

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕНДРОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК

И.В. Михайлов^a, А.А. Даринский^{a,b}, Ф.А.М. Леермакерс^c

^a Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация

^b Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^c Университет г. Вагенингена, Вагенинген, 6703 ЕК, Нидерланды

Адрес для переписки: georg_om@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 13.11.17, принята к печати 15.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-50-57

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Михайлов И.В., Даринский А.А., Леермакерс Ф.А.М. Влияние ионизации функциональных групп на конформационные свойства дендронных молекулярных щеток // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 50–57. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-50-57

Аннотация

Численным методом самосогласованного поля Схойтенса–Флира исследованы конформационные свойства дендронных молекулярных щеток с ионизированными концевыми группами в условиях разбавленного раствора. Сопоставлялись дендронные щетки с одинаковой молекулярной массой и плотностью прививки дендронов и различающиеся числом поколений. В условиях хорошего (атермического) растворителя варьировалась ионная сила раствора. Было показано, что при уменьшении ионной силы раствора поперечные размеры щеток возрастают за счет растяжения привитых дендронов. Наведенная персистентная длина, характеризующая вклад привитых ветвей в упругость щетки на изгиб, ведет себя по-разному при больших и малых ионных силах. При большой концентрации соли щетки с более разветвленными дендронами проявляют меньшую упругость на изгиб, так же как их нейтральные аналоги. При малых ионных силах наведенная персистентная длина увеличивается на порядок и слабо зависит от архитектуры боковых ветвей.

Ключевые слова

молекулярные щетки, дендроны, полиэлектролиты, ионная сила, персистентная длина

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00775а, программы 3-ОХНМ и гранта Правительства Российской Федерации 074-U01.

FUNCTIONAL GROUPS IONIZATION EFFECT ON CONFORMATIONAL PROPERTIES OF DENDRITIC MOLECULAR BRUSHES

I.V. Mikhailov^a, A.A. Darinskii^{a,b}, F.A.M. Leermakers^c

^a Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation

^b ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^c Wageningen University, Wageningen, 6700EK, Netherlands

Corresponding author: georg_om@mail.ru

Article info

Received 13.11.17, accepted 15.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-50-57

Article in Russian

For citation: Mikhailov I.V., Darinskii A.A., Leermakers F.A.M. Functional groups ionization effect on conformational properties of dendritic molecular brushes. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 50–57 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-50-57

Abstract

Conformational properties of dendronized molecular brushes with ionized terminal groups in the dilute solution were studied by the Scheutjens–Fleer numerical self-consistent field method. Brushes with the same molecular mass and grafting density of dendrons but different generation number were compared. The ionic strength was varied within the conditions of the good (athermal) solvent. It was shown that the brush thickness increases with the ionic strength decrease as a result of the deformation of grafted dendrons. The induced persistence length, which characterizes the contribution of the grafted branches into the bending elasticity of the brush, behaves differently at large and small ionic strengths. At high salt concentration the

brushes with more branched dendrons show smaller bending elasticity similar to their neutral analogs. At low ionic strengths the induced persistence length increases by an order and depends very weakly on the dendron architecture.

Keywords

molecular brushes, dendrons, polyelectrolytes, ionic strength, persistent length

Acknowledgements

The work was supported by the RFBR grant 16-03-00775a, the 3-OCSM program and the Russian Government grant 074-U01.

Введение

Молекулярные щетки образуются путем плотной прививки боковых ветвей к основной цепи [1]. Боковые ветви могут быть как линейными, так и разветвленными, а также содержать как нейтральные, так и ионогенные функциональные группы. Молекулярные щетки с незаряженными линейными цепями достаточно хорошо изучены как экспериментально [2], так и теоретически [3–8]. В то же время многие вопросы, касающиеся структуры и свойств щеток с разветвленными боковыми ветвями, остаются не до конца решенными. Одним из преимуществ щеток с разветвленными и, в частности, дендронными ветвями, является наличие большого числа концевых групп. Эти концевые группы могут быть способны к ионизации, что, как правило, приводит к улучшению растворимости щеток в водных растворах. Это позволяет, в частности, использовать такие щетки в биомедицинских приложениях [2]. Перспективным направлением является также использование дендронных и полиэлектролитных макромолекул в качестве наноконтейнеров для доставки лекарственных средств в клетки организма, в связи с чем конформационные свойства таких полимеров активно изучаются в настоящее время [9–12]. В данной работе будут рассмотрены конформационные свойства дендронных щеток с ионизированными концевыми группами и сопоставлены со свойствами нейтральных щеток того же строения.

