

Санкт-Петербургский государственный университет

Илья Анатольевич

Марченко

**Электрооптические и динамические
характеристики дендримеров третьей
генерации в растворах**

Диссертация

на соискание академической степени

магистра физики по направлению

«физика конденсированного состояния»

Научный руководитель: *д.ф.-м.н. проф.* Н. В. Цветков

Рецензент: *к.ф.-м.н. доц.* И. П. Коломиец

13 января 2009 г.

St Petersburg State University

Ilya Martchenko

**Electrooptical and dynamic properties of
third-generation cylindrical dendrimers
in solutions**

Thesis submitted

in partial fulfillment of the requirements

for the degree of Master of Science

(condensed matter physics)

Advisor: Prof. Nikolai Tsvetkov

Reviewer: Dr Igor Kolomiets

January 13, 2009

Abstract

Third-generation cylindrical dendrimers with molecular masses in the range 20000...80000 have been studied in solutions.

Experimental dependences of birefringence on the square of rectangular-pulsed electric fields and sinusoidal-pulsed electric fields were obtained at several frequencies for varied concentrations of each sample in solutions. Dispersion curves of specific Kerr constants at varied concentrations were plotted, relaxation times were found. The dependences of hydrodynamic flow birefringence on shear stress were studied, Maxwell constants were determined. Polymerization degrees, lengths of polymer chains, model coefficients F were found on the basis of data for molecular weights of samples; conformations were analyzed, dynamic properties of macromolecules were investigated.

Absolute values of Kerr and Maxwell constants are found to exceed the corresponding values for the dendrimers of lower generations. Third-generation samples have a significant negative optical anisotropy of a monomer unit, which is considerably larger in absolute value than for the first- and second-generation polymers of the same series.

It is shown that the studied macromolecules with polymerization degrees 10...40 have small asymmetry of shape.

Results from hydrodynamic methods indicate that the terminal side dendrons are oriented mainly along the primary molecular chain, which is confirmed by the methods of flow birefringence and electric birefringence.

The structure of side dendrons and the generation number determine the conformational, optical and dipole characteristics of macromolecular cylindrical dendrimers. It is found that the reorientation mechanism is determined by physical and chemical properties of solvent.

Intermolecular hydrogen bonds in the studied third-generation cylindrical dendrimers provide high kinetic rigidity. The degradation of hydrogen bonds in dichloroacetic acid leads to a sharp drop in kinetic rigidity of macromolecules.

Содержание

1	Введение	6
1.1	Классификация и пути синтеза высокоразветвлённых молекул	6
1.2	Сравнение свойств сферических и цилиндрических дендримеров	9
1.3	Применение дендримеров и актуальность их исследования	12
2	Постановка задачи. Исследуемые образцы	15
3	Цель работы	17
4	Теоретический обзор	18
4.1	Равновесное электрическое двулучепреломление	18
4.2	Неравновесное электрическое двулучепреломление	20
4.3	Динамическое двулучепреломление	21
5	Установки и методики измерений	23
5.1	Установка для исследования равновесного эффекта Керра	23
5.2	Установка для исследования неравновесного эффекта Керра	26
5.3	Установка для исследования эффекта Максвелла	26
5.4	Вискозиметрия	29
6	Экспериментальные результаты	30
6.1	Равновесное электрическое двулучепреломление	30
6.2	Неравновесное электрическое двулучепреломление	33
6.3	Двойное лучепреломление в потоке	40

7	Конформационный анализ макромолекул	43
7.1	Динамические характеристики макромолекул	43
7.2	Анализ коэффициентов поступательного трения и формы частиц	45
8	Обсуждение	50
8.1	Электрооптические и оптические характеристики образцов	50
8.2	Механизм переориентации макромолекул	52
8.3	Внутримолекулярные взаимодействия и пространственная ориентация дендронов	54
9	Результаты и выводы	55
10	Приложение	57
	Сводная таблица электрооптических, гидродинамических и конформационных характеристик образцов	57
	Литература	60

1 Введение

1.1 Классификация и пути синтеза высокоразветвлённых молекул

В последние годы большой интерес исследователей вызывают полимерные молекулы, имеющие разветвлённые боковые группы.

Пространственную архитектуру таких молекул можно сравнить с кроной дерева или кораллом, когда в результате многочисленных разветвлений молекулярные звенья плотно заполняют значительный объём.

Возможность получения сверхразветвлённых макромолекул обсуждалась Паулем Флори (Flory) ещё в 1952 г. Как было замечено Флори [1], полимеризация с образованием разветвлённых молекулярных цепей не может привести к образованию макроскопической сетки и вынужденно остановится на высокоразветвлённых макромолекулах.

Особое внимание сегодня сосредоточено на тех молекулах, где ветвление имеет регулярный характер. Такой класс макромолекул называют *дендримерами*.

Стратегии их синтеза были выработаны в 1970-е – 1980-е гг. в работах Фрица Фёгтле (Vögtle) [2], Дональда Томалиа (Tomalia) [3], Джорджа Ньюкома (Newkome) [4] и других; большой вклад в систематизацию дендримеров сделан А.М. Музафаровым [5].

Показателен рост числа публикаций о дендримерах — если в 1980-е гг. ежегодно появлялись не более нескольких публикаций, а в начале

90-х ежегодно около 50-ти, то в одном только 1997 г. вышло уже около 500 [6], а одном только 2001 г. — около 1000 статей [8].

Название *дендример* впервые появилось в работе Томалиа и образовано от греч. δένδρον — дерево и μέρος — часть, по аналогии с πολυμερής — полимер (т. е. состоящий из многих частей). Название *арборол* (от лат. *arbor* — дерево), предложенное группой Ньюкома, не получило распространения.

В зависимости от пространственного строения молекулы, выделяют *сферические дендримеры* (разветвлённые группы исходят из центрального ядра, см. рис. 1) и *цилиндрические* или *линейные* дендримеры (ответвления происходят из точек, расположенных вдоль основной полимерной цепи, см. рис. 2) [7].

В пространственной архитектуре сферических дендримеров выделяют три основных компонента: ядро, боковые дендроны (или ветви) и концевые группы. В случае цилиндрических дендримеров центральным компонентом, к которому крепятся дендритные заместители, выступает основная полимерная цепь.

Повторяющаяся делящаяся самоподобная архитектура дендримера позволяет говорить о его фрактальном или — точнее — предфрактальном строении, аналогичном геометрическим моделям, предложенным Бенуа Мандельбро (Mandelbrot) [9].

В зависимости от степени разветвлённости дендритных заместителей говорят о дендримерах первого, второго и т.д. поколений или генераций (G_1, G_2, \dots). Номер генерации дендритных заместителей, а также их химическое строение определяют конформационные и дина-

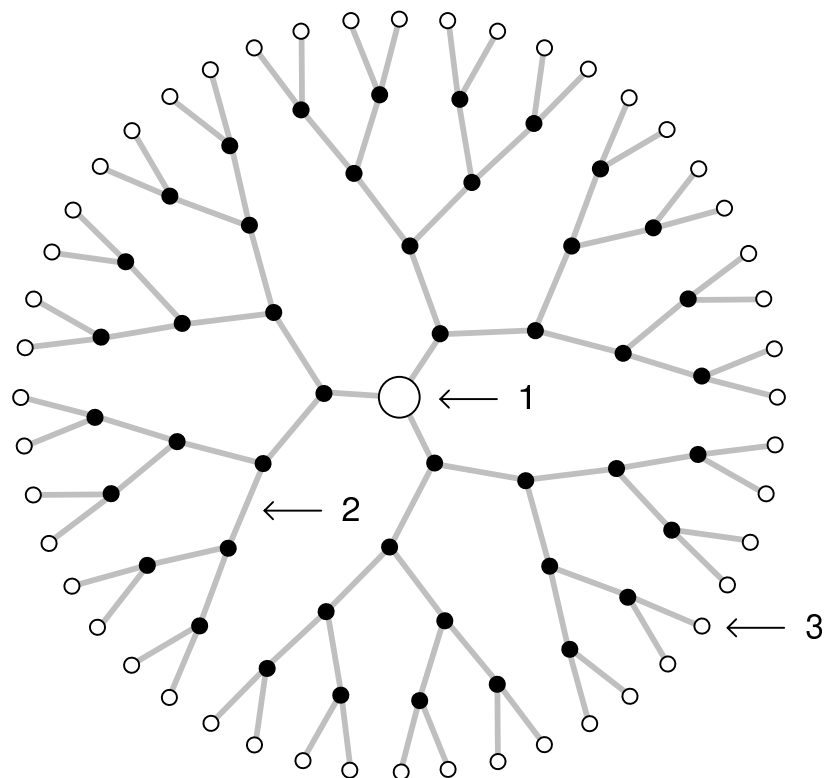


Рис. 1. Схема пространственного строения сферического дендримера. **1** — ядро, **2** — боковые дендроны, **3** — концевые группы.

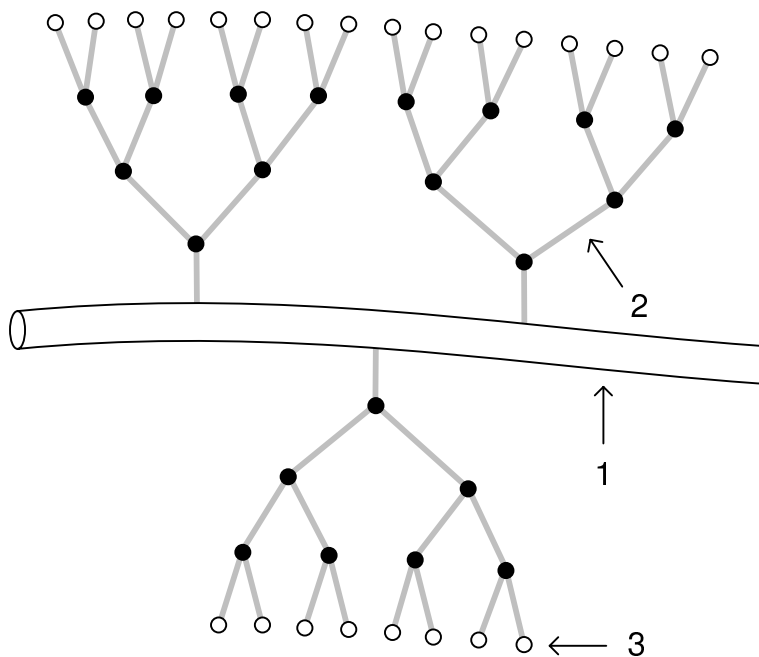


Рис. 2. Схема пространственного строения цилиндрического дендримера. **1** — главная полимерная цепь, **2** — боковые дендроны, **3** — концевые группы.

мические характеристики макромолекул.

Существуют два пути синтеза дендримеров — *дивергентный* и *конвергентный* [10]. При дивергентном синтезе новые слои наращивают-

ся вокруг центрального ядра или главной полимерной цепи. Достоинством такой схемы является возможность расположить высокофункциональные группы в поверхностном слое, однако из-за побочных или не идущих до конца реакций трудно обеспечить чистоту продукта. При конвергентном синтезе вначале выращиваются периферические дендроны и только на последней стадии они присоединяются к ядру. При этом структурные дефекты можно свести к минимуму, а нужные функциональные группы расположить либо на поверхности, либо внутри молекулы. Вместе с тем, построение дендримеров старших поколений этим методом затруднительно.

1.2 Сравнение свойств сферических и цилиндрических дендримеров

В разработке методик синтеза и в изучении физико-химических свойств *сферических дендримеров* к настоящему времени достигнут значительный прогресс [11, 12].

Сферические дендримеры — монодисперсные молекулы с химическим строением, полностью контролируемым на стадии синтеза. Известно, что увеличивать номер поколения дендримера можно лишь до определённого предела, поскольку число периферических групп растёт экспоненциально, однако поверхность сферы, на которой они могут располагаться, растёт как r^2 . В литературе описана методика синтеза специфического дендримера двенадцатой генерации [8]. Плотность звеньев внутри молекулы сферического дендримера высока по

сравнению с клубками линейными полимеров. С этим связана малая, не зависящая от номера генерации, характеристическая вязкость растворов дендримеров, объясняющаяся отсутствием эффектов набухания в растворителе и малой вероятностью взаимного проникновения ветвей макромолекул.

Сферические дендримеры напоминают по своим гидродинамическим свойствам сплошные непротекаемые частицы с малой асимметрией формы и гидродинамическим радиусом малым по сравнению с линейными полимерами равного молекулярного веса. В связи с этим, реологические характеристики растворов сферических дендримеров приближаются к свойствам коллоидных взвесей, но не растворов гибкоцепных полимеров.

В отличие от *сферических*, в настоящее время обстоятельно исследованных, *цилиндрическим* (или *линейным*) дендримерам посвящено значительно меньшее число публикаций.

Известно, что **цилиндрические дендримеры** отличаются от многих других сверхразветвлённых молекул наличием в них выделенного направления, совпадающего с направлением основной полимерной цепи. Равновесная жёсткость цилиндрических дендримеров младших генераций часто бывает весьма умеренна.

Линейные размеры, форма, конформация и свойства макромолекулы цилиндрического дендримера зависят не только от номера генерации дендритных заместителей, но и от степени полимеризации основной полимерной цепи [13, 14, 15].

