

УДК 541.64:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ С ФУЛЛЕРЕНОВЫМ ЯДРОМ

© 2000 г. П. Н. Лавренко, Л. В. Виноградова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 29.07.99 г.

Принята в печать 30.12.99 г.

Исследованы скоростная седиментация, поступательная диффузия и вязкостные свойства молекул звездообразных ПС с фуллереновым ядром в разбавленном растворе в бензole при 295 К. Определены ММ полимеров, гидродинамический радиус макромолекулы и число ветвлений. Обсуждается форма молекул звездообразных ПС с фуллереновым ядром в растворе. Результаты сопоставлены с трансляционной и вращательной подвижностью привитых ПС-цепей, молекул линейных ПС с равной ММ и фуллерена C_{60} .

ВВЕДЕНИЕ

Недавно были синтезированы одно- и двухъядерные фуллеренсодержащие полистиролы (**ФПС**) [1–3], рассматриваемые как перспективные модельные соединения с регулярной звездообразной структурой молекул и особыми оптическими и электрическими свойствами [4]. В этих соединениях к молекуле фуллерена, служащей ядром, ковалентно присоединены (за счет реакции C_{60} с активной концевой группой) несколько цепей ПС одинаковой длины. Факт прививки подтверждается хроматографическими данными [5].

Для характеристики формы молекулы ФПС в растворе в настоящей работе гидродинамическими методами исследованы два образца ФПС, различающиеся по структуре ядра молекулы. В молекуле ФПС-1 ядром служит одна молекула C_{60} , а в молекуле ФПС-2 ядро состоит из двух частиц C_{60} , соединенных через атом кремния, и к каждой из них привито по шесть одинаковых ветвей ПС с массой 3.7×10^3 каждая. Исследования выполнены теми же методами, что были использованы нами ранее при изучении свойств фуллерена C_{60} [6, 7]. Полученные данные сопоставлены со свойствами линейных ПС равной ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики приготовления “живых” ПС-ветвей и получения образцов ФПС-1 и ФПС-2 описаны ранее [1, 3]. Использовали мольное соотношение реагентов ПС-литий : фуллерен = 6 : 1. В этих же работах указан способ приготовления образцов линейного ПС с разными ММ, обозначенных ниже как ПС-3.7, ПС-20 и ПС-50. Последние служили в настоящей работе модельными соединениями, линейными аналогами ФПС-1 и ФПС-2.

Растворы готовили при комнатной температуре в течение 1 суток непосредственно перед экспериментом. Все измерения выполняли в разбавленных растворах при 295 К. В качестве растворителя использовали бензол квалификации х.ч. с плотностью $\rho_0 = 0.877$ г/мл, вязкостью $\eta_0 = 0.625$ сП и показателем преломления $n_D = 1.4995$.

Свободную диффузию молекул в растворе наблюдали в диффузометре Цветкова [8] с использованием специальной кюветы (h – длина кюветы по ходу светового луча) с дистанционным управлением с помощью сжатого воздуха [9]. Конструкция кюветы позволяет проводить быстрое наслаждение и (при необходимости) осуществлять искусственное обострение концентрационной границы в начале эксперимента.

Гидродинамические свойства ФПС, линейных ПС и фуллерена C₆₀ в бензole при 295 К

Образец	[η], мл/г		$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , мл/г	$M_{\text{ср}} \times 10^{-3}$	$M_{sD} \times 10^{-3}$	R_h , нм
	бензол	толуол					
ФПС-1	9.8	10.0*	11 ± 1	0.10	22.9	24 ± 4	3.1
ФПС-2	—	10.0	11.6 ± 0.5	0.10	45.9	—	2.9
C ₆₀	—	—	73 ± 4	≥ 0.24	0.72	—	0.47
ПС-3.7	6.9	6.3	20.4 ± 0.7	0.09	—	4.4**	1.7
ПС-20	17.4	17.5	9.8 ± 0.4	0.11	—	23**	3.5
ПС-50	28.4	28.0	5.65 ± 0.05	0.09	—	49**	6.1

* Для полимера сходной структуры в работе [15] получено значение $[\eta] = 9.7$ мл/г, близкое к данным настоящей работы.