Модель и метод

Для описания конформационных свойств полиэлектролитных дендронных щеток в условиях разбавленного водного солевого раствора использовалась огрубленная модель, в которой к основной цепи через равные промежутки h привиты боковые разветвленные цепи – дендроны. Поскольку нас интересует эффект разветвленности, различия в химическом строении основной цепи и дендронов не учитывались. Рассматривались дендроны с функциональностью ветвления, равной двум, с различным числом поколений $g = 0, 1, 2, 3$ ($g = 0$ соответствует линейной цепи, см. рис. 1).

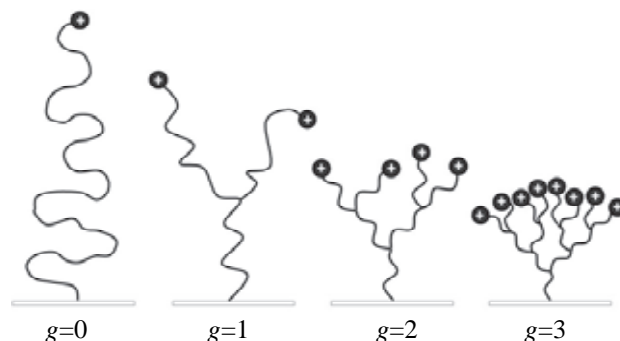


Рис. 1. Схематические иллюстрации привитых дендронов с различным числом поколений

Каждый спейсер в дендронах состоял из n мономерных звеньев и представлял собой гибкую свободно-сочлененную цепь с длиной статистического сегмента a . Все мономерные звенья, входящие в состав дендронов, полагались одинаковыми и занимающими единичный объем a^3 . Общее число мономерных звеньев в привитых дендронах $N=105$, а также их плотность прививки $\sigma = a/h=1,0$ задавались одинаковыми для всех типов боковых ветвей. Таким образом, длины спейсеров в дендронах подбирались в соответствии с числом поколений:

$$n = \frac{N}{2^{g+1}-1}.$$

С ростом числа поколений g увеличивается число концевых групп: $n_{end} = 2^g$. Степень диссоциации концевых групп в реальных макромолекулах зависит от константы диссоциации конкретного химического соединения и pH раствора. В данной работе все концевые группы полагались диссоциированными нацело, т.е. несущими элементарный положительный заряд $q = +|e|$. Для установления влияния ионной силы раствора I на конформационные свойства щеток в раствор помещались однозарядные анионы и катионы соли, имеющие отрицательный $q = -|e|$ и положительный $q = +|e|$ заряды соответственно. В разбавленном растворе молекулярных щеток концентрация зарядов на полимере пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией соли в растворе. По этой причине ионную силу раствора I можно считать равной концентрации соли $c = c_{ан} + c_{кат}$.

$$I = \frac{1}{2e^2} (c_{\text{ан}} q_{\text{ан}}^2 + c_{\text{кат}} q_{\text{кат}}^2) = c_{\text{кат}} = c.$$

Концентрация катионов $c_{\text{кат}}$, определяющая ионную силу раствора $I = c_{\text{кат}}$, варьировалась от 10^{-5} до 1 М. Концентрация анионов подбиралась автоматически с соблюдением условия электронейтральности системы. Моделирование проводилось при фиксированных значениях температуры $T = 298,15$ К и диэлектрической проницаемостью среды $\epsilon_r = 80$, что соответствует длине Бьеррума:

$$\lambda_B = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \approx 0,7 \text{ нм},$$

где k_B – константа Больцмана, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

В качестве инструмента исследования использовался двухградиентный численный метод самосогласованного поля Схойтенса–Флира [13]. В рамках данного метода рассмотрение ансамбля привитых дендронов заменяется рассмотрением одного дендрона со среднестатистическим распределением плотности мономерных звеньев. Взаимодействие этого дендрона с окружающими дендронами и молекулами растворителя учитывается не явно, а посредством эффективного внешнего поля, которое создает сам дендрон и его окружение. Для незаряженных щеток внешнее поле задается посредством эффективного молекулярного потенциала u , который в каждой точке пространства определяется объемной долей ϕ полимера. Качество растворителя определяется параметром Флори–Хаггинса χ , который для растворимых полимеров может меняться в пределах от $\chi = 0$ до $\chi = 1/2$, что соответствует переходу от хорошего (атермического) растворителя к тетра-растворителю. В данной работе мы ограничились случаем атермического растворителя, однако применяемый подход может быть использован и для растворителей другого качества. Для ионизированных щеток к молекулярному потенциалу добавляется электростатический потенциал, который задается распределением зарядов в системе.

В методе Схойтенса–Флира используется кубическая решетка, где в каждой ячейке объема a^3 может находиться либо мономерное звено дендрона (заряженное или незаряженное), либо частицы растворителя, противоионы и ионы соли. Объем одной ячейки полагался равным объему одной молекулы воды $v_{\text{H}_2\text{O}}$, так что $a = (v_{\text{H}_2\text{O}})^{1/3} \approx 0,31$ нм. Блуждание привитых дендронов в трехмерном пространстве преобразовывалось к блужданию по двум взаимно перпендикулярным направлениям r и z (рис. 2) в плоскости сечения молекулярной щетки. Были рассмотрены различные конфигурации основной цепи – прямая и изогнутая с радиусом кривизны R в направлении оси r .