Вместе с тем, молекулярный вес, степень полимеризации основной

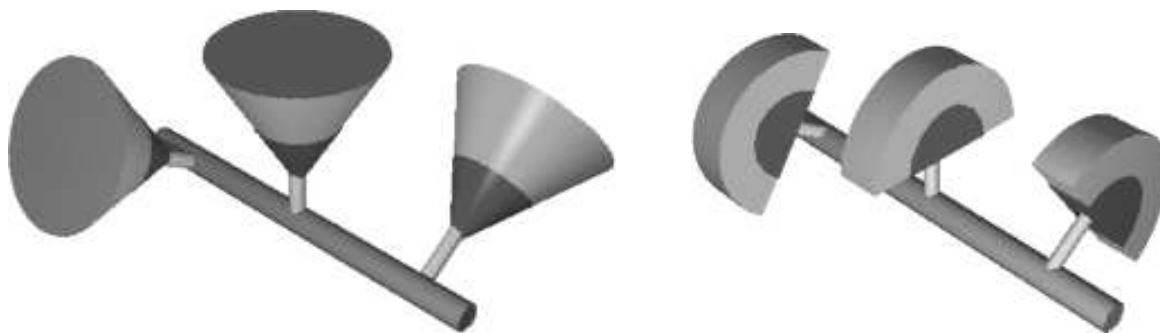


Рис. 3. Схема пространственного расположения боковых дендритных заместителей вдоль главной полимерной цепи. Степень стерических взаимодействий между дендритными заместителями, их форма, конформация и номер генерации, определяют физические характеристики всей макромолекулы. При достаточных стерических взаимодействиях вероятно большее или меньшее спрямление основной цепи. Иллюстрация взята из [16].

цепи, степень стерических взаимодействий дендронов, а также такие физические характеристики молекулы как персистентная длина, вытянутость макромолекулы, кинетическая жёсткость цепи, наличие спиральной конформации, далеко не всегда контролируются при синтезе и могут быть установлены только *a posteriori* физико-химическими методами.

Так, например, водорастворимые поли-*L*-лизины с присоединёнными полиэфирными дендронами с концевыми гидроксильными группами могут иметь форму гауссова клубка, жёсткого стержня или образовывать глобулярные структуры — в зависимости только от степени полимеризации и номера генерации дендрона [17, 18]. Для младших (первой и второй) генераций дендронов основная цепь в водном буфере ($pH = 7,4$) представляет собой α -спираль, хотя сам по себе поли-*L*-лизин в воде при нейтральном pH имеет структуру клубка. Переход к третьей и четвертой генерациям дендронов сопровождается резким нарушением спиральной конформации основной цепи и увеличением размеров макромолекул при одинаковой степени полимеризации. Ре-

гулируемое изменение жёсткости молекул дендримеров, а также сопоставление свойств дендримеров, построенных из гибких и из жёстких структурных блоков, привлекает сейчас внимание и с точки зрения теоретического моделирования [19].

1.3 Применение дендримеров и актуальность их исследования

Регулярное строение дендритных молекул и возможность управлять их физико-химическим поведением стимулируют значительный интерес к их дальнейшему изучению и применению на практике.

Выбор периферических групп как у сферических, так и у цилиндрических дендримеров позволяет менять химическую, физическую и биологическую функциональность макромолекул. Так, зарядив эти группы, можно придать дендримеру свойства полиэлектролита, а расположив на периферии биологически инертные, либо наоборот, активные группы, можно использовать макромолекулу в фармацевтике или исследованиях *in vivo*. Монодисперсность сферических дендримеров позволяет использовать их как эталоны в масс-спектрометрии или в калибровке фильтров.

Отмечая нарастающее число предложений о возможных областях применения дендримеров, Пьер-Жиль де Жен (de Gennes) провёл скептический анализ более и менее перспективных из них, заметив: «Будут ли эти замысловатые (и дорогие) наночастицы иметь практическую пользу? Приводят целое множество возможностей применения.

Я — верю не во все. Кроме того, некоторые из этих применений по-настоящему не требуют безупречной структуры дендримера, и могут быть осуществлены со статистически разветвлёнными полимерами — которые также весьма компактны, но гораздо дешевле» [20].

По мнению де Жена, перспективными можно считать применения дендримеров в доставке лекарств, в катализе, в косметологии (создание средств, непрозрачных для УФ) и в создании магнитных жидкостей [20].

В последние годы заметное внимание привлекают дендримеры, у которых либо основной цепью [17], либо боковыми дендритными заместителями являются аминокислоты [18, 21]. Как раз такие полимеры могут быть востребованы в фармацевтике, в физиологических и в генетических исследованиях, благодаря своей возможной биологической активности, а также перспективной биосовместимости и биodeградирuемости.

Бертом Мейером (Meijer) был показан потенциал использования похожих дендримеров как нанометровых контейнеров для низкомолекулярных веществ [22]. В полости, которые остаются между внутренними звеньями дендримера, можно поместить наночастицы металлов [23] или низкомолекулярные «гостевые» молекулы [10]. На этом принципе может быть реализован механизм доставки лекарств в организме, похожий на механизм действия естественных биокатализаторов энзимов, в том числе и точечной селективной доставки токсичных веществ, например, при химиотерапии.

«Мы только начинаем использовать уникальные свойства дендри-

меров. Несмотря на широкие исследования новых семейств дендримеров, всё ещё нельзя охватить то множество возможных применений, где востребованы их исключительные свойства и необычное поведение», — резюмировал в 2001 г. в интервью журналу *Chemical and Engineering News* Жан Фреше (Fréchet) [24], разработавший ряд передовых подходов к синтезу таких макромолекул.

Накопленные сведения о возможности получать объекты нанодиапазона, чутко реагирующие на изменение внешних условий, определяют мотивацию к изучению биологически совместимых дендримеров, полученных на основе аминокислот. Дендримеры такого типа могут быть использованы для доставки слаборастворимых лекарств, а также таких неустойчивых объектов как антигены и ДНК [20].

Благодаря исследованиям цилиндрических дендримеров на основе *L*-аспарагиновой кислоты, проведённым ранее в НИИ физики СПбГУ научной группой проф. Н. В. Цветкова в сотрудничестве с Институтом высокомолекулярных соединений РАН и химическим факультетом СПбГУ, появилась возможность детальнее прояснить физическое поведение таких макромолекул при постепенном росте номера генерации и при различных молекулярных весах.

В настоящей работе исследуется серия образцов акриловых полимеров с боковыми дендронами третьей генерации на основе *L*-аспарагиновой кислоты.

2 Постановка задачи. Исследуемые образцы

В 2004–2006 г.г. были исследованы различные цилиндрические дендримеры первой и второй генераций на основе *L*-аспарагиновой кислоты в растворах. Результаты этих исследований представлены в [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

Было установлено, что для этих образцов внутримолекулярные водородные связи обеспечивают высокую кинетическую жёсткость при относительно умеренной равновесной жёсткости (и, как следствие, компактной конформации). Длина сегмента Куна находилась в пределах 40...100 Å.

Продолжением этих изысканий являются дальнейшие исследования старших поколений дендримеров на основе *L*-аспарагиновой кислоты.

В настоящей работе изучены образцы третьей генерации с одинаковыми дендритными заместителями, но различными молекулярными весами. Синтез был осуществлен методом радикальной полимеризации на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета СПбГУ под руководством проф. А. Ю. Билибина. Ранее были изучены дендримеры первой и второй генераций с теми же заместителями в растворах в бромформе.

Структурная формула дендритного заместителя этих образцов представлена на рис. 4.

Отличительная особенность этих дендронизованных полимеров —

ил- N^5 , N^6 -диаспартоил- N^1, N^2, N^3, N^4 -тетраспарагината) и полимера описаны ранее [27, 31].

Молекулярный вес мономерного звена дендримера при брутто-формуле $C_{85}O_{24}N_8H_{142}$ составляет:

$$M_0 = 1656 \text{ Да.}$$

Проекция длины мономерного звена на направление роста главной полимерной цепи была принята равной соответствующему значению для дендримеров второй генерации (найденной ранее гидродинамическими методами):

$$\lambda = 1,53 \text{ \AA.}$$

Образцы с разными шифрами различались только степенью полимеризации. Изученные дендримеры упорядочены («1»...«8») по молекулярному весу, который уменьшается с ростом номером шифра от 76500 (для «1») до 19000 (для «8»).

Часть обсуждаемых в следующих главах результатов была сообщена нами в [35, 36, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43]. В некоторых из этих сообщений использовалась иная система индексирования образцов: «1» соответствовал P3-3, «4» — P3-2, «5» — P3-1, «6» — P3-4, «7» — P3-5.

3 Цель работы

Изучение свойств макромолекул новых синтезированных полимеров в растворах и сопоставление полученных результатов с данными для ранее изученных дендримеров младших генераций.

4 Теоретический обзор

4.1 Равновесное электрическое двулучепреломление

Электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра) заключается в том, что прозрачное изотропное вещество (напр., раствор полимера) при помещении во внешнее электрическое поле начинает проявлять оптические свойства одноосного кристалла, ось которого параллельна полю.

Джоном Керром (Kerr) было экспериментально установлено, что оптическая анизотропия, возникающая в веществе под действием слабого постоянного электрического поля (равновесное двулучепреломление) пропорциональна квадрату напряжённости электрического поля:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_p - n_s}{n} = K E^2, \quad (1)$$

где Δn — разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, n — средний показатель преломления вещества, E — напряжённость электрического поля, K — константа Керра.

Для растворов принято вводить константу Керра как характеристику предельно разбавленного раствора в предельно слабом поле:

$$K = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{c E^2}, \quad (2)$$

где Δn — избыточная (т. е., вносимая растворённым веществом) разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, c — весовая концентрация растворённого вещества (г/см³).

Знак ЭДЛ может быть как положительным, так и отрицательным и определяется величиной дипольного момента молекулы, углом между вектором дипольного момента и осями симметрии оптической и диэлектрической поляризуемостей молекулы.

Для гибкоцепных макромолекул, переориентация которых реализуется по мелкомасштабному механизму, константа Керра теоретически совпадает с соответствующим значением для сегмента Куна. Для жёсткоцепных полимеров, ориентирующихся как единое целое, преобладает т.н. крупномасштабный механизм переориентации и константа Керра может значительно зависеть от молекулярного веса и степени полимеризации.

Согласно теории Ланжевена-Борна, для вещества, исследуемого в растворе и состоящего из молекул с осевой симметрией оптических и диэлектрических свойств, постоянная Керра может быть выражена как:

$$K = \frac{2\pi N_A}{135kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{M} \cdot \left(\delta_1 - \delta_2 + \frac{\mu^2}{kT} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right), \quad (3)$$

где n — показатель преломления растворителя, ε — диэлектрическая проницаемость растворителя, M — молекулярный вес молекулы, $(\gamma_1 - \gamma_2)$ — оптическая анизотропия молекулы, $(\delta_1 - \delta_2)$ — диэлектрическая поляризуемость молекулы, μ — дипольный момент молекулы, θ — угол между диполем молекулы и осью симметрии её оптической и диэлектрической поляризуемостей, k — постоянная Больцмана, N_A — число Авогадро, T — абсолютная температура.

Анализ равновесного двойного лучепреломления позволяет говорить не только о дипольном моменте, но и о конформации макромолекулы.

4.2 Неравновесное электрическое двулучепреломление

Ориентация молекулы в электрическом поле требует определённого времени, связанного с её коэффициентом вращательной диффузии.

В области напряжений, где проявляется частотная дисперсия ЭДЛ, имеет смысл проводить исследования в синусоидально-импульсных электрических полях, поскольку из дисперсионных кривых можно получить наиболее прямую информацию о спектре времён релаксации и вращательной подвижности макромолекулы.

Найти значение постоянной Керра при заданной частоте можно в соответствии с формулой:

$$K_\nu = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2}, \quad (4)$$

где Δn — ЭДЛ раствора при данной частоте, Δn_0 — ЭДЛ растворителя, c — весовая концентрация.

Исследовав значения констант Керра в синусоидально-импульсных электрических полях при различных частотах и нормировав полученные величины на значение константы Керра в прямоугольно-импульсном поле, можно построить кривую частотной дисперсии. Зная частоту $\omega_n = 2\pi\nu_m$, соответствующую половине спада дисперсионной

зависимости ЭДЛ:

$$K_{\nu_m} = \frac{K_{\nu=0} - K_{\nu \rightarrow \infty}}{2}, \quad (5)$$

можно найти времена релаксации τ , характеризующие вращательную подвижность макромолекулы, из соотношения:

$$\tau = \frac{1}{\omega_m}. \quad (6)$$

При количественном анализе дисперсионных зависимостей особый интерес представляет установление масштабов элементов макромолекулярной цепи, ориентирующихся в электрическом поле и ответственных за возникающее ЭДЛ в растворах полимеров.

Важные сведения здесь можно получить из известного соотношения, связывающего времена релаксации $\tau = 1/(2D_r)$ с молекулярным весом полимера и характеристической вязкостью $[\eta]$:

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (7)$$

где M — молекулярный вес полимера, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, η_0 — вязкость растворителя, D_r — коэффициент вращательной диффузии относительно короткой оси макромолекулы, F — модельный параметр, изменяющийся для кинетически жёстких макромолекул от 0,13 для палочки до 0,42 для сферической глобулы, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

4.3 Динамическое двулучепреломление

Явление динамического двойного лучепреломления (ДЛП), также известное как эффект Максвелла (Maxwell), состоит в кинематической

ориентации в ламинарном потоке жидкости молекул, имеющих несферическую форму. Благодаря эффекту Максвелла удаётся получать непосредственную информацию об оптической анизотропии, а также находить коэффициенты вращательной диффузии.

Оптическая анизотропия полимеров в значительной степени определяется структурой и конформацией макромолекулы. Поэтому эффект Максвелла представляет собой чрезвычайно эффективный оптический метод исследования макромолекул, дающий информацию о пространственном строении молекул полимера.

Так например, для клубкообразной конформации макромолекул анизотропию оптической поляризуемости можно вычислить согласно соотношению Куна:

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (8)$$

где n — показатель преломления растворителя.

В этом случае, по данным равновесного ЭДЛ и эффекта Максвелла можно найти величину продольной составляющей дипольного момента мономерных звеньев в направлении роста цепи (для макромолекул в конформации гауссовского клубка):

$$\mu_{0\parallel} = \sqrt{\frac{K_\infty M_0}{2B(\gamma_1 - \gamma_2)S}}, \quad (9)$$

где множитель внутреннего поля B определяется соотношением:

$$B = \frac{N_A(n^2 + 2)^2(\varepsilon + 2)^2}{1215n(kT)^2}. \quad (10)$$

Здесь $S = A/\lambda$ — число мономерных звеньев в сегменте Куна, ε — диэлектрическая проницаемость растворителя.