** Значения ММ вычислены с использованием $[\eta]$ (толуол) и уравнения $[\eta]$ (дл/г) = $3.45 \times 10^{-4} M^{0.62}$, полученного для ПС в толуоле в работе [16].

Скоростную седиментацию макромолекул исследовали в аналитической ультрацентрифуге модели 3180 фирмы МОМ (Венгрия). Частоту вращения ротора ($n = 50 \times 10^3$ об/мин) поддерживали с точностью ± 20 об/мин. Колебания температуры ротора лежали в пределах $22.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Использовали двухсекторную ячейку с кварцевыми окнами и полиамидным вкладышем толщиной 1.2 см с наслаждением, в которой искусственно образовывали концентрационную границу раствор-растворитель.

Процессы диффузии и седиментации регистрировали с помощью высокочувствительной поляризационно-интерферометрической приставки [8], использующей оптическую схему интерферометра Лебедева [10]. Применили пары шпатов с двоением $a = 0.10$ и 0.020 см и компенсаторы типа Баббине с расстоянием между интерференционными полосами $b = 0.15$ и 0.097 см. Площадь Q под интерференционной кривой $\delta(x)$ использовали для оценки инкремента показателя преломления. Детали расчетов описаны ранее [7].

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 33.2 с и со средним градиентом скорости 506 с^{-1} , т.е. в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию.

Плотность раствора определяли по изменению веса стандарта, погруженного в него. В бензольном растворе ФПС-1 при 22°C инкремент плотности $\Delta\rho/\Delta c$ равен 0.19 ± 0.01 . Парциальный удельный объем $\bar{v} = 0.92 \pm 0.02$ мл/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ополноте растворения образцов судили по результатам оптических измерений. Так, инкремент показателя преломления dn/dc , определенный для образцов ФПС в бензоле, как следует из таблицы, не отличается от такового для ПС, что разумно согласуется с тем фактом, что ФПС на 97% состоит из ПС.

Скоростное ультрацентрифугирование

Для учета концентрационных эффектов провели серию экспериментов со свободно седimentирующей границей раствор-растворитель при различных разбавлениях в одинаковых условиях (кувета, температура, скорость вращения ротора). Контур интерференционной полосы $\delta(x)$ и его изменения во времени показаны на рис. 1а. Высота кривой выражена в числе полос δ/b . Радиальное расстояние x отсчитывали от оси вращения ротора. Видно, что унимодальная седиментационная кривая смещается в радиальном направлении, быстро расплываясь во времени. На рис. 1б представлено подобное расплывание границы в стационарных условиях (в отсутствие центробежного поля). Сравнение рис. 1а и рис. 1б приводит к заключению, что седimentирующую границу (рис. 1а) расплывается в количественном соответствии с диффузионным "рассасыванием" концентрационной границы. Общее смещение границы в седиментационном эксперименте, продолжительность которого определялась временем существования границы, не превышало 1 мм. Это ограничивало разрешающую способность метода 5%-ной (в дан-