Размер области блуждания для компонентов системы (ячейки моделирования) по r и z выбирается из следующих условий:

1. привитые дендроны цепи не должны достигать крайних слоев области ($r_{\text{max}} > aN/(g+1)$, $z_{\text{max}} > aN/(g+1)$);
2. ее размер должен существенно превышать радиус Дебая (эффективный радиус экранирования электрических зарядов), который растет с уменьшением ионной силы по закону

$$r_D = 1/\sqrt{8\pi N_A \lambda_B I a^2},$$

где N_A – число Авогадро. При уменьшении ионной силы от $I = 1$ М до $I = 10^{-5}$ М радиус Дебая увеличивается от $r_D = a$ до $r_D = 314a$. Граничным условием является постоянство заданной ионной силы в последних слоях решетки. Последний слой на границе ячейки моделирования взаимодействует с точно таким же фантомным слоем, т.е. рассматриваемая система встречается со своим зеркальным отражением.

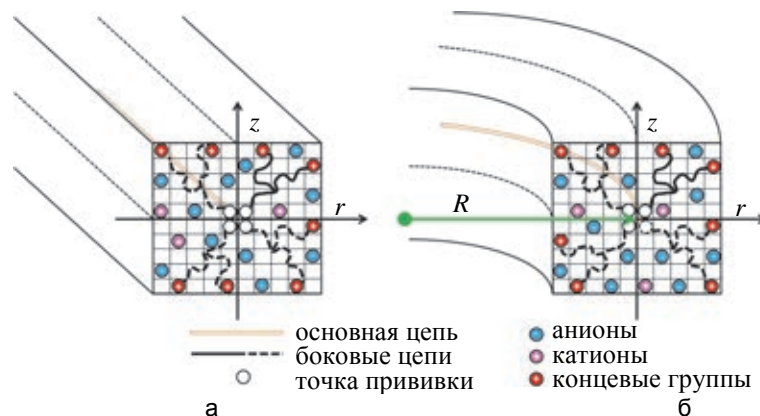


Рис. 2. Двумерная область блуждания (r, z) привитых цепей, которая является сечением молекулярной щетки в прямой (а) и изогнутой с радиусом кривизны R (б) конфигурациях основной цепи

Статистические веса конформаций дендронов определяются с помощью так называемого формализма матриц-пропагаторов блуждания [13], что дает значительный выигрыш в скорости вычисления конформационной энергии больших полимерных систем по сравнению со стохастическими и молекулярно-динамическими методами моделирования. В ходе итерационной процедуры численным методом решаются уравнения Эдвардса [14] и Пуассона–Больцмана [15], и путем минимизации свободной энергии

системы находятся равновесные распределения объемной доли полимера $\phi(r,z)$ и заряда $q(r,z)$ по слоям решетки, самосогласованные с распределениями эффективного молекулярного потенциала и потенциала электростатических взаимодействий при условии несжимаемости и электронейтральности системы.

Найденные в ходе самосогласованного численного решения распределения объемной доли полимера $\phi(r,z)$ и распределения суммарного заряда $q(r,z)$ в системе затем использовались для вычисления остальных характеристик молекулярных щеток.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 показаны распределения числа концевых заряженных звеньев $n_{end}(r)$ относительно основной цепи молекулярных щеток, когда основная цепь имеет прямую конфигурацию. В силу цилиндрической симметрии распределение концевых групп является функцией одной переменной r – расстояния от основной цепи.

Взаимодействия между привитыми ветвями приводят к растяжению привитых цепей в направлении, перпендикулярном основной цепи. Количественной характеристикой этого растяжения может служить первый момент распределения, т.е.

$$H_t = \sum_r n_{end}(r)r / \sum_r n_{end}(r).$$

Эта величина может также рассматриваться как эффективная толщина щетки. Другой характеристикой распределения $n_{end}(r)$ является средняя плотность концевых звеньев:

$$\langle c_{end} \rangle = \sum_r \frac{n_{end}^2}{V(r)} / \sum_r n_{end}(r),$$

где $V(r)$ – объем r -го слоя. Эти характеристики для незаряженных щеток приведены в таблице.

При условии постоянной степени полимеризации и плотности прививки средняя концентрация растет, а значение эффективной толщины уменьшается с ростом числа поколений в привитых дендронах.