5 Установки и методики измерений

5.1 Установка для исследования равновесного эффекта Керра

Равновесное электрическое двулучепреломление в растворах образцов исследовалось в прямоугольно-импульсных электрических полях. Раствор помещался в стеклянную ячейку Керра с двумя титановыми электродами. Длина электродов составляла по ходу луча около 3 см, а зазор между электродами был равен:

$$d = 0,030 \pm 0,005 \text{ см.}$$

Длительность импульсов электрического поля составляла 3-5 мс при частоте следования импульсов 1 имп/с. Использование именно импульсных полей необходимо для того, чтобы избежать паразитных эффектов, не связанных с изменением оптической анизотропии раствора (таких как нагрев или движение ионов).

В качестве источника света был использован полупроводниковый лазер *HLDPM12-655-5* с длиной волны $\lambda = 655$ нм. В фотоэлектрической схеме регистрации для повышения чувствительности модулировалась эллиптичность поляризации. Для поворотного компенсатора отношение $\Delta\lambda/\lambda$ было порядка 0,01.

Преимущества используемого компенсационного метода перед фотоэлектрическими методами, основанными на регистрации величины светового потока заключаются в значительно большей надежности измерений. Побочные оптические эффекты, возникающие в электриче-

ском поле, могут вызвать модуляцию светового потока, не связанную с изменением оптической анизотропии среды, и привести к ошибкам в фотоэлектрических измерениях. В компенсационном методе, использующем эллиптические модуляторы и селективные устройства, оптическая система с высокой чувствительностью реагирует на изменение анизотропии раствора, но нечувствительна к побочным модуляциям света. Используемый в схеме селектор необходим для выделения сигнала на частоте модуляции. Блок-схема рабочей установки приведена на рис. 5.

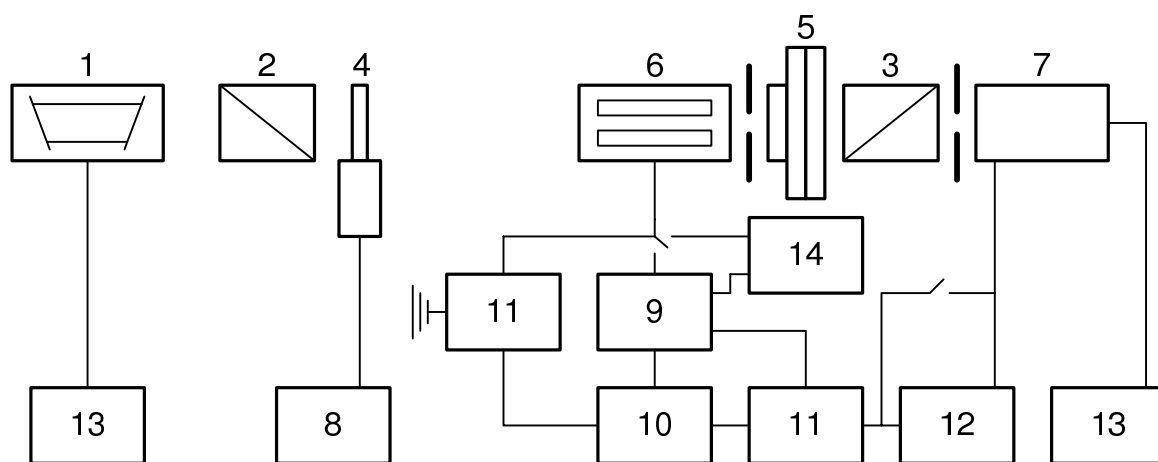


Рис. 5. Блок-схема установки для измерения ЭДЛ методом компенсации в электрических постоянно-импульсных и синусоидально-импульсных полях. На схеме: полупроводниковый лазер *HLDPM12-655-5* (1); поляризатор (2); анализатор (3); эллиптический модулятор (4); эллиптический компенсатор (5); ячейка Керра с двумя электродами (6); фотоумножитель (7); генератор, возбуждающий колебания модулятора (8); формирователь прямоугольных импульсов (9); импульсный генератор задержки (10); осциллографы (11); селективная система (12); блоки питания (13), формирователь синусоидальных импульсов с усилителем (14).

Интенсивность света, прошедшего через систему, преобразованная фотоумножителем в фототок, регистрировалась на осциллографе. Величина и знак наблюдаемого ЭДЛ определялись по углу и направлению поворота компенсатора, необходимых для компенсации оптического импульса, поступающего в фотоумножитель и регистрируемого на экране осциллографа. Напряжение, подаваемое на электроды ячейки

ки Керра определялось при помощи отдельного осциллографа.

Таким образом, фактические зависимости, которые снимались на установке, были зависимости не электрического двулучепреломления от напряжённости поля в ячейке, а зависимости отсчетов на компенсаторе (град, мин) от приложенного напряжения (В).

Зная зазор между электродами d (0,03 см в нашей установке) и приложенное напряжение U , несложно найти напряжённость электрического поля в зазоре:

$$E = \frac{U}{d}. \quad (11)$$

Учитывая сложившуюся практику работы в системе СГСЭ, измеряемое напряжение в вольтах должно быть переведено в статвольты:

$$U[\text{ст.в.}] = \frac{U[\text{В}]}{300}. \quad (12)$$

Отсюда получается использовавшаяся рабочая формула пересчета U [В] к E^2 $[(300\text{В})^2/\text{см}^2]$:

$$E^2 = \frac{U^2}{(300)^2(0,03)^2}. \quad (13)$$

В приближении малых углов для пересчета полученных отсчетов на компенсаторе к двойному лучепреломлению Δn использовалась калибровочная постоянная установки Q , найденная при измерении двулучепреломления в бензоле, — растворителе с известной константой Керра:

$$K = \frac{\Delta n}{E^2} = Q \cdot \frac{\sin 2\Delta\phi}{U^2}, \quad (14)$$

где $\Delta\phi = \phi - \phi_0$ — разность отсчёта, соответствующего моменту компенсации, и нулевого отсчёта. Значение Q для нашей установки: $Q =$

$2,4 \cdot 10^{-5}$. Выражение для искомого Δn в исследуемом образце, таким образом:

$$\Delta n = Q \cdot \frac{\sin 2\Delta\phi}{U^2} E^2. \quad (15)$$

Однако зная величину Q и связь между U [В] и E^2 $[(300\text{В})^2/\text{см}^2]$, нетрудно найти использовавшуюся рабочую формулу пересчета:

$$\Delta n = \frac{\sin 2\Delta\phi}{(0,03)^2(300)^2} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5}. \quad (16)$$

5.2 Установка для исследования неравновесного эффекта Керра

Была использована та же самая установка, что и для исследования равновесного ЭДЛ. Таким образом, величина Δn вычислялась аналогично.

Однако учитывая использование переменного напряжения, для нахождения эффективных U^2 и E^2 , необходимо было произвести нормировку. Таким образом, рабочая формула пересчета амплитуды синусоидального поля $U_{\text{пер}}$ [В] к E^2 $[(300\text{В})^2/\text{см}^2]$ имела вид:

$$E^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{U_{\text{пер}}^2}{(300)^2(0,03)^2}. \quad (17)$$

5.3 Установка для исследования эффекта Максвелла

Динамическое двулучепреломление в потоке (эффект Максвелла) измерялось на установке с фотоэлектрической регистрацией эффекта.

Ротор динамооптиметра приводился в равномерное вращение через систему шкивов, а скорость вращения в каждый момент определялась на частотомере ЧЭ-33 по частоте следования электрических импульсов фотоэлемента, на который падал пучок света, прерываемый перфорированным диском.

Был использован титановый динамооптиметр высотой 3,21 см, с внутренним ротором диаметром 3 см. Ширина зазора между ротором и статором составляла 0,022 см. Использовался полупроводниковый лазер *HLDPM12-655-5* с длиной волны $\lambda = 655$ нм. Относительная разность хода эллиптического поворотного компенсатора составляла $\Delta\lambda/\lambda = 0,036$. Для исключения температурных эффектов, путем водяного термостатирования прибор поддерживался при температуре 24°.

Число Рейнольдса Re , определяющее вероятность перехода от ламинарного течения к турбулентному, равно для зазора между соосными цилиндрами:

$$Re = \frac{\rho N R^2}{\eta}, \quad (18)$$

где ρ — плотность раствора, N — число оборотов в секунду, R — диаметр ротора, η — вязкость раствора [44]. Значение Re находилось значительно ниже пороговых значений для возникновения турбулентности.

Поскольку все измерения проводились при относительно малых сдвиговых напряжениях, при определении Δn делалось допущение, что оптические оси растворов образуют с направлением потока углы,

близкие к 45° .

Избыточный оптический коэффициент сдвига растворённого полимера $\Delta n/\Delta\tau$ определялся по формуле:

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{\Delta n_p - \Delta n_0}{g(\eta - \eta_0)}, \quad (19)$$

где η — вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя, Δn_p — двулучепреломление раствора, Δn_0 — двулучепреломление растворителя, $\Delta\tau$ — напряжение сдвига, g — градиент скорости, возникающий в жидкости. Поскольку зазор ΔR между статором и ротором был мал, градиент скорости предполагался постоянным. Величина градиента скорости определялась по скорости вращения ротора и известному зазору:

$$g = \frac{2\pi RN}{\Delta R}, \quad (20)$$

где R — среднее диаметров ротора и статора, N — число оборотов в секунду.

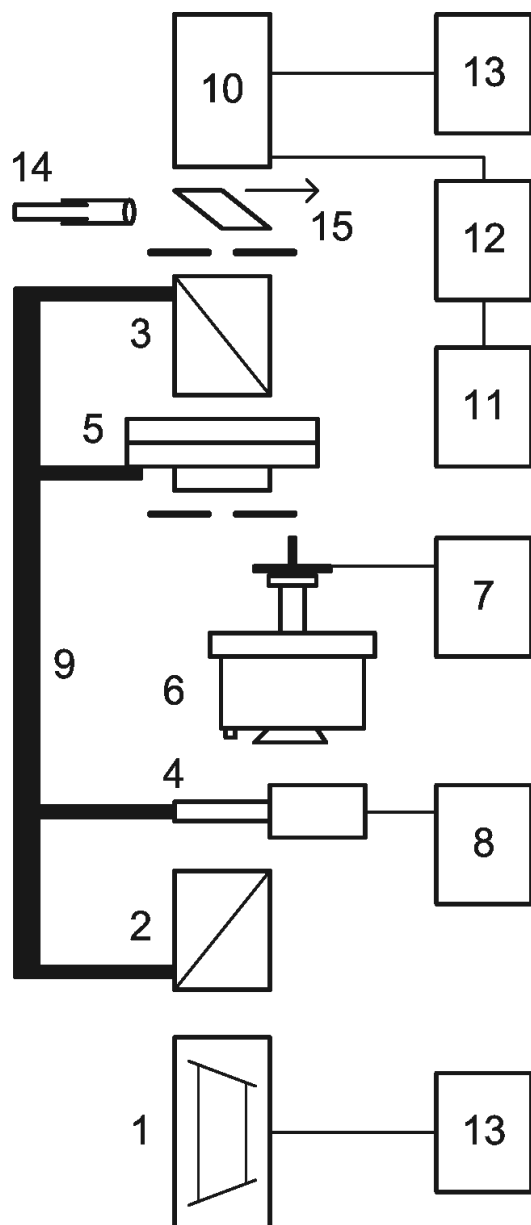


Рис. 6. Блок-схема установки для измерения ДЛП. На схеме: полупроводниковый лазер *HLDPM12-655-5* (1); поляризатор (2); анализатор (3); эллиптический модулятор (4); эллиптический компенсатор (5); динамооптиметр (6); электродвигатель (7); генератор, возбуждающий колебания модулятора (8); поворотный рычаг (9); фотоприемник (ФЭУ-14) (10); осциллограф (11); селективная система (12); блоки питания (13); зрительная труба (14); подвижная призма (15).

5.4 Вискозиметрия

Характеристическая вязкость растворов полимеров определялась при помощи капиллярных вискозиметров Оствальда по стандартной методике после длительного термостатирования при температуре 24°. Время истечения растворителей в использованных вискозиметрах составляло 60...90 с.

6 Экспериментальные результаты

6.1 Равновесное электрическое двулучепреломление

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ, иллюстрируют рис. 7 и рис. 8, на которых представлены зависимости двойного лучепреломления от квадрата напряжённости прямоугольно импульсного поля для растворов двух образцов («1» и «2») при разных концентрациях.

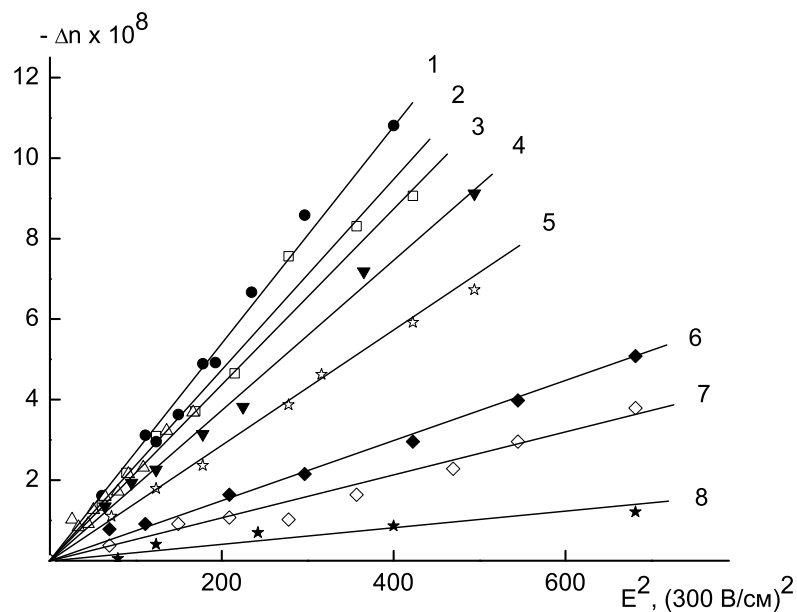


Рис. 7. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «1» в хлороформе при концентрациях $c = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (1), $c = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (2), $c = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (3), $c = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (4), $c = 0,52 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (5), $c = 0,17 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (6), $c = 0,09 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (7), для чистого хлороформа (8).