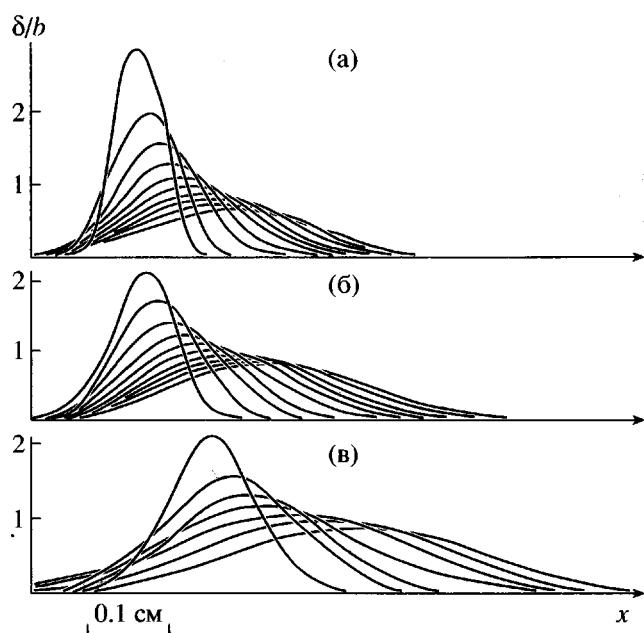


Рис. 1. Контур интерференционной полосы $\delta(x)$ и его изменение во времени в процессе седиментации (а) и диффузии (б, в) молекул ФПС-1 (а, б) и C_{60} (в) в растворе в бензole при концентрации 0.339 г/дл (а, б) и в насыщенном бензольном растворе (в). Смещение полос зафиксировано с 5-минутным (а, б) и 2-минутным интервалом (в). Для наглядности ось абсцисс каждой последующей кривой на диаграммах б, в смещена по горизонтали вправо на 0.013 (б) и 0.018 см (в).

ном случае) погрешностью в определении коэффициента седиментации [11].

В качестве положения границы x_m использовали центр тяжести кривой $\delta(x)$. Коэффициент седиментации s определяли по скорости смещения

границы как $s = \omega^{-2}(d\ln x_m/dt)$. Здесь ω – угловая скорость вращения ротора, $\omega = 2\pi/60$, t – время седиментации. На рис. 2 представлено изменение $\ln x_m$ во времени, полученное при нескольких различных разбавлениях. Положение экспериментальных точек аппроксимировали линейной зависимостью $\ln x_m$ от t (сплошные кривые) с наклоном, равным $s\omega^2$. Эффекты гидростатического давления не превышали экспериментальной погрешности определения s и потому не учитывались.

Концентрационную зависимость коэффициента седиментации аппроксимировали линейной зависимостью $1/s$ от c в соответствии с уравнением $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$, где $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$ и k_s – концентрационный параметр. Для ФПС-1 в бензole получили $s_0 = 2.09$ ед. Сведберга (1 ед. Сvedberga = 1×10^{-13} с) и $k_s = 23$ мл/г. Отношение $k_s/[\eta]$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость) получилось равным 2.3, что больше значения $k_s/[\eta]$, характерного для клубкообразных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе (1.7), но меньше такого для сферических частиц (2.75) [12, 13].

Диффузия

Контур интерференционной полосы $\delta(x)$ и его изменение во времени представлены на рис. 1б и 1в для ФПС-1 и C_{60} соответственно. Кривые были достаточно симметричными по форме, что наблюдается обычно при концентрационно независимой диффузии и допускает обработку данных в гауссовом приближении. Изменение формы кривой $\delta(x)$ в процессе эксперимента было достаточным для обеспечения надежного определения ко-

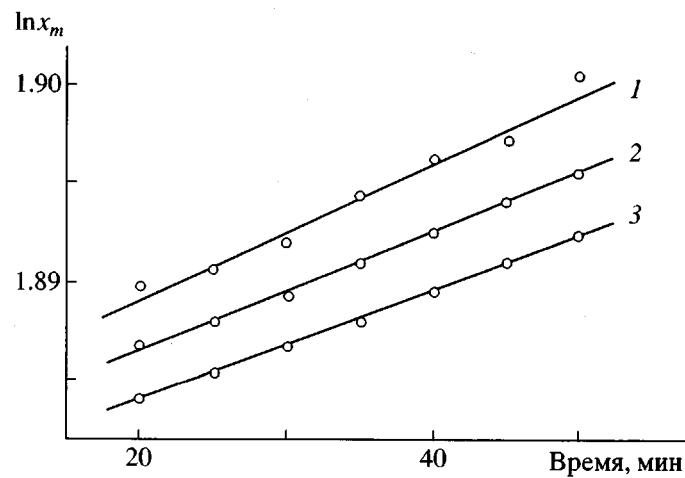


Рис. 2. Зависимость $\ln x_m$ от времени для ФПС-1 в бензole. Концентрация раствора $c = 0.339$ (1), 0.668 (2) и 0.994 г/дл (3).