	$g=0$	$g=1$	$g=2$	$g=3$
$\langle c_{end,0} \rangle, M$	0,031	0,081	0,229	0,693
$H_{t,0}/a$	17,0	14,1	11,6	9,5

Таблица. Средняя концентрация и первый момент распределения концевых групп в неионизированных молекулярных щетках

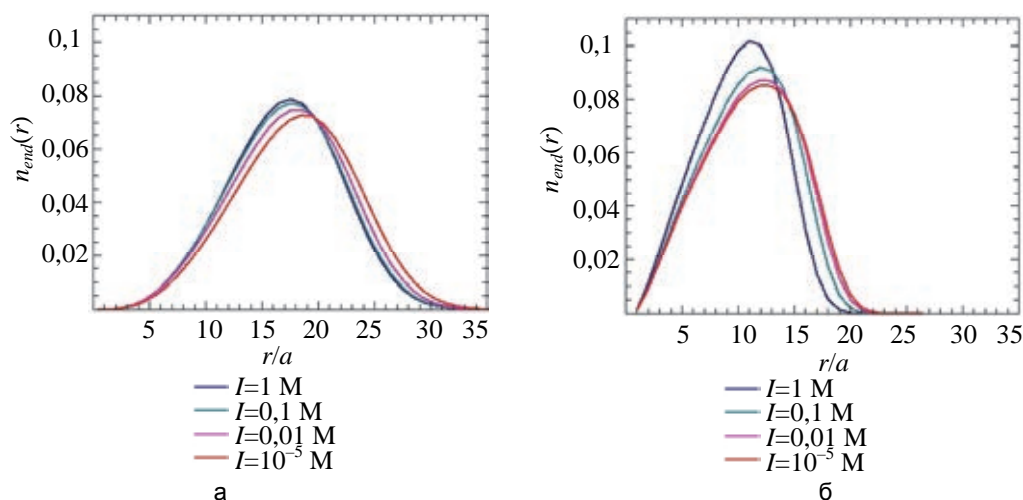


Рис. 3. Распределение числа концевых заряженных звеньев в молекулярных щетках, образованных (а) линейными ($g=0$) и (б) дендронными ($g=3$) боковыми цепями при различных значениях ионной силы I раствора. Все распределения имеют одинаковую единичную нормировку

Ионизация концевых групп приводит к некоторому растяжению привитых цепей. Количественной характеристикой этого растяжения является отношение первого момента распределения концевых групп при заданной ионной силе к аналогичному первому моменту распределения для незаряженных молекулярных щеток $H_t/H_{t,0}$ (рис. 4, а), при этом соответствующим образом уменьшается средняя концентрация заряженных групп в щетке (рис. 4, б). Максимальное растяжение дендронов (и, соответственно, минимальная концентрация) достигается при минимальной ионной силе. Причем это дополнительное растяжение принимает тем большие значения, чем больше степень разветвленности (число поколений) привитых дендронов.

Как известно [6, 7], для заряженных полимерных щеток в разбавленных растворах можно выделить три основных режима: режим Пинкуса, осмотический и солевой режимы. Первые два режима наблюдаются при малой концентрации соли (малой ионной силе), последний – при относительно больших

концентрациях соли. Так называемый режим Пинкуса наблюдается, когда концентрация соли мала, противоионы не компенсируют заряд на полимере и находятся как внутри щетки, так и далеко за ее пределами. В этом случае конформации привитых цепей в щетке определяются в основном электростатическими взаимодействиями между незкранированными зарядами на этих цепях.

В осмотическом режиме противоионы концентрируются внутри щетки, так что полный заряд щетки близок к нулю. В этом случае конформации цепей в щетке определяются балансом сил энтропийной упругости, препятствующих растяжению цепей, и осмотическим давлением противоионов. При больших ионных силах (и, соответственно, малом радиусе Дебая) концентрация ионов соли превышает концентрацию собственных зарядов внутри щетки, ионы соли экранируют все электростатические взаимодействия.

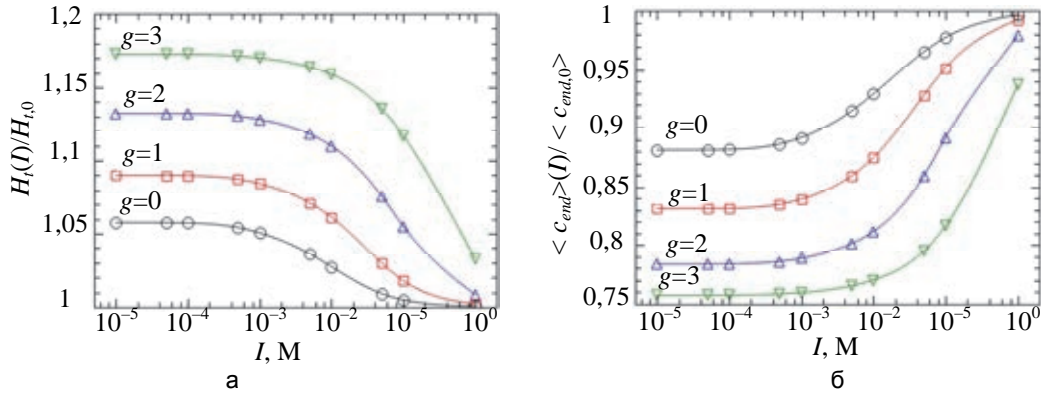


Рис. 4. Относительные изменения растяжений привитых боковых цепей (а) и средней концентрации концевых заряженных групп (б) по сравнению с незаряженным случаем в зависимости от ионной силы / раствора