Зависимости ЭДЛ от квадрата напряжённости электрического поля при всех использованных концентрациях носят линейный характер, что указывает на выполнение закона Керра в использованной области

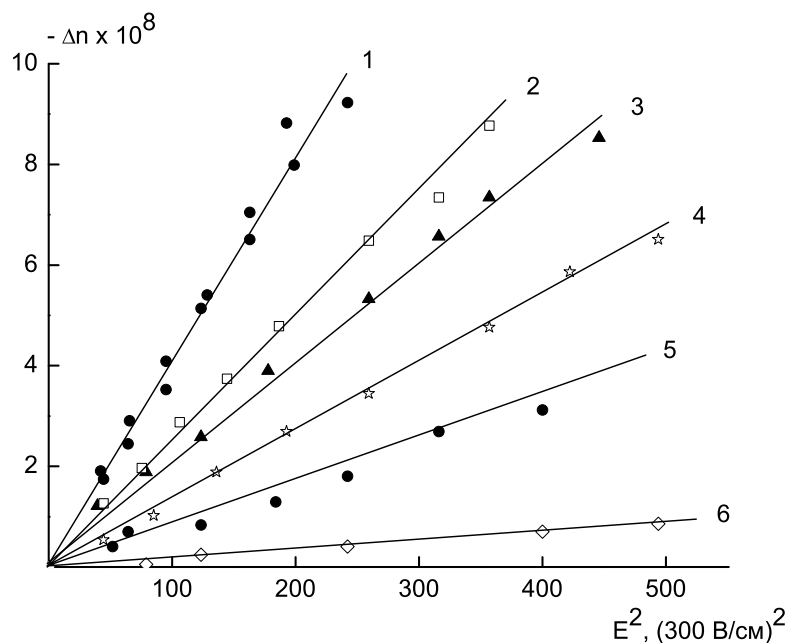


Рис. 8. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «7» в хлороформе при концентрациях $c = 1,32 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1), $c = 0,69 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (2), $c = 0,43 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (3), $c = 0,23 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (4), $c = 0,12 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (5), для чистого хлороформа (6).

напряжений и на молекулярную дисперсность исследованных растворов.

Аналогичные пучки зависимостей были получены и для растворов других образцов при различных концентрациях.

На рис. 9 представлены рассчитанные на основе этих и аналогичных данных зависимости констант Керра от массовой концентрации растворов.

Абсолютная величина константы Керра возрастает с разбавлением раствора. Подобные концентрационные зависимости наблюдались для ряда полимеров и ранее, в частности для ароматических полиамидов в диметилацетамиде и диметилсульфоксиде. Подобное возрастание, по всей видимости, следует связать с зарядовыми эффектами и измене-

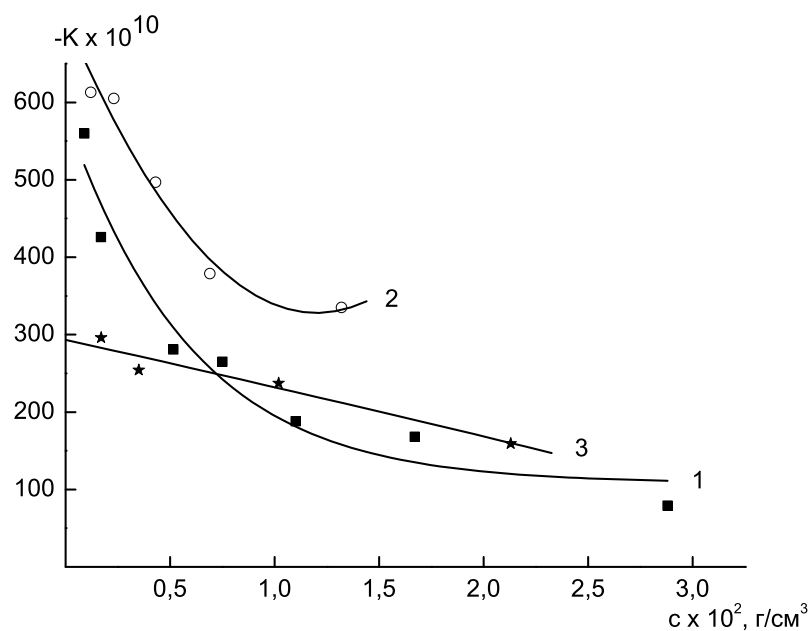


Рис. 9. Зависимость константы Керра от массовой концентрации полимера «1» (1), «6» (2), «7» (3).

нием диэлектрических характеристик растворов при изменении концентрации. Хлороформ, в котором были исследованы дендримеры, — это значительно менее полярный и электропроводящий растворитель, чем диметилацетамид и диметилсульфоксид.

Вместе с тем, следует подчеркнуть, что число сильнополярных амидных группировок в изученных полимерах на единицу длины основной цепи существенно больше, чем в ароматических полиамидах, что, по-видимому, и приводит к столь сильным концентрационным зависимостям константы Керра. Подобные зависимости от концентрации проявляются лишь при изучении равновесных электрооптических свойств растворов.

Концентрационные зависимости всех других величин (гидродинамических и оптических) носят обычный характер.

6.2 Неравновесное электрическое двулучепреломление

Результаты, полученные для растворов образцов в хлороформе методами электрического двойного лучепреломления иллюстрирует рис. 10, на котором приведены зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряжённости E^2 электрического прямоугольно-импульсного поля и синусоидально-импульсных электрических полей при различных частотах. Аналогичные пучки зависимостей были получены и для других образцов цилиндрических дендримеров в растворах в хлороформе и дихлоруксусной кислоте разных концентраций.

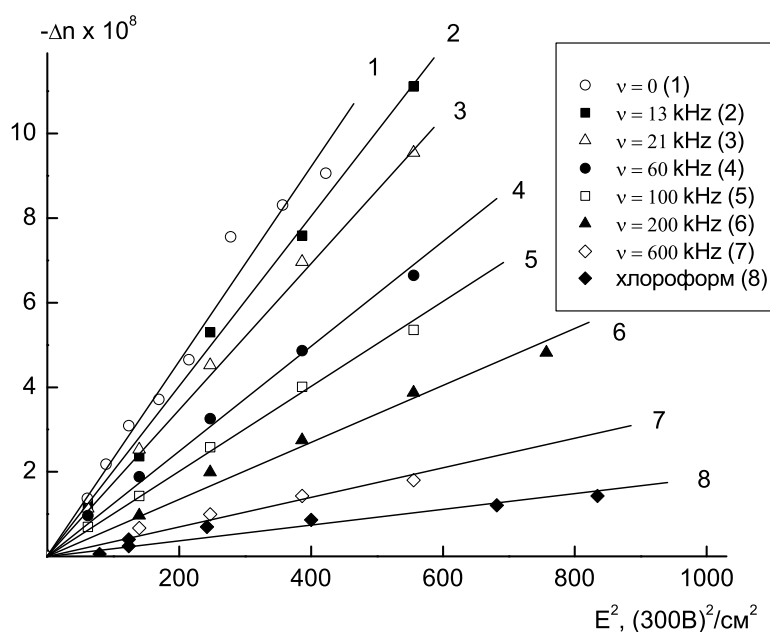


Рис. 10. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «1» концентрации $c = 2,88 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 13 кГц (2), 21 кГц (3), 60 кГц (4), 100 кГц (5), 200 кГц (6), 600 кГц (7), для чистого хлороформа (8).

Так, на рис. 11 и рис. 12 — аналогичные зависимости для образца («1») при концентрациях $c = 1,67 \cdot 10^{-2}$ г/см³ и $c = 1,10 \cdot 10^{-2}$ г/см³.

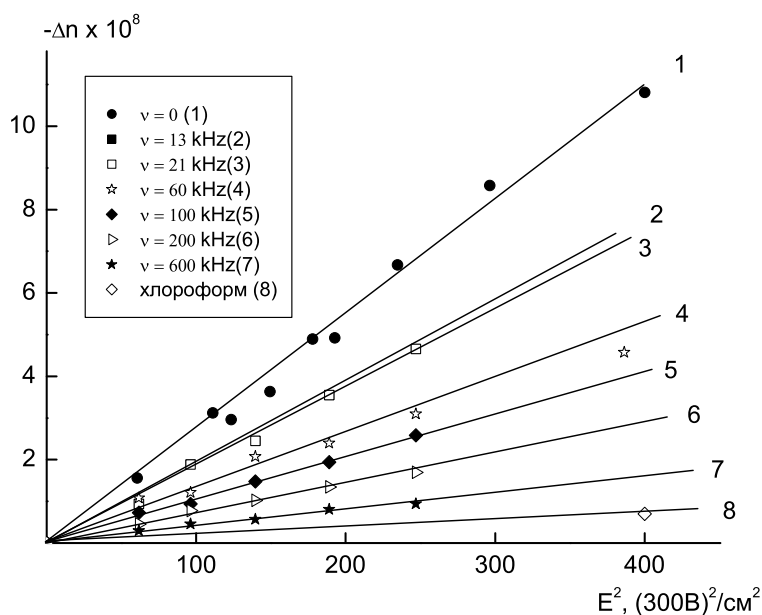


Рис. 11. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «1» концентрации $c = 1,67 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 13 кГц (2), 21 кГц (3), 60 кГц (4), 100 кГц (5), 200 кГц (6), 600 кГц (7), для чистого хлороформа (8).

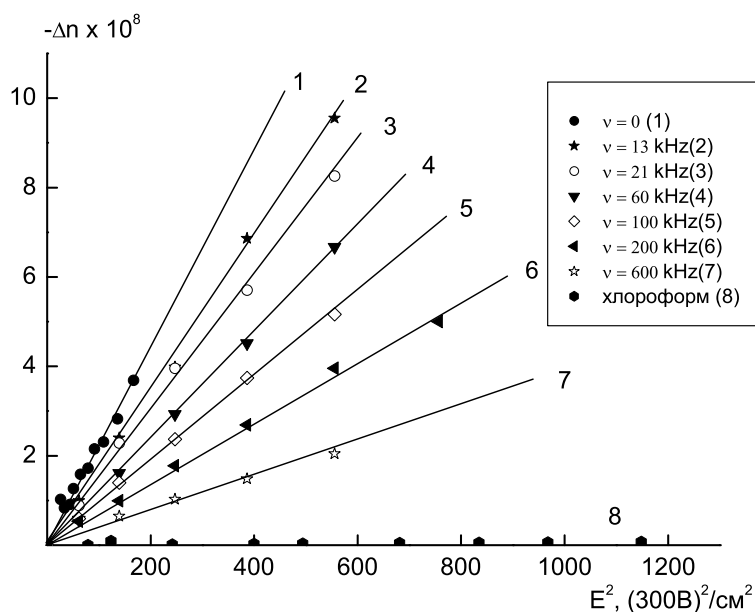


Рис. 12. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «1» концентрации $c = 1,10 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 13 кГц (2), 21 кГц (3), 60 кГц (4), 100 кГц (5), 200 кГц (6), 600 кГц (7), для чистого хлороформа (8).

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ на другом образце («7»), иллюстрируют рис. 13, 14, 15, 16, 17, на которых приведены зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца в хлороформе при различных концентрациях.

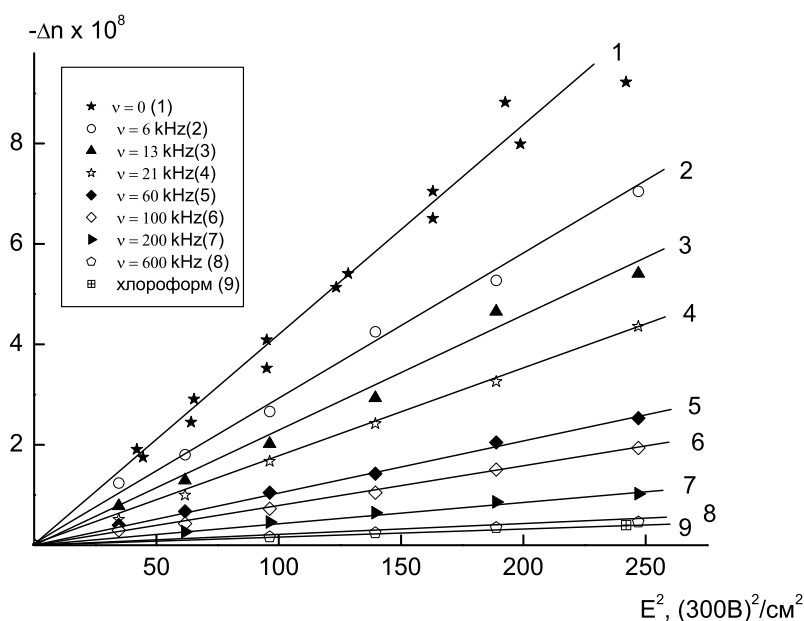


Рис. 13. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «7» концентрации $c = 1,32 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 6 кГц (2), 13 кГц (3), 21 кГц (4), 60 кГц (5), 100 кГц (6), 200 кГц (7), 600 кГц (8), для чистого хлороформа (9).

Экспериментальные точки на зависимостях ЭДЛ от квадрата напряжённости поля хорошо ложатся на прямые, что означает, в изученном диапазоне напряжённостей поля выполняется закон Керра. Для радиочастотного диапазона внешнего электрического поля ЭДЛ проявляет дисперсию.