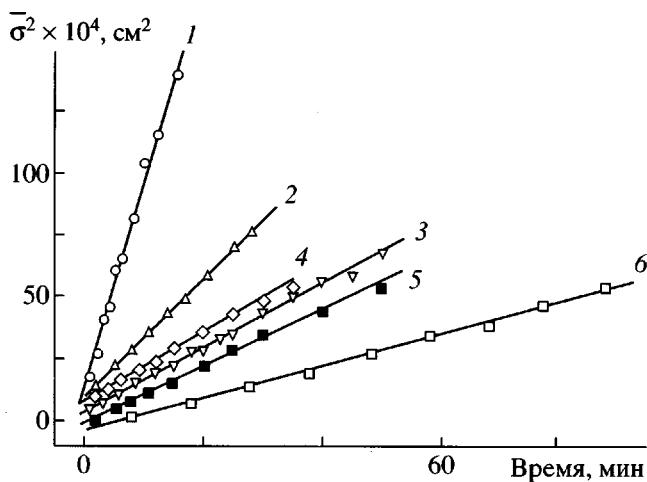


Рис. 3. Зависимость дисперсии $\bar{\sigma}^2$ диффузионной границы от времени t для фуллерена C_{60} (1), модельных полистиролов ПС-3.7 (2), ПС-20 (3), ПС-50 (6), для ФПС-2 (4) и ФПС-1 (5). Средняя концентрация раствора $c = 0.250$ (2), 0.122 и 0.170 (3), 0.168 (4), 0.206 (5) и 0.212 г/дл (6).

эффективента диффузии по расплыванию концентрационной границы раствор–растворитель.

Ширину границы характеризовали значением дисперсии $\bar{\sigma}^2$ кривой $\delta(x)$. Расчет дисперсии $\bar{\sigma}^2$ соответствующего массового распределения dc/dx макромолекул по смещениям x был тождествен описанному ранее [7]. Изменение $\bar{\sigma}^2$ во времени представлено на рис. 3 для C_{60} (1), ПС (2, 3, 6) и ФПС (4, 5). Наклон зависимости $\bar{\sigma}^2$ от времени t использовали для определения коэффициента диффузии $D = (1/2)\partial\bar{\sigma}^2/\partial t$.

Значения D определяются размерами диффундирующих частиц, но могут быть подвержены влиянию и концентрационных эффектов, и эффектов, связанных с неоднородностью образца. Для оценки первых ФПС-2 был исследован при разных концентрациях раствора. Опыт показал, что в диапазоне средних значений c 0.18–0.66 г/дл концентрационная зависимость $D(c)$ отсутствует (не превышает экспериментальной погрешности), что согласуется с литературными данными, полученными для линейных и звездообразных ПС с близкой ММ [14]. В связи с этим практически все коэффициенты диффузии, приведенные в таблице, можно считать совпадающими со значениями $D_0 = \lim D_c \rightarrow 0$.

В связи с возможной неоднородностью образцов была проанализирована форма x -спектра

(рис. 1б). Известно, что неоднородность диффундирующих частиц по размерам (подвижности) приводит к искажению профиля диффузионной границы, в результате чего его форма отступает от гауссовой. Тогда различные способы обработки кривых (например, методом моментов и методом площадей и максимальных ординат [8]) должны приводить к различным значениям D (D_m и D_A соответственно, причем $D_m \geq D_A$) [7]. Различная обработка экспериментальных диффузионных диаграмм показала, однако, что D_m в данном случае не превышает значения D_A и, следовательно, метод диффузии не фиксирует значительной неоднородности образцов ФПС-1 и ФПС-2.