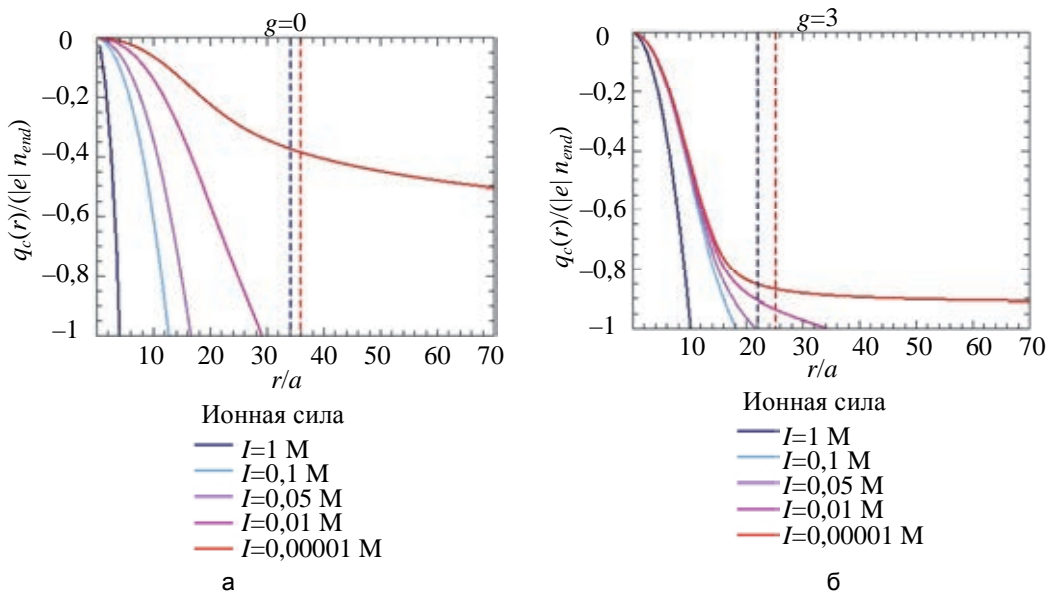


Рис. 5. Кумулятивный заряд отрицательно заряженных ионов как функция расстояния от основной цепи молекулярной щетки. Данные приведены для случая линейных и разветвленных привитых цепей при разной ионной силе раствора. Вертикальными пунктирными линиями соответствующих цветов обозначены границы зон, за пределами которых вероятность встретить заряженные концевые группы полимера практически равна нулю

Чтобы определить, в каком режиме находятся рассматриваемые системы, был рассчитан кумулятивный заряд противоионов (рис. 5), т.е. полный заряд противоионов, находящихся внутри цилиндра радиуса r (по оси, перпендикулярной основной цепи), приходящийся на одну привитую цепь. В случае линейных привитых цепей только 40% противоионов находится внутри щетки и нейтрализуют заряд ионизированных групп полимера. Остальные противоионы находятся вне щетки. Таким образом, при малых ионных силах щетка из линейных цепей с концевыми ионизированными мономерами находится в режиме Пинкуса. С другой стороны в щетке, образованной дендронами третьего поколения, степень нейтрализации зарядов на полимере близка к 90%, что больше соответствует осмотическому режиму. Таким

образом, можно утверждать, что при увеличении степени разветвленности привитых цепей может наблюдаться переход от режима Пинкуса к осмотическому режиму.

Прививка к основной цепи дендронов приводит к ее дополнительному ужесточению [2]. Для полужестких цепей, когда сегмент Куна существенно превышает толщину щетки, основная цепь оказывается сильно растянутой и совершает лишь плавные радиальные изгибы на масштабах, сопоставимых или больших, чем средний размер боковых цепей. В этом случае конформационное поведение молекулярной щетки в растворе описывается персистентной моделью, и ее изгибная жесткость характеризуется персистентной длиной.