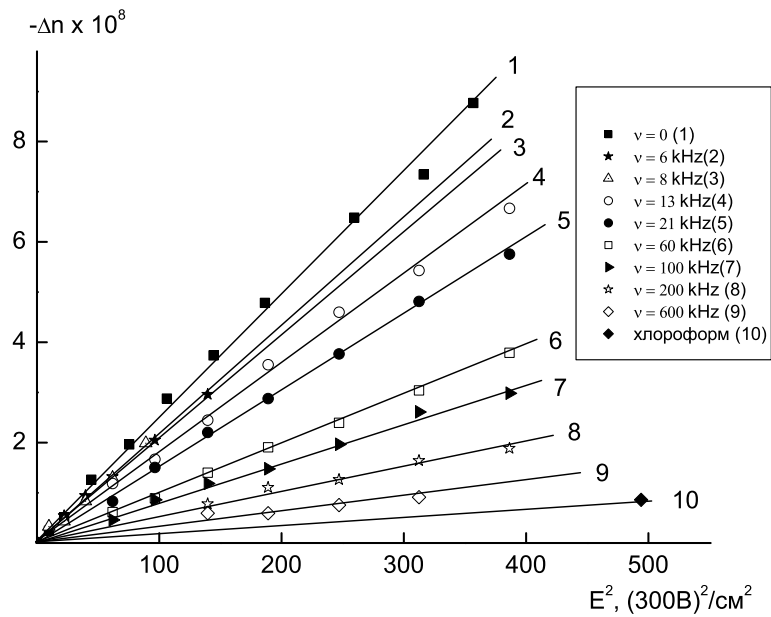


Рис. 14. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «7» концентрации $c = 0,69 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 6 кГц (2), 8 кГц (3), 13 кГц (4), 21 кГц (5), 60 кГц (6), 100 кГц (7), 200 кГц (8), 600 кГц (9), для чистого хлороформа (10).

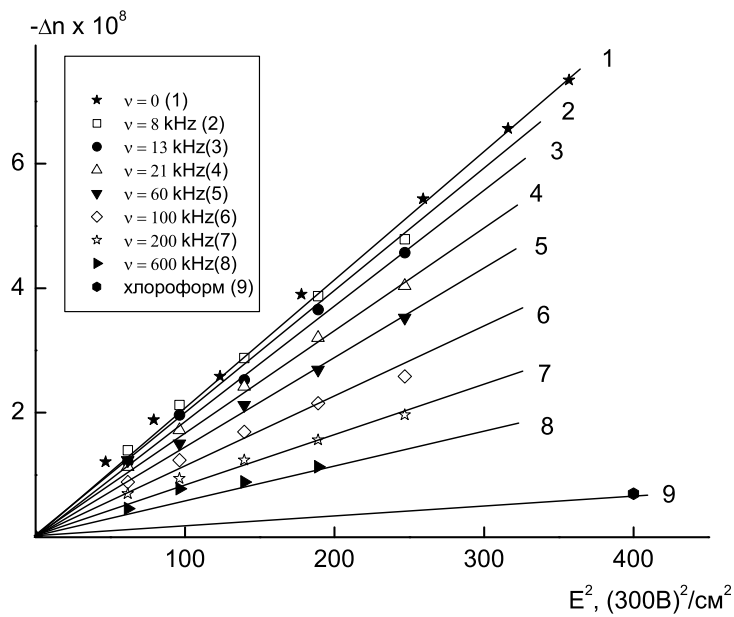


Рис. 15. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «7» концентрации $c = 0,43 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 8 кГц (2), 13 кГц (3), 21 кГц (4), 60 кГц (5), 100 кГц (6), 200 кГц (7), 600 кГц (8), для чистого хлороформа (9).

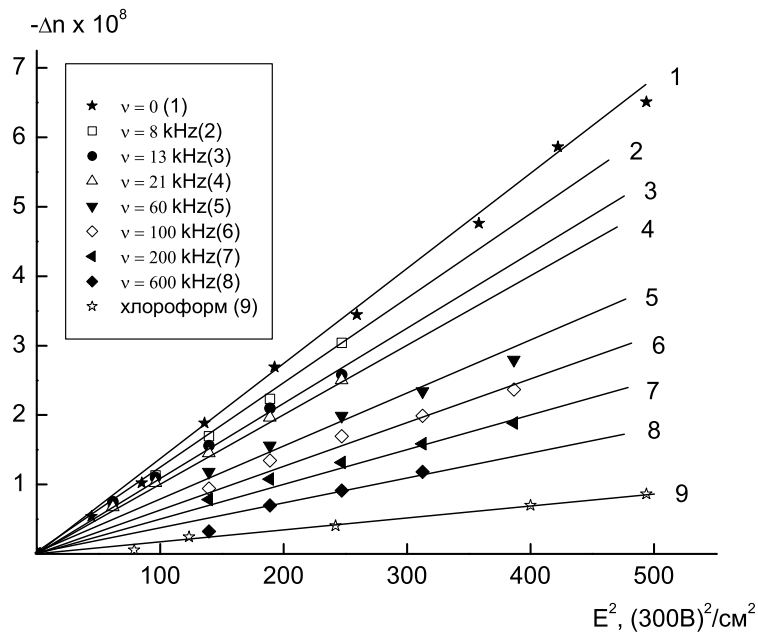


Рис. 16. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «7» концентрации $c = 0,23 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 8 кГц (2), 13 кГц (3), 21 кГц (4), 60 кГц (5), 100 кГц (6), 200 кГц (7), 600 кГц (8), для чистого хлороформа (9).

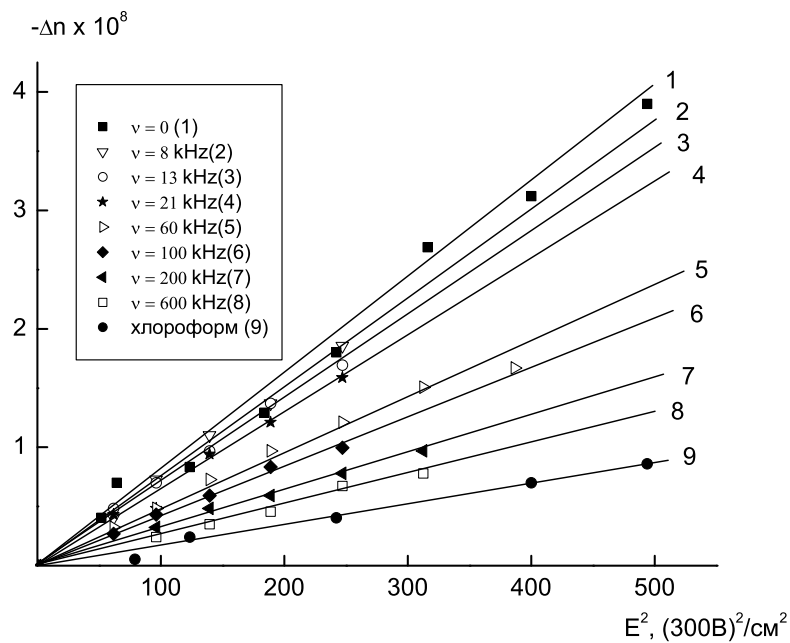


Рис. 17. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «7» концентрации $c = 0,12 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 8 кГц (2), 13 кГц (3), 21 кГц (4), 60 кГц (5), 100 кГц (6), 200 кГц (7), 600 кГц (8), для чистого хлороформа (9).

На основе рассчитанных значений приведённых констант Керра $K_\nu/K_{\nu \rightarrow 0}$ был построен ряд дисперсионных зависимостей, как, например, на рис. 18 и рис. 19 для отдельно взятого образца при различных концентрациях.

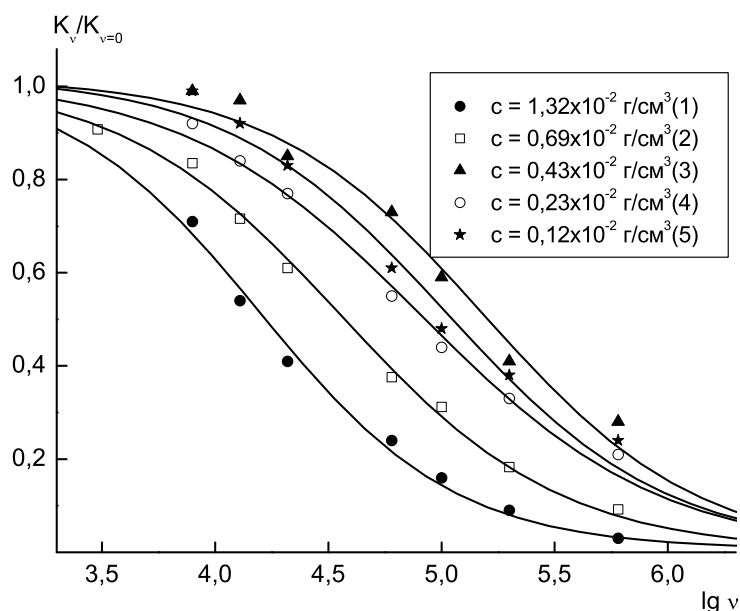


Рис. 18. Дисперсионные зависимости $K_\nu/K_{\nu \rightarrow 0}$ для раствора полимера «7» в хлороформе при концентрациях $c = 1,32 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1), $c = 0,69 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (2), $c = 0,43 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (3), $c = 0,23 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (4), $c = 0,12 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (5).

На рис. 20 приведены дисперсионные кривые для ряда изученных образцов при предельном разбавлении.

Из рис. 18, 19, 20 видно, что дисперсионные кривые спадают практически до нуля. Это указывает, что причиной ЭДЛ в растворах этого цилиндрического дендримера является наличие у макромолекул постоянного дипольного момента.

Измерения ЭДЛ при различных частотах электрического поля были проведены и для растворов образцов в дихлоруксусной кислоте.

Было обнаружено, что величина ЭДЛ уменьшается с ростом ча-

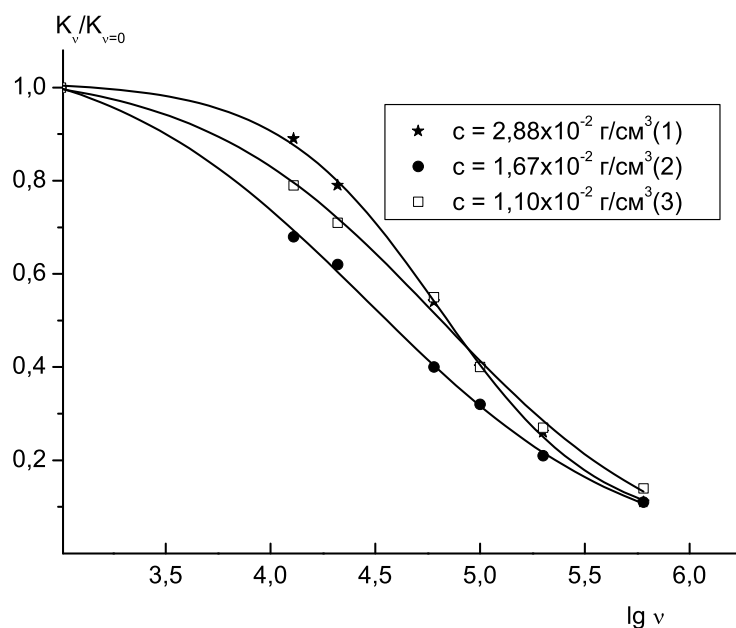


Рис. 19. Дисперсионные зависимости $K_\nu/K_{\nu \rightarrow 0}$ для раствора полимера «1» в хлороформе при концентрациях $c = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (1), $c = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (2), $c = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (3).

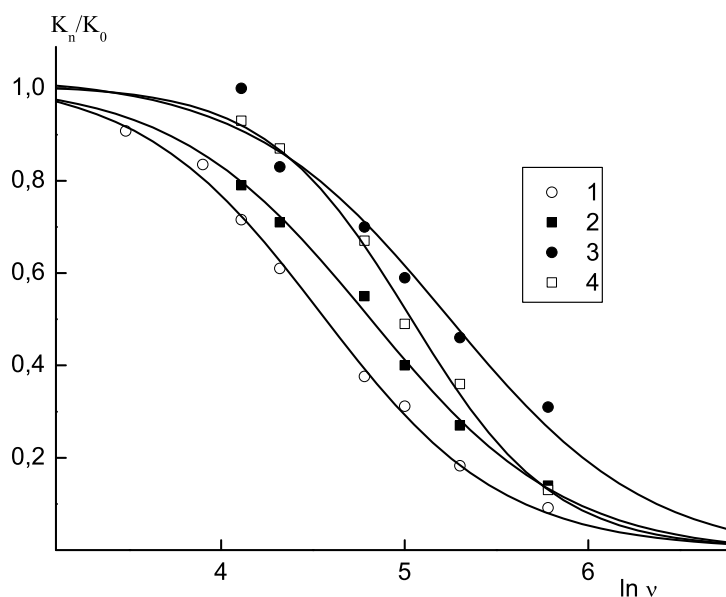


Рис. 20. Дисперсионные зависимости $K_\nu/K_{\nu \rightarrow 0}$ для растворов полимеров «7» (1), «1» (2), «5» (3), «4» (4) в хлороформе при наименьших изученных концентрациях.

стоты ν синусоидально-импульсного поля. Однако, в области частот, меньших 1 МГц (предельная частота для используемой установки), величина двойного лучепреломления ещё не спадала до половины своего

равновесного значения (рис. 21).

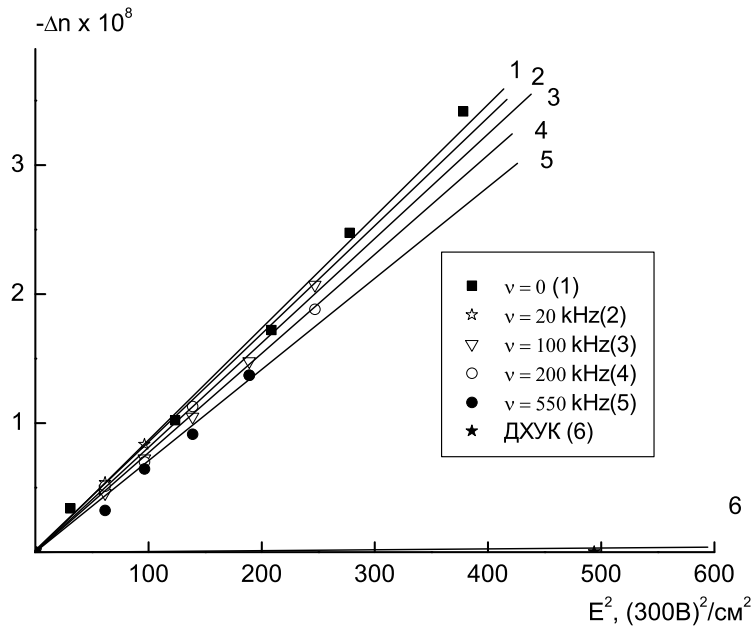


Рис. 21. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца «4» концентрации $c = 0,84 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в дихлоруксусной кислоте при частотах 0 Гц (1), 20 кГц (2), 100 кГц (3), 200 кГц (4), 550 кГц (5), для чистой дихлоруксусной кислоты (6).