Значения коэффициента диффузии D , полученные для разных образцов и приведенные в таблице, отличаются друг от друга, что указывает на различную трансляционную подвижность диффундирующих частиц. Причина этого – в различии их размеров. В качестве размерного параметра использовали гидродинамический радиус молекулы R_h , который рассчитывали по уравнению $R_h = kT/6\pi\eta_0D$ (k – постоянная Больцмана). Проанализируем приведенные в таблице результаты.

Диффундирующую частицу фуллерена C_{60} моделировали сплошной недеформируемой сферой [7], радиус которой r совпадает с R_h . Полученное в бензольном растворе значение $R_h = 0.47$ нм является промежуточным между величиной r , известной для молекулы C_{60} в кристаллическом состоянии (0.35 нм [17–19]), и ван-дер-ваальсовым радиусом (0.51 нм [20, 21]), что свидетельствует о молекулярной дисперсности этого раствора и о слабой сольватации молекул фуллерена в бензole при 295 К.

Для линейных ПС R_h изменяется от 1.7 до 6.1 нм в зависимости от ММ клубкообразной макромолекулы. Гидродинамические радиусы молекул ФПС-1 и ФПС-2 (и, следовательно, их трансляционные подвижности) различаются незначительно и близки к таковым для ПС-20.

Вязкость

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией приведенной вязкости η_{sp}/c к нулевой концентрации, выполненной в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{sp}/c = [\eta] + [\eta]^2k_Xc$. Здесь k_X – константа Хаггинса. Линейная аппроксимация концентрационных зависимостей η_{sp}/c привела к получению $[\eta]$ и k_X . Значение k_X равнялось 0.62 для ПС-3.7 и ПС-20, 0.51 для ПС-50 и 0.42 для ФПС-1. Величины $[\eta]$ представлены в таблице. Видно, что $[\eta]$ для ФПС малы и близки

к $[\eta]$ для одиночной ПС-ветви (ПС-3.7), хотя молекулярная масса ФПС почти на 1 порядок выше. Показательно также, что значения $[\eta]$ для ФПС-1 в бензole (9.8 ± 0.4), толуоле (10.0 ± 0.6) и циклогексане (9.4 ± 0.3 мл/г) практически совпадают, что свидетельствует о близкой асимметрии формы молекулы ФПС-1 в этих растворителях.

Гидродинамический инвариант

Представленные гидродинамические данные позволили рассчитать параметр A_0 , инвариантный к ММ образца и определяемый выражением [22]:

$$A_0 = (D\eta_0/T)^{2/3} \times \\ \times \{s_0\eta_0[\eta]R/[100(1-\bar{v}\rho_0)]\}^{1/3} \quad (1)$$

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Для ФПС-1 в бензole получили $A_0 = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг K^{-1} моль $^{-1/3}$. Это значение характерно для многих гибкоцепных полимеров, в частности для ПС [22]. Оно близко также к величине A_0 , полученной для сильно разветвленных молекул Фиколла [13], однако выше предельного теоретического значения 2.91×10^{-10} эрг K^{-1} моль $^{-1/3}$, предсказываемого для сферических частиц [22].

Молекулярная масса

ММ рассчитали по седиментационно-диффузионным данным, используя коэффициент плавучести Архимеда $(1 - \bar{v}\rho_0) = 0.19$ и уравнение Сvedberga

$$M_{SD} = [RT/(1 - \bar{v}\rho_0)](s_0/D) \quad (2)$$

Для образца ФПС-1 получили $M_{SD} = 24.5 \times 10^3$, что в пределах погрешности совпадает с величиной ММ, следующей из структуры молекулы (шесть ветвей ПС-3.7 и фуллереновое ядро, $M_{ctr} = 22.9 \times 10^3$).