Персистентная длина молекулярной щетки состоит из собственной персистентной длины основной цепи $l_{p,0}$ и наведенной персистентной длины l_p , обусловленной взаимодействием привитых дендронов. Величина l_p может быть получена [3, 4] из начального наклона зависимости изменения свободной энергии щетки (в единицах $k_B T$) на единицу длины основной цепи $\Delta F(R) = F(R) - F(1/R=0)$ от квадрата обратного радиуса кривизны $1/R^2$:

$$\Delta F(R) = \frac{1}{2} l_p \frac{1}{R^2}.$$

Таким образом, для оценки наведенной персистентной длины необходимо рассчитать свободную энергию щетки при различных радиусах кривизны R . Эта величина рассчитывалась для дендронных щеток с помощью двумерного варианта численного метода самосогласованного поля (см. раздел «Модель и метод»). Результаты расчетов приведены на рис. 6. Видно, что при слабой ионной силе начальные участки зависимостей $\Delta F(R)$ для линейных цепей и дендронов близки.

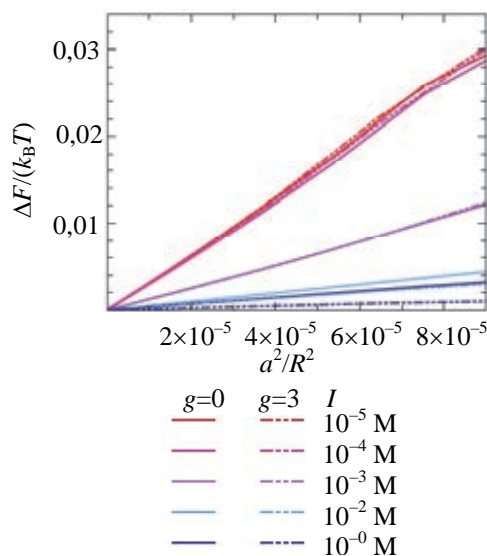


Рис. 6. Изменение энергии системы ΔF на единицу длины основной цепи как функция квадрата ее кривизны изгиба $1/R^2$. Данные приведены для случая линейных ($g = 0$ – сплошные линии) и дендронных ($g = 3$ – штрих-пунктирные линии) привитых цепей при вариации ионной силы I раствора

С ростом ионной силы зависимости $\Delta F(R)$ для линейных цепей начинают расходиться, а сами наклоны уменьшаются. На рис. 7, а, показана зависимость наведенной персистентной длины молекулярных щеток от ионной силы раствора. В области малых ионных сил наведенная персистентная длина ионизированных щеток существенно превышает ее значение для аналогичных щеток при высокой ионной силе, когда все заряды полностью экранированы и щетка ведет себя как незаряженная. Причем величина l_p при $I > 10^{-4}$ М оказывается слабо зависящей от архитектуры привитых цепей. Высокое значение жесткости заряженных молекулярных щеток было продемонстрировано в ряде работ [2, 8]. С ростом ионной силы происходит постепенное уменьшение l_p , и ее зависимость от ионной силы расщепляется. Рис. 7, б, показывает, что резкое уменьшение l_p происходит тогда, когда концентрация ионов соли внутри цепи начинает превосходить концентрацию заряженных концевых групп в щетке, т.е. начинается переход от осмотического к солевному режиму. Поскольку для дендронных щеток концентрация собственных зарядов больше, чем для щетки из линейных цепей, этот переход происходит при больших ионных силах. Таким образом, полученные результаты предсказывают, что ионизированные дендронные щетки при высоких значениях ионной силы начинают сильнее «размягчаться», чем их линейные аналоги. При изгибе незаряженных щеток происходит перераспределение привитых цепей между выпуклой и вогнутой сторонами щетки. В результате профиль плотности мономеров сохраняется, и изменение свободной энергии щетки определяется потерей трансляционной энтропии привитых цепей. Расчеты [5] показывают, что для сохранения профиля плотности при изгибе дендронных щеток с тем же радиусом кривизны необходимо перебросить меньше цепей, чем для их линейных аналогов.

