <https://doi.org/10.1021/ma981201e>
49. Marsalkó T.M., Majoros I., Kennedy J.P. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 95. № 1. P. 39–56. <https://doi.org/10.1002/masy.19950950106>
50. Storey R.F., Shoemake K.A. // *J. Polym. Sci., Part A*. 1998. V. 36. P. 471–483. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199802\)36:3<471::AID-POLA11>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199802)36:3<471::AID-POLA11>3.0.CO;2-K)
51. Bi L.-K., Fetters L.J. // *Macromolecules*. 1976. V. 9. № 5. P. 732–742. <https://doi.org/10.1021/ma60053a010>
52. Gao H., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 38. P. 11828–11834. <https://doi.org/10.1021/ja073690g>
53. Junnila S., Houbenov N., Hanski S., Iatrou H., Hirao A., Hadjichristidis N., Ikkala O. // *Macromolecules* 2010. V. 43. № 21. P. 9071–9076. <https://doi.org/10.1021/ma101990e>
54. Li X.J., Qian Y.F., Liu T., Hu X.L., Zhang G.Y., You Y.Z., Liu S.Y. // *Biomaterials*. 2011. V. 32. № 27. P. 6595–6605. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.05.049>
55. Boyce J.R., Shirvanyants D., Sheiko S.S., Ivanov D.A., Qin S., Börner H., Matyjaszewski K. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 14. P. 6005–6011. <https://doi.org/10.1021/la049852t>
56. Chen Y., Shen Z., Pastor-Pe'rez L., Frey H., Stürba S.-E. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 2. P. 227–229. <https://doi.org/10.1021/ma047837p>
57. Slagt M.Q., Stürba S.E., Kautz H., Klein Gebbink R.J., Frey H., van Koten G. // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 7. P. 1525–1532. <https://doi.org/10.1021/om030603u>
58. Xu H., Xu J., Zhu Z., Liu H., Liu S. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 24. P. 8451–8455. <https://doi.org/10.1021/ma061584d>
59. Wang X., Hall J.E., Warren S., Krom J., Magistrelli J.M., Rackaitis M., Bohm G.G.A. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 3. P. 499–508. <https://doi.org/10.1021/ma0613739>
60. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Möller M., Музафаров А.М. // *Высокомолекулярное соединение*, Сер. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449–1455.
61. Worsfold D.J., Zilliox J.G., Rempp P. // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. № 18. P. 3379–3385. <https://doi.org/10.1139/v69-560>
62. Kohler A., Zilliox J.G., Rempp P., Polacek J., Koessler T. // *Eur. Polym. J.* 1972. V. 8. № 4. P. 627–639. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90138-3](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90138-3)
63. Bi L.-K., Fetters L.J. // *Macromolecules*. 1975. V. 8. № 1. P. 90–92. <https://doi.org/10.1021/ma60043a026>
64. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 4. P. 1546–1552. <https://doi.org/10.1021/ma00194a007>
65. Hatada K., Kitayama T., Fujimoto N., Fukuoka T., Nakagawa O., Nishura T. // *J. Macromol. Sci., Part A*. 2002. V. 39. № 8. P. 801–814. <https://doi.org/10.1081/MA-120005801>
66. Marsalkó T.M., Majoros I., Kennedy J.P. // *Polym. Prepr.* 1996. V. 37. № 1. P. 581.
67. Xia J., Zhang X., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 13. P. 4482–4484. <https://doi.org/10.1021/ma9900378>
68. Zhang X., Xia J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2340–2345. <https://doi.org/10.1021/ma991076m>
69. Gao H., Ohno S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 47. P. 15111–15113. <https://doi.org/10.1021/ja066964t>
70. Mai Y., Zhou Y., Yan D. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 21. P. 8679–8686. <https://doi.org/10.1021/ma051377y>
71. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская, Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева Н.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // *Высокомолекулярное соединение*, сер. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
72. Ederle Y., Mathis C. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 9. P. 2546–2555. <https://doi.org/10.1021/ma961671d>
73. Lepoittevin B., Matmour R., Francis R., Taton D., Gnanou Y. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 8. P. 3120–3128. <https://doi.org/10.1021/ma048106s>
74. Eschwey H., Hallensleben M.L., Burchard W. // *Makromol. Chem.* 1973. V. 173. P. 235–239. <https://doi.org/10.1002/macp.1973.021730117>
75. Burchard W., Eschwey H. // *Polymer*. 1975. V. 16. № 3. P. 180–184. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90050-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90050-6)
76. Rempp P., Lutz P. // *Polym. Prepr. (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*. 1988. V. 29. № 2. P. 15–16. ISSN:0032-3934
77. Puskas J.E., Wilds C.J. // *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* 1998. V. 36. № 1. P. 85–92. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19980115\)36:1%3C85::aid-pola12%3E3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19980115)36:1%3C85::aid-pola12%3E3.0.co;2-9)
78. Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Eßwein B., Striegel B., Möller M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 5. P. 889–895.