Абсолютные значения констант Керра для растворов в дихлоруксусной кислоте оказались меньше соответствующих значений в хлороформе.

Значения констант Керра для каждого из образцов приведены в Приложении.

6.3 Двойное лучепреломление в потоке

Характер измеренных зависимостей двулучепреломления в потоке от приложенного напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ иллюстрируют рис. 22 и рис. 23, на которых приведены такие зависимости для растворов образцов в хлороформе, и рис. 24 с аналогичной зависимостью

для образца в дихлоруксусной кислоте. Каждый из графиков построен на основе данных для двух различных концентраций.

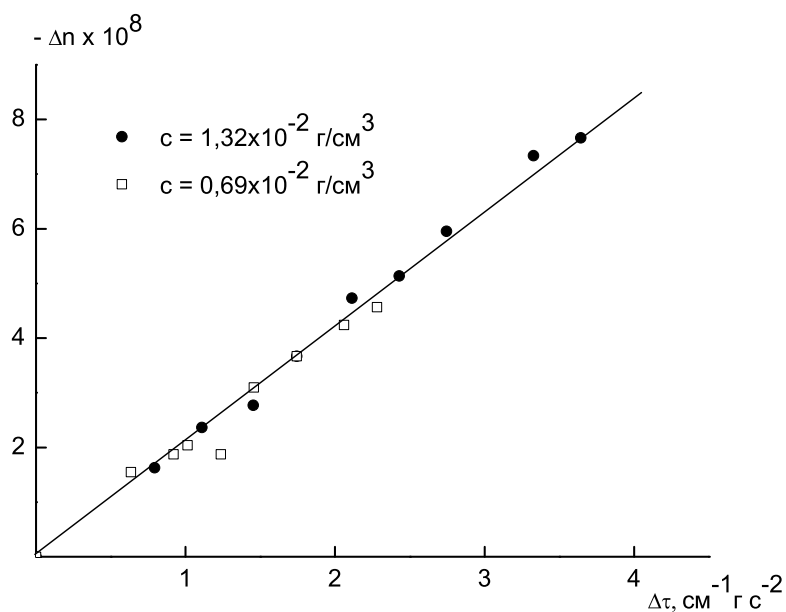


Рис. 22. Зависимость ДЛ от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для раствора полимера «7» в хлороформе при концентрациях $c = 1,32 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1) и $c = 0,69 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (2).

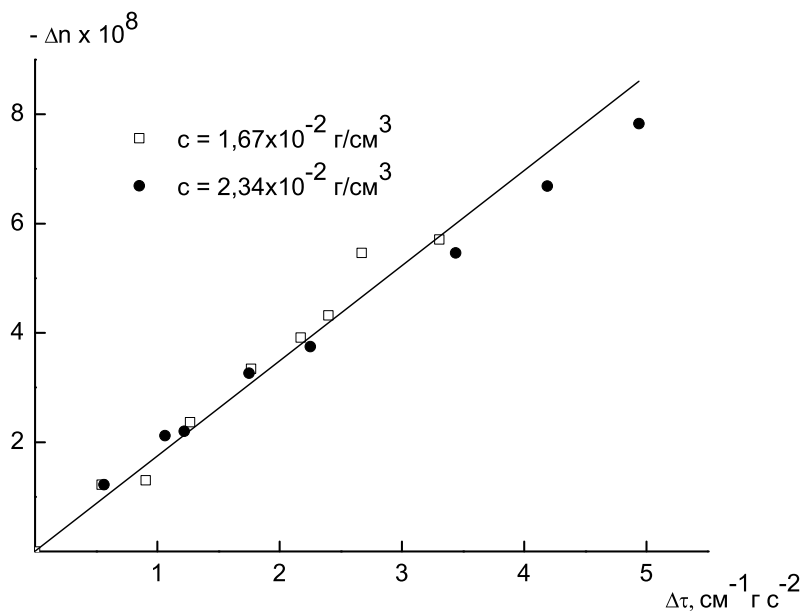


Рис. 23. Зависимость ДЛ от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для раствора полимера «1» в хлороформе при концентрациях $c = 1,67 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1) и $c = 2,34 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (2).

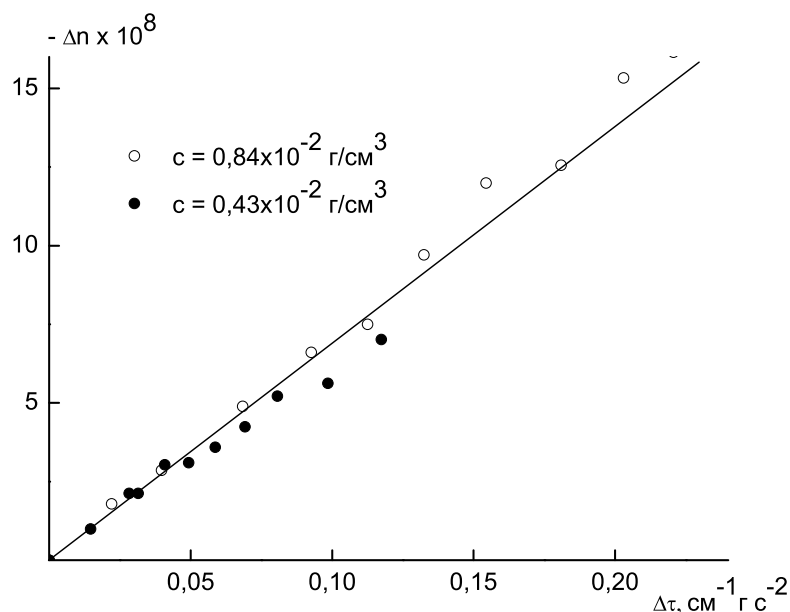


Рис. 24. Зависимость ДЛ от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для раствора полимера «4» в дихлоруксусной кислоте при концентрациях $c = 0,84 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1) и $c = 0,43 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (2).

Все другие исследованные образцы также показали прямолинейность зависимости ДЛ от $\Delta\tau$ и отсутствие концентрационных зависимостей.

По этим и аналогичным экспериментальным зависимостям, которые проходят через ноль, были определены оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ образцов (см. Приложение).

Отрицательный знак величины $\Delta n/\Delta\tau$ указывает на отрицательное значение оптической анизотропии мономерного звена Δa образцов как в хлороформе, так и в дихлоруксусной кислоте. Оптическая анизотропия Δa для полимеров первой и второй генерации также отрицательна.

7 Конформационный анализ макромолекул

7.1 Динамические характеристики макромолекул

Для определения масштабов движений макромолекул изученных образцов рассчитывались модельные коэффициенты F , характеризующие размеры и конформацию частиц [45].

Средние времена вращательной релаксации частиц $\tau = 1/(2D_r)$, молекулярные веса M и величины характеристической вязкости $[\eta]$ связаны соотношением:

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (21)$$

где D_r — коэффициент вращательной диффузии относительно короткой оси макромолекулы, η_0 — вязкость растворителя, а F — это интересующий нас модельный параметр.

Для жёстких частиц значения F изменяются в интервале от 0,13 для стержня до 0,42 для сферической частицы [45].

При анализе дисперсионных зависимостей для каждого из образцов находились средние времена дисперсионной релаксации согласно выражению:

$$\tau = \frac{1}{\omega_m}, \quad (22)$$

где $\omega_m = 2\pi\nu_m$ — частота, соответствующая половине спада дисперсионной зависимости ЭДЛ:

$$K_{\nu_m} = \frac{K_{\nu=0} - K_{\nu \rightarrow \infty}}{2}. \quad (23)$$

Полученные значения времён релаксации для каждого из образцов не проявляли монотонной зависимости от концентрации и поэто-

му усреднялись. Для расчёта F экспериментально измерялись также характеристические вязкости $[\eta]$.

Было обнаружено, что значения параметра F для растворов образцов в хлороформе ($\eta_0 = 0,547 \cdot 10^{-2}$ пз) находились в интервале 0,01...0,11, что указывает на крупномасштабный характер движения частиц в этом растворителе.

Экстраполируя зависимость Дебая начальные точки дисперсионной зависимости для растворов в дихлоруксусной кислоте ($\eta_0 = 7 \cdot 10^{-2}$ пз), можно оценить верхнюю границу времен релаксации молекул в дихлоруксусной кислоте и, соответственно, нижнюю границу коэффициента F , которая составила 3...6.

Такие значения F существенно больше, чем в хлороформе и почти на порядок выше предельного теоретического значения 0,42 для кинетически жёстких молекул.

Это позволяет сделать аргументированный вывод, что переориентация частиц в электрическом поле происходит не по крупно-, а по мелкомасштабному механизму, поскольку времена релаксации, соответствующие таким большим коэффициентам F , оказываются невозможными малыми для жёстких частиц.

Данный результат можно объяснить разрывом внутримолекулярных водородных связей и последующим возрастанием кинетической гибкости полимерных цепей в дихлоруксусной кислоте.

Схожее поведение наблюдалось и ранее для цилиндрических дендримеров с дендронами на основе L -аспарагиновой кислоты младших генераций [31, 32]. Значения τ и F собраны в Приложении.

7.2 Анализ коэффициентов поступательного трения и формы частиц

На основе данных о коэффициентах поступательной диффузии, независимо полученных методами изотермической диффузии и седиментации научной группой С. В. Бушина (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург) и методом динамического светорассеяния С. К. Филипповым [34, 35], был проведён анализ формы исследуемых макромолекул.

Величины коэффициентов поступательной диффузии, найденные в эксперименте, были пересчитаны в значения коэффициентов поступательного трения f отдельной частицы.

Значения коэффициентов поступательной диффузии D для образцов различных молекулярных весов представлены в табл. 1.

№	M	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$
«1»	76500	7,3
«2»	60300	7,5
«3»	59000	8,0
«4»	58600	8,5
«5»	48200	8,8
«6»	32500	9,7
«7»	30500	10,0
«8»	19000	12,6

Таблица 1.

№	$L \cdot 10^8$, см	$f \cdot 10^8$, эрг·с/см ²
«1»	72,3	5,67
«2»	57,0	5,52
«3»	55,8	5,18
«4»	55,4	4,87
«5»	45,6	4,70
«6»	30,7	4,27
«7»	28,4	4,14
«8»	18,0	3,29

Таблица 2.

Длина полимерной цепи рассчитывалась из найденной степени полимеризации и известной длины проекции одного мономерного звена на направление основной цепи:

$$L = \frac{M\lambda}{M_0}, \quad (24)$$

где M — молекулярный вес образца, M_0 — молекулярный вес мономерного звена, λ — проекция мономерного звена в направлении роста цепи.

В нашем случае $\lambda = 1,53 \cdot 10^{-8}$ см, $M_0 = 1656$ Да.

Коэффициенты поступательной диффузии были пересчитаны в коэффициенты поступательного трения одной молекулы согласно формуле Эйнштейна:

$$f = \frac{kT}{D}, \quad (25)$$

где k — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К в системе СГС), T — абсолютная температура (принималась равной 300 К).

Обработанные таким образом данные представлены в табл. 2.

Согласно теории, разработанной Фуджитой и сотрудниками [46, 47], коэффициент поступательного трения сфероцилиндров при статистической ориентации равен:

$$f = \frac{3\pi\eta_0 L}{\ln L/d + Q(d/L)}, \quad (26)$$

где $Q(d/L)$ — степенной ряд по параметру d/L :

$$Q\left(\frac{d}{L}\right) = 0,3863 + 0,6863\left(\frac{d}{L}\right) - 0,06250\left(\frac{d}{L}\right)^2 - 0,01042\left(\frac{d}{L}\right)^3 - \dots \\ 0,000651\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0,0005859\left(\frac{d}{L}\right)^5 + \dots \quad (27)$$

В представленном выражении L — продольный размер частицы, d — поперечный размер (диаметр) частицы, η_0 — вязкость растворителя. Моделирование исследуемых макромолекул сфероцилиндрами представляется оправданным в связи с установленной близостью их продольных и поперечных размеров [34], а также тем фактом, что конформация основной цепи полимеров в изученном диапазоне молекулярных весов близка к палочкообразной.

Аппроксимация зависимости f от расчётной длины цепи L показала, что формулы Фуджиты не могут описать экспериментальные точки ни при каких разумных величинах поперечного размера частиц (рис. 25).

Вместе с тем, если сдвинуть все экспериментальные точки вправо на 60 \AA , можно добиться удовлетворительного согласия эксперимента с теорией (рис. 25). Этот факт является прямым подтверждением того, что продольные размеры частиц превышают соответствующие длины

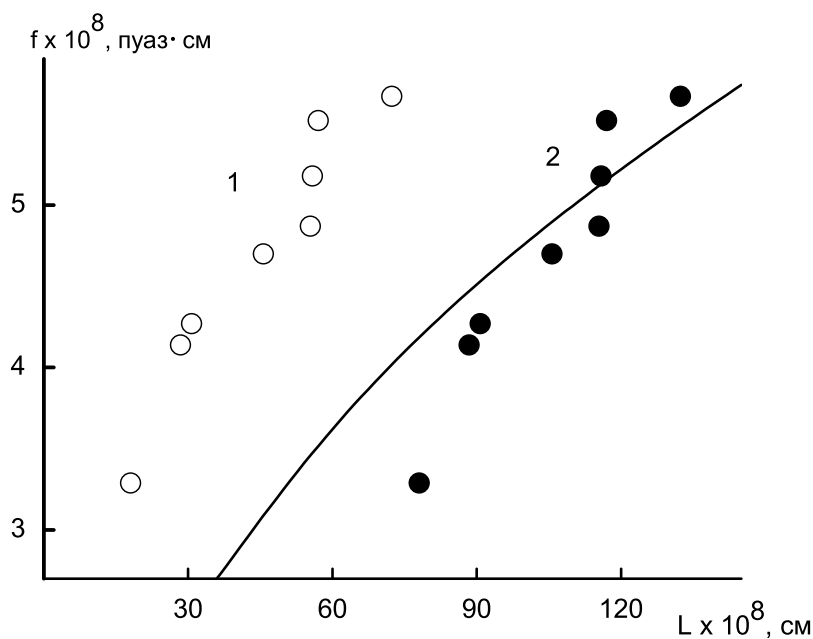


Рис. 25. Зависимость коэффициента поступательного трения молекул образцов от их продольных размеров в направлении роста полимерной цепи. 1 — расчётные длины основной полимерной цепи; 2 — те же данные, при параллельном переносе вправо на величину $L = 60 \text{ \AA}$, показывают реальные продольные размеры частиц, увеличившиеся из-за предполагаемой ориентации концевых дендронов вдоль основной цепи.