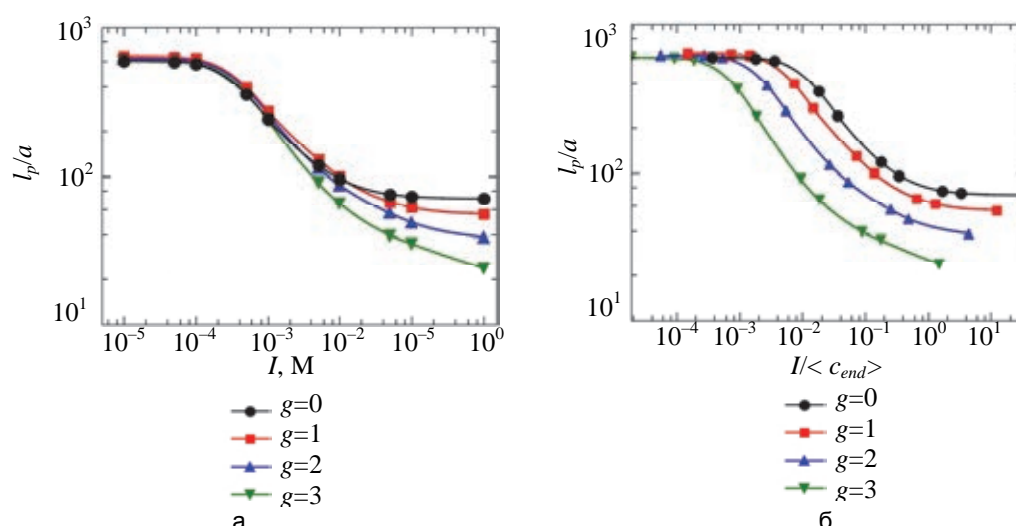


Рис. 7. Зависимость наведенной персистентной длины от ионной силы раствора, приведенная в двойных логарифмических координатах (а). Та же зависимость как функция отношения ионной силы к средней концентрации заряженных концевых групп в молекулярной щетке (б)

Заключение

С помощью численного метода самосогласованного поля исследовано влияние ионизации концевых функциональных групп в привитых дендронах на конформационные свойства молекулярных дендронных щеток в разбавленном растворе. Варьировались число поколений дендронов и ионная сила раствора при постоянной степени полимеризации и плотности прививки боковых ветвей. Показано, что при малых ионных силах щетка из линейных цепей находится в так называемом режиме Пинкуса, когда основной вклад в конформацию привитых цепей вносят неэкранированные электростатические взаимодействия между ионизированными группами в щетке. Для дендронных щеток в этих условиях реализуется осмотический режим, когда конформация дендронов определяется балансом сил энтропийной упругости и осмотическим давлением конденсированных противоионов. В обоих случаях наведенная персистентная длина существенно превышает соответствующую величину l_p для незаряженных щеток и слабо зависит от топологии привитых ветвей. С ростом ионной силы происходит постепенный переход к «солевому» режиму, когда концентрация соли существенно превышает концентрацию собственных противоионов. При этом электростатические взаимодействия между ионизированными группами экранируются ионами соли и конформационные характеристики – растяжение ветвей, распределение концевых групп и наведенная персистентная длина – становятся такими же, как и в неионизированных щетках той же структуры.

Литература

1. Zhang B., Wepf R., Fischer K., Schmidt M., Besse S. et al. The largest synthetic structure with molecular precision: towards a molecular object // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2011. V. 50. N 3. P. 737–740. doi: 10.1002/anie.201005164
2. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization and properties // *Progress in Polymer Science*. 2008. V. 33. N 7. P. 759–785. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.001
3. Borisov O.V., Zhulina E.B., Birshtein T.M. Persistence length of dendritic molecular brushes // *ACS Macro Letters*. 2012. V. 1. N 10. P. 1166–1169. doi: 10.1021/mz3003903
4. Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O.V. Bending rigidity and induced persistence length of molecular bottle brushes: a self-consistent-field theory // *Macromolecules*. 2005. V. 38. N 21. P. 8891–8901. doi: 10.1021/ma050871z
5. Mikhailov I.V., Darinskii A.A., Zhulina E.B., Borisov O.V., Leermakers F.A.M. Persistence length of dendronized polymers: the self-consistent field theory // *Soft Matter*. 2015. V. 11. N 48. P. 9367–9378. doi: 10.1039/c5sm01620g
6. Zhulina E.B., Borisov O.V. Polyelectrolytes grafted to curved surfaces // *Macromolecules*. 1996. V. 29. N 7. P. 2618–2626. doi: 10.1021/ma9515801
7. Qu L., Jin X., Liao Q. Numerical self-consistent field theory of cylindrical polyelectrolyte brushes // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2009. V. 18. N 3. P. 162–170. doi: 10.1002/mats.200990004

References

1. Zhang B., Wepf R., Fischer K., Schmidt M., Besse S. et al. The largest synthetic structure with molecular precision: towards a molecular object. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2011, vol. 50, no. 3, pp. 737–740. doi: 10.1002/anie.201005164
2. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization and properties. *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, no. 7, pp. 759–785. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.001
3. Borisov O.V., Zhulina E.B., Birshtein T.M. Persistence length of dendritic molecular brushes. *ACS Macro Letters*, 2012, vol. 1, no. 10, pp. 1166–1169. doi: 10.1021/mz3003903
4. Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O.V. Bending rigidity and induced persistence length of molecular bottle brushes: a self-consistent-field theory. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, no. 21, pp. 8891–8901. doi: 10.1021/ma050871z
5. Mikhailov I.V., Darinskii A.A., Zhulina E.B., Borisov O.V., Leermakers F.A.M. Persistence length of dendronized polymers: the self-consistent field theory. *Soft Matter*, 2015, vol. 11, no. 48, pp. 9367–9378. doi: 10.1039/c5sm01620g
6. Zhulina E.B., Borisov O.V. Polyelectrolytes grafted to curved surfaces. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, no. 7, pp. 2618–2626. doi: 10.1021/ma9515801
7. Qu L., Jin X., Liao Q. Numerical self-consistent field theory of cylindrical polyelectrolyte brushes. *Macromolecular*