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980501\)199:5<889::AID-МАСР889>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980501)199:5<889::AID-МАСР889>3.0.CO;2-T)
79. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Зеонник В.Н.* // Высокомолек. соед., Сер. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 213–220.
 80. *Gatard S., Nlate S., Cloutet E., Bravic G., Blais J.-C., Astruc D.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. № 4. P. 452–456.
<https://doi.org/10.1002/anie.200390137>
 81. *Zhao Y., Shuai X., Chen C., Xi F.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 24. P. 8854–8862.
<https://doi.org/10.1021/ma048303r>
 82. *Chen X., Smid J.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 9. P. 2207–2213.
<https://doi.org/10.1021/la950963p>
 83. *Yen D.R., Merrill E.W.* // *Polym. Prepr. (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* 1997. V. 38. № 1. P. 531–532. ISSN:0032-3934
 84. *Schappacher M., Billaud C., Paulo C., Deffieux A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. № 10. P. 2377–2386.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19991001\)200:10%3C2377::AID-МАСР2377%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19991001)200:10%3C2377::AID-МАСР2377%3E3.0.CO;2-B)
 85. *Allgaier J., Martin K., Räder H.J., Müllen K.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 10. P. 3190–3194.
<https://doi.org/10.1021/ma981557q>
 86. *Tsitsilianis C., Papanagopoulos D., Lutz P.* // *Polymer.* 1995. V. 36. № 19. P. 3745–3752.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93779-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93779-1)
 87. *Du J., Chen Y.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 10. P. 3588–3594.
<https://doi.org/10.1021/ma035457i>
 88. *Gao H., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 21. P. 7216–7223.
<https://doi.org/10.1021/ma061702x>
 89. *Baumgaertel A., Altuntaş E., Schubert U.S.* // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1240. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.038>
 90. *Burdyńska J., Li Y., Aggarwal A.V., Höger S., Sheiko S.S., Matyjaszewski K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 36. P. 12762–12770.
<https://doi.org/10.1021/ja506780y>
 91. *Liu J., Burts A.O., Li Y.J., Zhukhovitskiy A.V., Ottaviani M.F., Turro N.J., Johnson J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 39. P. 16337–16344.
<https://doi.org/10.1021/ja3067176>
 92. *Fu Q., Ren J.M., Tan S., Xu J., Qiao G.G.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 24. P. 2109–2114.
<https://doi.org/10.1002/marc.201200489>
 93. *Hadjichristidis N., Guyot A., Fetters L.J.* // *Macromolecules.* 1978. V. 11. № 4. P. 668–672.
<https://doi.org/10.1021/ma60064a010>
 94. *Roovers J., Hadjichristidis N., Fetters L.J.* // *Macromolecules.* 1983. V. 16. № 2. P. 214–220.
<https://doi.org/10.1021/ma00236a012>
 95. *Roovers J., Toporovski P.M.* // *Polym. Prepr.* 1988. V. 29. № 2. P. 13–14.
 96. *Василенко Н.Г., Игнатъева Г.М., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Мёллер М., Музафаров А.М.* // *ДАН.* 2001. Т. 377. № 3. С. 348–352.
 97. *Watzlawek M., Löven H., Likos C.N.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. № 37. P. 8189–8205.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/37/007>
 98. *Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 5. P. 1534–1538.
<https://doi.org/10.1021/ma00031a027>
 99. *Kharchenko S.B., Kannan R.M., Cernohous J.J., Venkataramani S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 2. P. 399–406.
<https://doi.org/10.1021/ma0256486>
 100. *Witten T.A., Pincus P.A., Cates M.E.* // *Europhys. Lett.* 1986. V. 2. № 2. P. 137–140.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/2/2/011>
 101. *Kreutzer G., Ternat C., Nguyen T.Q., Plummer C.J.G., Månson J.-A.E., Castelletto V., Hamley I.W., Sun F., Sheiko S.S., Herrmann A., Ouali L., Sommer H., Fieber W., Velazco M.I., Klok H.-A.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 4507–4516.
<https://doi.org/10.1021/ma060548b>
 102. *Pang X., Zhao L., Feng C., Lin Z.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 18. P. 7176–7183.
<https://doi.org/10.1021/ma201564t>
 103. *Поляков Д.К., Игнатъева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Шейко С.С., Мёллер М., Музафаров А.М.* // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* 1998. Т. 40. № 9. С. 1421–1429.
 104. *Авербух М.З., Никанорова Н.И., Розиноер Я.М., Луциков Н.И., Шаталов В.П., Гурари М.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38. № 3. С. 419–424.
 105. *Beyer F.L., Gido S.P., Poulos Y., Avgeropoulos A., Hadjichristidis N.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 8. P. 2373–2376.
<https://doi.org/10.1021/MA961855S>
 106. *Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H.* // *J. Polym. Sci. Part B.* 1969. V. 7. № 8. P. 1283–1301.
<https://doi.org/10.1002/pol.1969.160070801>
 107. *Daoud M., Cotton J.P.* // *J. Phys. France.* 1982. V. 43. № 3. P. 531–538.
<https://doi.org/10.1051/jphys:01982004303053100>
 108. *Grest G.S., Kremer K., Wittent T.A.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 6. P. 1376–1383.
<https://doi.org/10.1021/ma00172a035>
 109. *Roovers J.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 19. P. 5359–5364.
<https://doi.org/10.1021/ma00097a015>
 110. *Новожиллов О.В.* Многолучевые звездообразные полидиметилсилоксаны на основе карбосилановых дендримеров / Дис. канд. хим. наук. Москва, 2011. 136 с. Доступно по https://old.ispm.ru/Avtoreferat_Novogilov.pdf. Ссылка активна на 28 декабря 2020.
 111. *Vlassopoulos D., Fytas G., Pakula T., Roovers J.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. № 41. P. R855–R876.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/41/202>
 112. *Pakula T., Vlassopoulos D., Fytas G., Roovers J.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 25. P. 8931–8940.
<https://doi.org/10.1021/ma981043r>

113. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5702–5716. <https://doi.org/10.1021/ma9716746>
114. Miros A., Vlassopoulos D., Likhtman A.E., Roovers J. // *J. Rheol.* 2003. V. 47. № 1. P. 163–176. <https://doi.org/10.1122/1.1529172>
115. Vlassopoulos D., Pakula T., Roovers J. // *Condens. Matter Phys.* 2002. V. 5. № 29. P. 105–116. <https://doi.org/10.5488/CMP.5.1.105>
116. Loppinet B., Stiakakis E., Vlassopoulos D., Fytas G., Roovers J. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 23. P. 8216–8223. <https://doi.org/10.1021/ma0107881>
117. Juliani, Archer L.A. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 27. P. 10048–10053. <https://doi.org/10.1021/ma0208436>
118. Ishizu K., Sunahara K., Ichimura A., Asai S.-I. // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1998. V. 37. № 4. P. 527–538. <https://doi.org/10.1080/03602559808001378>
119. Snijkers F., Cho H.Y., Nese A., Matyjaszewski K., Pyckhout-Hintzen W., Vlassopoulos D. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 15. P. 5347–5356. <https://doi.org/10.1021/ma5008336>
120. Goh T.K., Coventry K.D., Blencowe A., Qiao G.G. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 23. P. 5095–5104. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.030>
121. Choi Y.K., Bae Y.H., Kim S.W. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 25. P. 8766–8774. <https://doi.org/10.1021/MA981069I>
122. Zhao Y.-L., Cai Q., Jiang J., Shuai X.-T., Bei J.-Z., Chen C.-F., Xi F. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 22. P. 5819–5825. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00529-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00529-3)
123. Njikang G.N., Cao L., Gauthier M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. V. 209. № 9. P. 907–918. <https://doi.org/10.1002/macp.200700619>
124. Yuan W., Liu X., Zou H., Li J., Yuan H., Ren J. // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. № 14. P. 1580–1589. <https://doi.org/10.1002/macp.201300201>
125. Новожиллов О.В., Павличенко И.В., Демченко Н.В., Бузин А.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. // *Известия АН. Сер. Хим.* 2010. Т. 59. № 10. С. 1859–1867.
126. Tikhonov P.A., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Vasil'ev V.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 6. P. 625–627. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.11.006>
127. Соболевский М.В., ред. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
128. Василенко Н.Г., Черникова Е.Ф., Мякушев В.Д., Моеллер М., Музафаров А.М. // *ДАН.* 2003. Т. 388. № 4. С. 629–633.
129. Новожиллов О.В., Василенко Н.Г., Бузин М.И., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. // *Известия АН. Сер. Хим.* 2011. № 5. С. 994–996.
130. Бузин А.И., Василенко Н.Г., Черникова Е.А., Моуран А., Моеллер М., Музафаров А.М. // *Высокомолекуляр. Соед. Сер. А.* 2004. Т. 46. № 9. С. 1461–1470.
131. Высочинская Ю.С., Городов В.В., Анисимов А.А., Болдырев К.Л., Бузин М.И., Наумкин А.В., Маслаков К.И., Перегудов А.С., Шеволихина О.И., Музафаров А.М. // *Известия АН. Сер. хим.* 2017. Т. 66. № 6. С. 1094–1098.
132. Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Y.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 11. P. 1233–1246. <https://doi.org/10.1002/pola.29380>