ММ образцов линейных ПС оценивали по зависимости $[\eta]$ от M , установленной в интересующей нас области ММ в работе [16]

$$[\eta] = 3.45 \times 10^{-4} M^{0.62}$$

Подставляя экспериментальные значения $[\eta]$, получили $M_\eta \times 10^{-3} = 4.4, 23$ и 49 для ПС-3.7, ПС-20 и ПС-50 соответственно.

Разветвленность

Сравним гидродинамические свойства звездообразных ФПС со свойствами линейных ПС такой же ММ, представленными в таблице, т.е.

ФПС-1 с ПС-20 и ФПС-2 с ПС-50. Видно, что для обоих ФПС характеристическая вязкость меньше, чем для линейных ПС. Этот результат подтверждает разветвленную структуру молекул ФПС, поскольку соотношения $[\eta]/[\eta]_{lin} \leq 1$ и $(R_h)/(R_h)_{lin} \leq 1$, наблюдаемые для исследуемого полимера и его линейного аналога с такой же ММ, являются характерными признаками разветвленных структур. В бензольном растворе отношение $[\eta]_{ФПС}/[\eta]_{ПС}$ равно 0.56 и 0.36 для ФПС-1 и ФПС-2 соответственно.

Теоретически для звездообразных молекул с равными лучами (f – число длинных гибких лучей, выходящих из одной точки) в θ -условиях предсказаны соотношения [23]

$$[\eta]_{зв}/[\eta]_{лин} = [(3f - 2)/f^2]^{0.58} \quad (3)$$

$$(R_h)_{зв}/(R_h)_{лин} = f^{1/4}/[2 - f + 2^{1/2}(f - 1)]^{1/2} \quad (4)$$

Здесь подстрочные индексы указывают на характеристики звездообразных (зв) и линейных (лин) макромолекул. Из уравнений (3) и (4) следует, что по мере увеличения функциональности ветвления f отношения $[\eta]_{зв}/[\eta]_{лин}$ и $(R_h)_{зв}/(R_h)_{лин}$ монотонно понижаются. Подставляя в формулу (3) $f = 6$ и 12 , получаем $[\eta]_{зв}/[\eta]_{лин} = 0.62$ и 0.43 соответственно, что качественно коррелирует с результатами, полученными выше для ФПС-1 и ФПС-2.

Бензол, как известно, не является θ -растворителем для ПС. Поэтому использовали также результаты расчета гидродинамических параметров полимерных звезд в термодинамически хорошем растворителе, выполненного методом Монте-Карло [24]. Некоторые из этих результатов представлены ниже.

f	3	4	6	12	18
$[\eta]_{зв}/[\eta]_{лин}$	0.85	0.73	0.57	0.37	0.22
$(R_h)_{зв}/(R_h)_{лин}$	–	0.94	0.89	0.79	0.68

Видно, что установленные выше экспериментальные значения $[\eta]_{ФПС}/[\eta]_{ПС} = 0.56$ и 0.36 соответствуют числу ветвлений $f = 6$ и 12 для ФПС-1 и ФПС-2 соответственно. Это значит, что вязкостные свойства ФПС в бензольном растворе адекватно описываются существующими теориями вращательной подвижности звездообразных макромолекул. Неточечная природа ядра (пункта ветвления) и его специфическая химическая природа как бы не проявляются.

Проанализируем теперь диффузионные данные. Значения D для ФПС-1 и ФПС-2 больше, чем для ПС-20 и ПС-50 (в 1.12 и 2.05 раза соответственно), что качественно согласуется с разветв-

ленной структурой молекул ФПС. Соответствующее теоретическое значение $(R_h)_{\text{зв}}/(R_h)_{\text{лин}}$, вычислили, подставляя $f = 6$ в выражение (4): $(R_h)_{\text{зв}}/(R_h)_{\text{лин}} = 0.893$ и $D_{\text{зв}}/D_{\text{лин}} = 1.12$. Такой же результат (1.12) получили и при учете термодинамического качества растворителя [24]. Диффузионные свойства одноядерного звездообразного полистирола ФПС-1 в бензольном растворе согласуются, таким образом, с вязкостными и подтверждают выводы, сделанные выше.