8. Guo Y., van Beek J.D., Zhang B., Colussi M., Walde P. et al. Tuning polymer thickness: synthesis and scaling theory of homologous series of dendronized polymers // *Journal of the American Chemical Society*, 2009. V. 131. N 33. P. 11841–11854. doi: 10.1021/ja9032132
9. Шавыкин О.В., Попова Е.В., Даринский А.А., Неелов И.М., Леермакерс Ф.А.М. Компьютерное моделирование методом броуновской динамики локальной подвижности в дендримерах с асимметричным ветвлением // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2016. Т. 16. № 5. С. 893–902. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-893-902
10. Попова Е.В., Шавыкин О.В., Неелов И.М., Леермакерс Ф. Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия лизинового дендримера и пептидов Семакс // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2016. Т. 16. № 4. С. 716–724. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-716-724
11. Неелов И.М., Мистоновна А.А., Хватов А.Ю., Безродный В.В. Молекулярно-динамическое моделирование пептидных полиэлектролитов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2014. Т. 14. № 4. С. 169–175.
12. Efthymiopoulos P., Vlahos C., Kosmas M. Theoretical study of the size and the shape of linear dendronized polymers in good and selective solvent // *Macromolecules*, 2009. V. 42. N 4. P. 1362–1369. doi: 10.1021/ma801609f
13. Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *Polymers at Interfaces*. London: Chapman & Hall, 1993. 496 p.
14. Doi M., Edwards S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford, 1986. 406 p.
15. Van der Schee H.A., Lyklema J. A lattice theory of polyelectrolyte adsorption // *The Journal of Physical Chemistry*, 1984. V. 88. N 26. P. 6661–6667. doi: 10.1021/j150670a031
8. Guo Y., van Beek J.D., Zhang B., Colussi M., Walde P. et al. Tuning polymer thickness: synthesis and scaling theory of homologous series of dendronized polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 33, pp. 11841–11854. doi: 10.1021/ja9032132
9. Shavykin O.V., Popova E.V., Darinskii A.A., Neelov I.M., Leermakers F. Computer simulation of local mobility in dendrimers with asymmetric branching by Brownian dynamics method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 893–902. (In Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-893-902
10. Popova E.V., Shavykin O.V., Neelov I.M., Leermakers F. Molecular dynamics simulation of lysine dendrimer and semax peptides interaction. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 716–724. (In Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-716-724
11. Neelov I.M., Mistonova A.A., Khvatov A.Y., Bezrodny V.V. Molecular dynamic simulation of peptide polyelectrolytes. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2014, no. 4, pp. 169–175. (In Russian).
12. Efthymiopoulos P., Vlahos C., Kosmas M. Theoretical study of the size and the shape of linear dendronized polymers in good and selective solvent. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, no. 4, pp. 1362–1369. doi: 10.1021/ma801609f
13. Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *Polymers at Interfaces*. London, Chapman & Hall, 1993, 496 p.
14. Doi M., Edwards S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford, 1986, 406 p.
15. Van der Schee H.A., Lyklema J. A lattice theory of polyelectrolyte adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol. 88, no. 26, pp. 6661–6667. doi: 10.1021/j150670a031

Авторы

Михайлов Иван Викторович – магистр химии, старший лаборант, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, Scopus ID: 56288088800, ORCID ID: 0000-0001-5591-1002, georg_om@mail.ru

Даринский Анатолий Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация; главный научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 35560372700, ORCID ID: 0000-0001-6715-1389, a.darinskii@mail.ru

Леермакерс Францискус Андрианус Мария – доктор технических наук, профессор, профессор, Университет г. Вагенингена, Вагенинген, 6700ЕК, Нидерланды, Scopus ID: 7004464687, ORCID ID: 0000-0001-5895-2539, Frans.leermakers@wur.nl

Authors

Ivan V. Mikhailov – master of chemistry, research technician, Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Scopus ID: 56288088800, ORCID ID: 0000-0001-5591-1002, Russian Federation, georg_om@mail.ru

Anatoly A. Darinskii – D.Sc., Professor, Chief researcher, Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation; Chief researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 35560372700, ORCID ID: 0000-0001-6715-1389, a.darinskii@mail.ru

Franciscus Andrianus Maria Leermakers – D.Sc., Full professor, Wageningen University, Wageningen, 6700ЕК, Netherlands, Scopus ID: 7004464687, ORCID ID: 0000-0001-5895-2539, Frans.leermakers@wur.nl