MULTIARM STAR POLYMERS. FUNDAMENTAL ASPECTS. A REVIEW

P. A. Tikhonov^a, N. G. Vasilenko^a, and Academician of the RAS A. M. Muzafarov^{a,b,#}

^a *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation*

^b *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: aziz@ispm.ru*

The review is devoted to the analysis of the currently available data in the field of the molecular organization of multiarm stars – macromolecules-particles, which are characterized by the dualism of macromolecular and colloidal properties. Until now, the question of the predominance of polymeric or colloidal behavior for such objects remains open. The distinctive properties of multiarm stars – very low intrinsic viscosity and the formation of monomolecular micelles – are determined by the peculiarities of their molecular organization. The appearance of dendrimers as the initial branching centers made it possible to create a representative number of objects, the presence of which made it possible to study the dependence of properties on the parameters of the structure for this group of objects at a new qualitative level. The results obtained are important for studying the factors that determine the “anomalous” behavior of macromolecules-particles, such as dendrimers, nanogels, dense molecular brushes, and provide an important experimental basis for theoretical understanding of the behavior of these objects depending on their structure.

Keywords: multiarm star-shaped polymers, dendrimers, hyperbranched polymers, polymer nanogels, molecular brushes, polydimethylsiloxanes, anionic polymerization, polyfunctional initiators, polymer flow