основных полимерных цепей.

Это явление, по всей видимости, можно интерпретировать следующим образом. Из-за пространственных внутримолекулярных взаимодействий, проявляющихся в стерическом отталкивании, концевые дендроны (прикреплённые к «первым» и «последним» мономерным звеньям цепи) ориентируются не перпендикулярно к основной цепи, а преимущественно вдоль неё (рис. 26).

Принимая во внимание оценки диаметра частиц в 80 \AA , наблюдаемое увеличение продольных размеров на 60 \AA представляется вполне разумным.

Именно такая ориентация концевых дендронов приводит к значительному увеличению гидродинамического радиуса для наиболее низ-

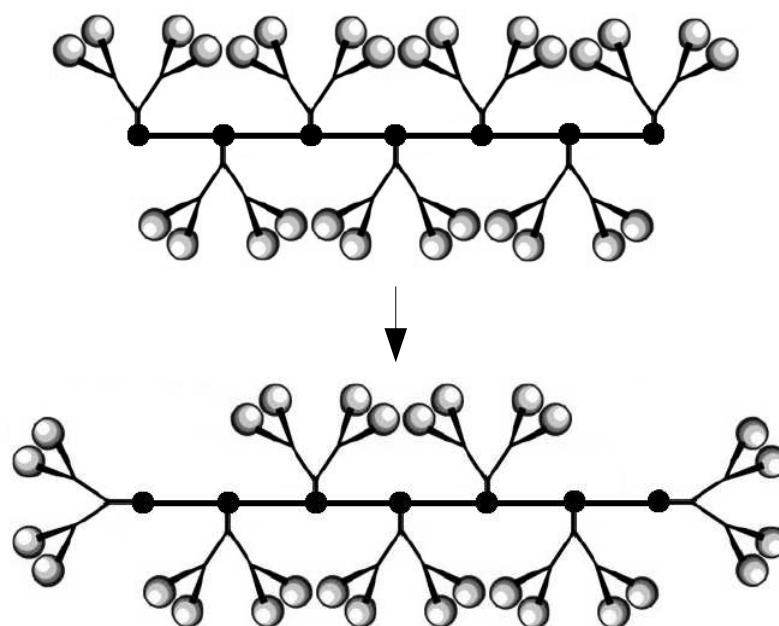


Рис. 26. Схема, иллюстрирующая ориентацию концевых дендронов вдоль основной полимерной цепи.

комолекулярных полимеров и, как следствие, к наибольшему отклонению экспериментальных точек от теоретической зависимости.

8 Обсуждение

8.1 Электрооптические и оптические характеристики образцов

Все изученные образцы при степенях полимеризации 10...40 оказались относительно близки друг к другу по значениям констант Керра и Максвелла.

Абсолютные значения констант Керра $((-100 \dots -300) \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1}\text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2})$ и констант Максвелла $((-50 \dots -200) \cdot 10^{-10} \text{ с}^2\text{см}/\text{г})$ для растворов в хлороформе превышают по абсолютной величине значения, полученные ранее для образцов младших генераций. Для растворов дендримера первой генерации в бромформе эти значения составили: $K = -150 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1}\text{см}^5(300 \text{ В})^{-2}$, $\Delta n/\Delta\tau = -50 \cdot 10^{-10} \text{ с}^2\text{см}/\text{г}$, для раствора дендримера второй генерации в бромформе, соответственно: $K = -60 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1}\text{см}^5(300 \text{ В})^{-2}$, $\Delta n/\Delta\tau = -25 \cdot 10^{-10} \text{ с}^2\text{см}/\text{г}$.

Рост константы Максвелла может быть связан с рядом факторов. Прежде всего, для полимеров третьей генерации, несмотря на ненулевой инкремент показателя преломления в хлороформе ($dn/dc = 0,062$) [35], роль оптических эффектов формы в эффекте Максвелла незначительна в связи с малой асимметрией формы исследуемых макромолекул. Экспериментальная величина $\Delta n/\Delta\tau$ этих полимеров близка поэтому к собственной величине оптического коэффициента сдвига $(\Delta n/\Delta\tau)_i$. Тем не менее, величины $(\Delta n/\Delta\tau)_i$ для полимеров третьей и второй генераций отличаются более чем в два-три раза.

Это может быть вызвано как возрастанием равновесной жёсткости цепи при увеличении номера генерации дендритных заместителей, так и возрастанием абсолютного значения оптической анизотропии мономерных звеньев Δa полимеров третьей генерации по сравнению со второй.

Изменения в оптической анизотропии Δa в свою очередь можно связать с ростом номера генерации цилиндрических дендримеров. Анизотропия оптической поляризуемости сегмента цепи может быть выражена как:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \beta A, \quad (28)$$

где A — длина сегмента Куна, β — анизотропия на единицу длины.

Значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для изученных образцов значительно выше, чем для ранее изученных дендримеров первой и второй генераций, что вызвано увеличением числа анизотропных амидных группировок в боковых дендронах.

Помимо этого, при увеличении номера генерации нельзя также исключить определённой свободы в ориентациях дендронов относительно основной полимерной цепи за счёт возрастания стерических взаимодействий.

Наблюдаемое увеличение абсолютного значения константы Керра также может быть связано с увеличением количества анизотропных группировок на единицу длины основной цепи, поскольку собственная оптическая анизотропия мономерного звена образцов отрицательна и определяется отрицательным вкладом боковых дендритных заместителей в оптическую анизотропию макромолекул.

Важно указать на совпадение знаков K и $\Delta n/\Delta T$ полимеров в хлороформе, что является следствием одинакового (крупномасштабного) механизма переориентации макромолекул в гидродинамическом и электрическом полях.

Уменьшение абсолютных значений константы Керра в дихлоруксусной кислоте по сравнению с растворами в хлороформе можно связать с уменьшением отрицательной оптической анизотропии мономерного звена полимера Δa , обнаруженной методом двулучепреломления в потоке.

8.2 Механизм переориентации макромолекул

Дисперсионные кривые образцов в растворах в хлороформе спадают практически до нуля. Это указывает на то, что именно дипольный механизм определяет переориентацию макромолекулы во внешнем поле, а причиной ЭДЛ в растворах этих цилиндрических дендримеров является наличие у макромолекул постоянного дипольного момента.

Исследование дисперсии ЭДЛ в радиочастотном диапазоне позволяет сделать выводы, что характер переориентации определяется физико-химическими свойствами растворителя.

На основе анализа модельных коэффициентов F установлено, что в растворах в хлороформе молекулы переориентируются согласно крупномасштабному механизму. Иными словами, введение в боковые цепи дендритных заместителей приводит к тому, что макромолекулы карбоцепного полимера приобретают высокую кинетическую жёсткость. В отличие от растворов в хлороформе, установлено, что в дихлорук-

сусной кислоте молекулы переориентируются по мелкомасштабному механизму.

Изменение механизма переориентации, по всей видимости, объясняется разрывом внутримолекулярных водородных связей, вызванным молекулами дихлоруксусной кислоты. Такое поведение интересно сравнить с данными для ранее изученных полимеров с дендронами первой и второй генераций на основе *L*-аспарагиновой кислоты [30, 31, 32, 33].

Разрыв водородных связей приводил для тех образцов к увеличению размеров макромолекул и возрастанию отрицательного оптического коэффициента сдвига. Данный эффект был связан с разрывом связей между удалёнными по цепи заместителями и раскрытием внутримолекулярных петель. Ситуация с изученными дендримерами третьей генерации противоположная — использование дихлоруксусной кислоты вместо хлороформа привело к уменьшению характеристической вязкости образцов, а следовательно, и размеров макромолекул в растворе.

Причина, по которой гидродинамические параметры макромолекул различны для полимеров третьей генерации и для образцов младших генераций, по-видимому, обусловлена малыми степенями полимеризации изученных образцов. Форма основной цепи макромолекул полимеров третьей генерации близка к палочкообразной, а потому водородные связи между удалёнными дендронами маловероятны, и изгиб основной цепи с образованием петли исключён.

Использование дихлоруксусной кислоты в качестве растворителя

для исследуемых образцов может приводить к определённым конформационным перестройкам внутри самих дендронов. Можно ожидать сворачивания длинных концевых алифатических цепочек C_6H_{13} , а также изменения угла наклона дендритных заместителей по отношению к основной полимерной цепи. Такая перестройка приводит к уменьшению объема макромолекул в растворе и уменьшению оптической анизотропии мономерного звена, что объясняет падение величины коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ полимеров в дихлоруксусной кислоты и характеристической вязкости $[\eta]$ растворов.

8.3 Внутримолекулярные взаимодействия и пространственная ориентация дендронов

Анализ коэффициентов поступательного трения позволил сформулировать заключение о преимущественной ориентации концевых дендронов вдоль основной полимерной цепи.

Это предположение согласуется с данными электрического двойного лучепреломления и двойного лучепреломления в потоке.

9 Результаты и выводы

1. Изучены образцы цилиндрических дендримеров третьей генерации с молекулярными весами в диапазоне 20000...80000.

2. Получены экспериментальные зависимости двойного лучепреломления от квадрата напряжённости прямоугольно-импульсного электрического поля и синусоидально-импульсных полей на ряде частот для ряда концентраций растворов каждого из образцов. Построены дисперсионные зависимости приведённой константы Керра при различных концентрациях, найдены времена релаксации. Исследованы зависимости двойного лучепреломления в гидродинамическом потоке от напряжения сдвига, найдены константы Максвелла. На основании данных о молекулярном весе образцов, найдены степени полимеризации, длины полимерной цепи, модельные коэффициенты F , произведен конформационный анализ, изучены динамические характеристики макромолекул.

3. Найденные абсолютные значения констант Керра и Максвелла превышают соответствующие значения для дендримеров младших генераций. Образцы третьей генерации обладают значительной отрицательной оптической анизотропией мономерного звена, заметно большей по абсолютному значению, чем полимеры первой и второй генераций той же серии.

4. Установлено, что для изученных образцов в области степеней полимеризации 10...40 макромолекулы обладают малой асимметрией формы.

5. Результаты, полученные гидродинамическими методами, указывают на преимущественную ориентацию концевых боковых дендронов вдоль основной молекулярной цепи, подтверждённую методами двулучепереломления в потоке и электрического двулучепереломления.

6. Структура боковых дендронов и номер их генерации определяют конформационные, оптические и дипольные характеристики макромолекул цилиндрических дендримеров. Установлено, что механизм переориентации определяется физическими и химическими свойствами растворителя.

7. Внутримолекулярные водородные связи в изученных цилиндрических дендримерах третьей генерации обеспечивают высокую кинетическую жёсткость. Разрыв водородных связей в дихлоруксусной кислоте приводит к резкому падению кинетической жёсткости макромолекул.

10 Приложение

Сводная таблица электрооптических, гидродинамических и конформационных характеристик образцов

Полученные электрооптические, гидродинамические и конформационные характеристики изученных образцов —

- характеристические вязкости $[\eta]$;
- коэффициенты поступательной диффузии D_d , полученные на экспериментальной установке по изучению изотермической диффузии;
- коэффициенты поступательной диффузии D_{DLS} , полученные методом динамического светорассеяния;
- молекулярные веса M_W , найденные из функции распределения по временам релаксации, полученным в экспериментах по динамическому светорассеянию;
- молекулярный вес M_{SD} , вычисленный для образца «1» в хлороформе с использованием экспериментальных значений D_d и коэффициента флотации полимера s , измеренного на аналитической ультрацентрифуге;
- молекулярные веса $M_{D\eta}$, найденные по экспериментальным значениям коэффициентов поступательной диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$;
- степени полимеризации N ;

- константы Максвелла ($\Delta n/\Delta\tau$);
- константы Керра K ;
- времена релаксации частиц τ и модельные параметры F

— сведены в таблицу 3.

Данные по коэффициентам поступательной диффузии и молекулярным весам получены С. К. Филипповым на автоматизированной установке *ALV-GmbH*; С. В. Бушиным, Л. Н. Андреевой, М. А. Безруковой и И. А. Стрелиной на поляризационном диффузомере и аналитической ультрацентрифуге типа *MOM 3170/B*; данные совместно опубликованы в [34, 35].

