Проект направлен на изучение механизмов межмолекулярных взаимодействий дендримеров высоких генераций в расплавах и растворах на основе комплексного подхода, включающего экспериментальные и теоретические исследования.

В ходе экспериментальных исследований особенностей реологического поведения расплавов полибутилкарбосилановых дендримеров с четырехфункциональным ядром и трехфункциональными атомами ветвления (4-3) шестой (G6), седьмой (G7) и восьмой (G8) генераций показано, что при низких частотах сдвигового воздействия дендример G6 демонстрирует поведение, характерное для жидкостей, а при частотах выше 0.3 рад/с материал ведет себя как твердое тело; эластомерный отклик дендримеров G7 и G8 реализуется во всем диапазоне частот. При увеличении температуры наблюдается рост как действительной, так и мнимой компоненты динамического модуля сдвига для G7 и G8. Экспериментальные исследования реологического поведения расплавов гибридных карбосилановых дендримеров с силоксановой оболочкой (генерации G4, G6 и G7) подтвердили универсальный характер перехода жидкость-твердое тело при увеличении номера генерации, который был обнаружен ранее для полибутилкарбосилановых дендримеров. В случае гибридных дендримеров резкий рост вязкости наблюдается при переходе от G4 к G6. Показано, что расплавы дендримеров G4 являются ньютоновскими жидкостями, а G6 и G7 демонстрируют поведение, характерное для твердых тел. Замена бутильных групп на силоксановые сегменты не привела к качественному изменению реологического поведения расплавов, в основе которого лежит специфическое древовидное строение дендримерных макромолекул. Были созданы полноатомные модели гибридных карбосилан-силоксановых дендримеров, проведено компьютерное моделирование одиночных дендримеров 4-ой, 6-ой и 7-ой генераций. Хорошее согласие между данными моделирования и малоуглового рентгеновского рассеяния подтвердило правильность разработанных моделей.

Проведено компьютерное моделирование расплавов полибутилкарбосилановых дендримеров методом молекулярной динамики в широком диапазоне генераций и температур. Изучено поведение расплавов с различными начальными укладками макромолекул в ячейках моделирования: объемноцентрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотной (ГП). Показано, что расплавы дендримеров четвертой и пятой генераций теряют начальную укладку в процессе уравновешивания. Расплавы шестой и седьмой генераций дендримеров сохраняют начальную упаковку в случае ОЦК, и пытаются перейти в нее в случае ГЦК и ГП, однако в итоговых укладках присутствуют дефекты. Равновесная плотность для всех реализаций оказалась одинаковой для различных начальных упаковок. С помощью пробных частиц различного размера были построены распределения кластеров свободного объема в расплавах и показано, что большие кластеры локализованы в основном в пространстве между дендримерами, причем в большей степени это проявляется для больших генераций и при невысоких (300-350 К) температурах.

Методом молекулярной динамики изучены структура и внутримолекулярная динамика расплавов двух типов силоксановых дендримеров с разной длиной спейсера. Получены зависимости плотности и коэффициентов теплового расширения расплавов от температуры, номера генерации и типа дендримеров. Проведен сравнительный анализ формы и размера молекул дендримера в расплаве, радиальных профилей плотности и внутримолекулярной динамики. Детально изучено взаимодействие и взаимопроникновение молекул дендримеров в расплаве. Показано, что атомы кремния первых структурных слоев дендримеров высоких генераций локализованы в хорошо различимых и практически не перекрывающихся сферических слоях. Установлено, что в расплавах силоксановых дендримеров отношение внутренней сферы молекул, недосягаемой для межмолекулярных контактов, к внешней области растет с увеличением номера генерации.

Для более полного понимания поведения дендримеров в условиях внешних ограничений, обусловленных наличием соседних молекул в расплаве, и роли внутренней сферы и периферии дендримерных макромолекул, методом компьютерного моделирования исследовано конформационное поведение кремнийсодержащих дендримеров в растворах при различных внешних воздействиях в зависимости от генерации. В частности, в рамках полноатомного моделирования изучены механизмы адсорбции дендримеров G4-G7 четырех гомологических рядов: двух типов карбосилановых дендримеров с трех- и четырех-функциональным ядром и двух типов силоксановых дендримеров с различной длиной спейсеров. Показано, что карбосилановые дендримеры выше G4, в основном, взаимодействуют с поверхностью внешними слоями, сохраняя конформации внутренних слоев неизменными, в то время как силоксановые дендримеры по 6-ю генерацию включительно адсорбируются преимущественно внутренней областью, распластываясь по поверхности. Силоксановые дендримеры с коротким спейсером, содержащим только один атом кислорода, обладают плотной молекулярной структурой и слабо меняют свои размеры в области изученных энергий адсорбции. Поведение дендримеров G7 практически не зависит от природы и строения дендримера, ключевую роль при их адсорбции играет плотная молекулярная структура.

При изучении одноосного сжатия одиночных молекул полибутилкарбосилановых дендримеров 4-3 и 4-4 разных генераций при температуре 350 К между двумя параллельными плоскостями было обнаружено различие в поведении дендримеров малых и больших генераций. Установлено, что напряжение валентных углов и химических связей при сжатии дендримера концентрируется в структурном центре дендримера, малые генерации меняют форму за счет деформации внешних структурных слоев, а большие деформируются как целое. Проведено моделирование полибутилкарбосилановых дендримеров разных генераций в плоских щелях фиксированного размера. Показано, что структурные напряжения, обусловленные деформацией химических связей и валентных углов, возрастают при переходе от пятой к шестой генерации, что совпадает с локализацией «скачка» вязкости, наблюдаемого в расплавах карбосилановых дендримеров.

Полученные результаты опубликованы в трех статьях в высокорейтинговых журналах первого квартиля, защищена кандидатская диссертация.