Для двухъядерного звездообразного полистирола ФПС-2 такого согласия не наблюдается. Подставляя в формулу (4) $f = 12$, получим теоретически ожидаемую для звездообразной макромолекулы в θ -условиях величину $(R_h)_{\text{зв}}/(R_h)_{\text{лин}} = 0.790$ и $D_{\text{зв}}/D_{\text{лин}} = 1.27$. Такой же результат (1.27) характерен для термодинамически хорошего растворителя [24]. Экспериментальное значение $D_{\text{ФПС}}/D_{\text{ПС}} = 2.05$ значительно выше расчетного, и различие это выходит далеко за пределы экспериментальной погрешности определения D . Следовательно, гидродинамические свойства в бензоле двухъядерного звездообразного ПС ФПС-2, не согласуются со свойствами обычных звездообразных макромолекул с ММ, которая следует из химической структуры ФПС-2. Выяснение причин указанного несогласования может быть предметом дальнейших исследований гидродинамических свойств фуллеренсодержащих полимеров в растворах.

Авторы выражают искреннюю признательность В.Н. Згоннику за полезную дискуссию и Н.П. Евлампиевой за содействие работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97335), Научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 94053) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект 326.38).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьев И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
2. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 2546, 4262; 1999. V. 32. № 3. P. 554.
3. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 221.
4. Aleshin A.N., Biryulin Y.F., Mironov N.V., Sharonova L.V., Fadeeva E.N., Zgonnik V.N. // Fullerene Science Technol. 1998. V. 6. № 3. P. 545.
5. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
6. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 560.
7. Lavrenko P.N., Lavrenko V.P., Tsvetkov V.N. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
8. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
9. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
10. Лебедев А.А. // Тр. Гос. оптического ин-та. Л., 1931. Т. 5. № 53. С. 1.
11. Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1149.
12. Lavrenko P.N., Linow K.-J., Görnitz E. // Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science / Ed. by Harding S.E., Rowe A.J., Horton J.C. Cambridge: Royal Soc Chem., 1992. Ch. 31.
13. Лавренко П.Н., Микрюкова О.И., Диценко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 517.
14. Huber K., Burchard W., Fetters L.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 541.
15. Мельников А.Б., Лезов А.В., Разливанов И.Н., Рюмцев Е.И. // Тез. Междунар. школы "Фуллерены и атомные кластеры". СПб., 1997. С. 226.
16. Mukherjea R.N., Rempp P. // J. Chim. Phys. 1959. V. 56. № 1. P. 94.
17. Heiney P. A., Fisher J. E., McGhie A. R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 22. № 8. P. 2911.
18. Stephens P.W. // Nature. 1991. V. 351. P. 632.
19. Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A. // Science. 1991. V. 252. P. 312.
20. Kato T., Kikuchi K., Achiba Y. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 7. P. 10251.
21. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
22. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
23. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. №. P. 1301.
24. Douglas J.F., Roovers J., Freed K.F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4168.

Hydrodynamic Properties of Star-Shaped Polystyrenes with a Fullerene Nucleus

P. N. Lavrenko and L. V. Vinogradova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The high-speed sedimentation, translational diffusion, and viscosity properties of star-shaped polystyrenes with a fullerene nucleus were studied in a dilute solution in benzene at 295 K. The molecular mass of the polymers was determined, and the hydrodynamic radius of a macromolecule and the branching number were estimated. The shape of star-shaped polystyrenes with a fullerene nucleus in solution is discussed. The experimental evidence is compared with the translational and rotational mobilities of graft polystyrene chains, linear polystyrenes with equal molecular masses, and fullerene C₆₀.