Таблица 3. Гидродинамические, оптические, электрооптические и конформационные характеристики образцов в хлороформе и дихлоруксусной кислоте

№	$[\eta]$, дл/г	$D_d \cdot 10^7$, см ² /с	$D_{DLC} \cdot 10^7$, см ² /с	M_W	M_{SD}	$M_{D\eta}$	N	$\Delta n/\Delta\tau \cdot 10^{10}$, с ² см/г	$K \cdot 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	$\tau \cdot 10^6$, с	F
Растворы в хлороформе											
«1»	0,16	7,3			76500		46	-170	-(170...560)	2,4	0,06
«2»	—		7,5 ± 0,3	60300			36				
«3»	0,14	8				59000	36	-165	-(250...330)	0,8	0,11
«4»	0,12	8,5				58600	35	-220	-(210...270)	1,2	0,06
«5»	0,12		8,8 ± 0,2	48200		51000	30				
«6»	0,14	9,7				32500	20	-205	-(160...295)	6	0,01
«7»	0,14	10	8,3 ± 0,3	30500		30000	18	-170	-(185...260)	1,2	0,04
«8»	0,11	12,6				19000	11	-150	-(170...560)	2	0,01
Растворы в дихлоруксусной кислоте											
«3»	0,08					59000	36	-70	-(90...115)	<0,2	>3,3
«4»	0,08					58600	35	-65	-(105...125)	<0,1	>6,5
«7»	0,10			30500			18	-68			

$[\eta]$ — характеристические вязкости; D_d — коэффициенты поступательной диффузии, найденные методом изотермической диффузии; D_{DLS} — коэффициенты поступательной диффузии, полученные методом динамического светорассеяния; M_W — молекулярные веса, найденные по данным динамического светорассеяния; молекулярный вес M_{SD} , вычисленный для образца «1» с использованием значений D_d и коэффициента флотации полимера s ; $M_{D\eta}$ — молекулярные веса, найденные на основе коэффициентов поступательной диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$; N — степени полимеризации; $(\Delta n/\Delta\tau)$ — константы Максвелла; K — константы Керра; τ — времена релаксации частиц; F — модельные параметры, характеризующие форму и конформацию частиц.

Список литературы

- [1] P.J. Flory. *Molecular Size Distribution In Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A-R-Bf-1 Type Units*. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2718-2723 (1952)
- [2] *Dendrimers*. Ed. by F. Vögtle (Springer-Verlag, 1998)
- [3] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith. *A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules*. Polym. J. (Tokyo), **17**, 117-132 (1985)
- [4] G.R. Newkome, Z. Yao, G.R. Baker and V.K. Gupta. *Cascade Molecules: A New Approach to Micelles*. J. Org. Chem., **50**, No. 11, 2003-2004 (1985)
- [5] Музафаров А. М., Ребров Е. А., Папков В. С. *Объёмнорастущие полиорганосилоксаны. Возможности молекулярного конструирования в высокофункциональных системах // Успехи химии*. — 1991. — Т. 60, № 7. — С. 1596—1612
- [6] M. Freemantle. *Blossoming of Dendrimers: Conference Explores Design, Synthesis, Structure, and Potential Applications of Highly Branched Macromolecules*. Chemistry and Engineering News, 27-35 (Nov. 1 1999)
- [7] V. Percec, W.-D. Cho, P.E. Mosier, G. Ungar and D.J.P. Yearley. *Structural Analysis of Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers Quantifies the Concept of Monodendron Shape Control by Generation Number*. J. Chem. Amer. Soc., **120**, 43, 11061-11070 (1998)
- [8] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade and V. Maraval. *The Specific Contribution of Phosphorus in Dendrimer Chemistry*. Chem. Commun., 2929-2942 (2002)
- [9] B. Mandelbrot. *Les objets fractals, survol du langage fractal* (Flammarion, 1975)
- [10] B. Klajnert, M. Brysewska. *Dendrimers: Properties and Applications*. Acta Biochemica Polonica, **48**, 1, 198-208 (2001)

- [11] D.K. Smith, F. Diederich. *Supramolecular Dendrimer Chemistry: A Journey Through the Branched Architecture*. Top. Curr. Chem., **210**, 183-227 (2000)
- [12] K. Sugiura. *An Adventure in Macromolecular Chemistry Based on the Achievements of Dendrimer Science: Molecular Design, Synthesis, and Some Basic Properties of Cyclic Porphyrin Oligomers to Create a Functional Nano-Sized Space*. Top. Curr. Chem., **228**, 65–85 (2003)
- [13] N. Ouali, S. Méri, A. Skoulios and L. Noirez. *Backbone Stretching of Wormlike Carbosilane Dendrimers*. Macromolecules, **33**, 6185-6193 (2000)
- [14] A.V. Lezov, A.B. Mel'nikov, S.K. Filippov, G.E. Polushina, E.A. Antonov, M.E. Mikhailova and E.I. Ryumstev. *Hydrodynamic and Conformational Properties of Dendron-Modified Polystyrene Molecules*. Polymer Sci. A, **48**, No. 3, 325-331 (2006)
- [15] I. Neubert, E. Amoulong-Kirstein, A.D. Schlüter, H. Dautzenberg. *Polymerization of Styrenes with Dendritic Fragments of the First, Second, and Third Generation*. Macromol. Chem. Phys., **17**, 517-527 (1996)
- [16] Polymer, liquid crystal and supramolecular structures group, University of Sheffield, 2005, retrieved at http://www.materials.dept.shef.ac.uk/liquid_crystal/dend/
- [17] C.C. Lee, J.M.J. Fréchet. *Synthesis and Conformations of Dendronized Poly(L-lysine.)* Macromolecules, **39**, No. 2, 476-481 (2006)
- [18] A. Lubbert, T.Q. Nguen, F. Sun, S.S. Sheiko and H.A. Klok. *L-Lysine Dendronized Polystyrene*. Macromolecules, **38**, No. 6, 2064-2071 (2005)
- [19] L. Harnau, S. Rosenfeldt and M. Ballauff. *Structure Factor and Thermodynamics of Rigid Dendrimers in Solution*. J. Chem. Phys., **127**, 014901-014906 (2007). arXiv: 0705.3331v1
- [20] P.-G. de Gennes. *Nanoparticles and Dendrimers: Hopes and Illusions*. Croatica Chemica Acta, **71**, 4, 833-836 (1998)

- [21] M. Mondeshki, G. Mihov, R. Graf, H.W. Spiess, K. Mullen, P. Papadopoulos, A. Gitsas and G. Floudas. *Self-Assembly and Molecular Dynamics of Peptide-Functionalized Polyphenylene Dendrimers*. *Macromolecules*, **39**, No. 26, 9605-9613 (2006)
- [22] S. Langereis, M.A.C. Broeren, I.M. de Jong, M.H.P. van Genderen and E.W. Meijer. *Biomedical Applications of Dendrimers*. Eindhoven University of Technology, 2001, retrieved at <http://www.bmt.tue.nl/research/pdf/postersonderzoekdag2001/slangereis.pdf>
- [23] R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chernik and L.K. Yeung. *Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis*. *Acc. Chem. Research*, **34**, 3, 181-190 (2001)
- [24] Цитата по: *Dendrimers: Branching Out Into New Realms of Molecular Architecture*. Berkeley Lab Research Review (2001)
- [25] S.V. Bushin, N.V. Girbasova, E.V. Belyaeva, M.A. Bezrukova, L.N. Andreeva and A.Yu. Bilibin. *Hydrodynamic, Optical and Conformational Properties of Acrylic Polymers Bearing Side Dendrons*. *Polymer Sci. A*, **44**, No. 6, 632-639 (2002)
- [26] N.V. Tsvetkov, V.O. Ivanova, I.V. Ksenofontov, N.V. Girbasova and A.Yu. Bilibin. *Large-Scale Reorientation of Cylindrical Dendrimers in Electric Fields*. *Polymer Sci. A*, **45**, No. 2, 145-148 (2003)
- [27] N.V. Girbasova, I.I. Migunova, I.R. Raspopova and A.Yu. Bilibin. *Polymerization of Acrylic Monomers with Dendrons Based on Dicarboxylic α -Amino Acid Units*. *Polymer Sci. A*, **45**, No. 4, 550-561 (2003)
- [28] S.V. Bushin, N.V. Tsvetkov, L.N. Andreeva, E.V. Belyaeva, V.O. Ivanova, M.A. Bezrukova, N.V. Girbasova and A.Yu. Bilibin. *Conformational, Dynamic, and Electrooptical Properties of Macromolecules of L-Aspartic Acid-Based Cylindrical Dendrimers: Effect of Solvent*. *Polymer Sci. A*, **47**, No. 2, 175-182 (2005)

- [29] L.N. Andreeva, N.V. Girbasova, E.V. Belyaeva, S.V. Bushin, V.O. Ivanova, T.M. Kudryavtseva, A.Yu. Bilibin and N.V. Tsvetkov. *Linear Dendronized Polymers: Optical, Dynamic, and Conformational Properties in Different Solvents*. Polymer Sci. A, **47**, No. 8, 875-884 (2005)
- [30] N.V. Tsvetkov, L.N. Andreeva, E.V. Belyaeva, S.V. Bushin, V.O. Ivanova, T.M. Kudryavtseva, I.V. Mukhina, N.V. Girbasova, G.G. Egorova and A.Yu. Bilibin. *Hydrodynamic, Conformational and Electrooptical Properties of Cylindrical Dendrimers with Dendron Ionic Addition in Solutions*. Polymer Sci. A, **48**, No. 5, 520-526 (2006)
- [31] A.Yu. Bilibin, N.V. Girbasova, A.V. Matsuk, I.I. Migunova, I.V. Mukhina, G.G. Egorova, V.P. Alyab'eva, L.N. Andreeva and S.V. Bushin. *Properties of Dendronized Acrylic Polymers: Effect of Composition and Structure of Peripheral Groups*. Polymer Sci. A, **49**, No. 4, 363-372 (2007)
- [32] S.V. Bushin, L.N. Andreeva, N.V. Girbasova, M.A. Bezrukova, V.P. Alyab'eva, N.V. Tsvetkov and A.Yu. Bilibin. *Hydrodynamic and Conformational Properties of Poly(acrylate) Molecules with Side Dendrons Based on L-Aspartic Acid*. Polymer Sci. A, **49**, No. 7, 843-850 (2007)
- [33] N.V. Tsvetkov, L.N. Andreeva, S.V. Bushin, N.V. Girbasova and A.Yu. Bilibin. *Maxwell and Kerr Effects in Solutions of Linear Dendritic Macromolecules*. Polymer Sci. A, **50**, No. 2, 119-128 (2008)
- [34] S.V. Bushin, N.V. Tsvetkov, I.A. Martchenko, V.O. Ivanova, L.N. Andreeva, N.V. Girbasova, V.P. Alyabyeva and A.Yu. Bilibin. *Hydrodynamic, Optical and Electrooptical Properties of Hyper-Branched Macromolecules with Side Dendrons Based on L-Aspartic Acid*. Proc. 6th International Symposium *Molecular Order and Mobility in Polymer Systems* (St Petersburg, Russia, June 6-8, 2008), p. 98
- [35] Цветков Н. В., Андреева Л. Н., Филиппов С. К., Бушин С. В., Безрукова М. А., Марченко И. А., Стрелина И. А., Алябьева В. П., Гирбасо-

ва Н. В., Билибин А. Ю. *Гидродинамические, оптические и электрооптические свойства макромолекул цилиндрических дендримеров третьей генерации в хлороформе и дихлоруксусной кислоте* // Высокомолекул. соед. (2008, в печати)

- [36] I. Martchenko, N. Tsvetkov. *Third-Generation Cylindrical Dendrimers Based on L-Aspartic Acid in Solutions: Hydrodynamic and Electrooptical Properties*. Trudy MFTI (accepted in January 2008.) arXiv:0809.3907v1 [cond-mat.soft]
- [37] I.A. Martchenko. *Third-Generation Cylindrical Polymers Based on L-Aspartic Acid in Chloroform Solutions: Electrooptical, Optical and Hydrodynamic Properties* // Труды науч. конф. «Физика и прогресс» (СПбГУ, 25–27 октября 2006 г.). — С. 184–186
- [38] Цветков Н. В., Андреева Л. Н., Стрелина И. А., Дмитриева Т. А., Марченко И. А., Гирбасова Н. В., Билибин А. Ю. *Эффекты Керра и Максвелла в растворах макромолекул с дендронами в боковых группах* // Тезисы докладов 4-й Всероссийской каргинской конференции (МГУ, 29 января–2 февраля 2007 г.). — Т. 3, С. 65.
- [39] I.A. Martchenko, N.V. Tsvetkov. *Macromolecules of Third-Generation Cylindrical Dendrimers Based on L-Aspartic Acid in Chloroform Solutions: Electrooptical, Optical and Hydrodynamic Properties*. Abstr. 3rd St Petersburg Young Scientists Conference (with international participation) *Modern Problems of Polymer Science* (Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia, April 17–19, 2007), p. 220
- [40] I.A. Martchenko. *Hydrodynamic, Electrooptical and Optical Properties of Solutions of Third-Generation Cylindrical Dendrimers Based on L-Aspartic Acid* // Труды науч. конф. «Физика и прогресс» (СПбГУ, 14–16 ноября 2007 г.). — С. 306–310
- [41] Марченко И. А., Цветков Н. В. *Цилиндрические дендримеры (на осно-*

ве *L*-аспарагиновой кислоты) в растворах: гидродинамические и электрооптические свойства // Труды 50-й Научной конференции МФТИ (Москва, Долгопрудный, 23–26 ноября 2007 г.). — С. 98–99

- [42] N.V. Tsvetkov, I.A. Martchenko, L.N. Andreeva and S.V. Bushin. *Electrooptical and Hydrodynamic Properties of the Macromolecules of Third-Generation Cylindrical Dendrimers with Dendrons Based on L-Aspartic Acid*. Proc. 4th St Petersburg Young Scientists Conference (with international participation) *Modern Problems of Polymer Science* (Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia, April 15-17, 2008), p. 2-P-68
- [43] И. А. Марченко. *Макромолекулы с боковыми дендронами на основе L-аспарагиновой кислоты: свойства и конформационный анализ* // Тезисы науч. конф. «Физика и прогресс» (СПбГУ, 11–21 ноября 2008). — С. 111
- [44] R.K. Sinnott. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering, Vol. 6: Chemical Engineering Design*. (Butterworth-Heinemann, 4th ed, 1999), p. 473
- [45] Цветков В. Н. *Жёсткоцепные полимерные молекулы*. — Л.: Наука, 1986. — С. 335, 339
- [46] T. Norisuye, M. Motowoka and H. Fujita. *Wormlike Chains Near the Rod Limit: Translational Friction Coefficient*. *Macromolecules*, **12**, No. 2, 320-323 (1979)
- [47] Цветков В. Н. *Жёсткоцепные полимерные молекулы*. — Л.: Наука, 1986. — С. 39–40