

УДК 541.64:532.5:539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЕНДРОНАМИ ПОЛИСТИРОЛА<sup>1</sup>

© 2006 г. А. В. Лезов, А. Б. Мельников, С. К. Филиппов, Г. Е. Полушкина,  
Е. А. Антонов, М. Е. Михайлова, Е. И. Рюмцев

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 31.03.2005 г.  
Принята в печать 27.09.2005 г.

Методами вискозиметрии, изотермической диффузии, электрического двойного лучепреломления, динамического и статического рассеяния света исследованы молекулярные характеристики модифицированного дендронами типа Frechet генераций 1–4 полистирола в тетрагидрофуране. Установлено, что молекулы дендронизированного ПС, степень полимеризации которых изменяется от 1640 до 930 при увеличении номера генерации дендронов, находятся в клубкообразной конформации. Увеличение номера генерации дендрона приводит к увеличению равновесной жесткости макромолекул. Длина сегмента Куна A возрастает от 3.9 нм для молекул полистирола, модифицированных дендронами первой генерации, до 23.3 нм для молекул ПС, содержащего дендроны четвертой генерации.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут значительный прогресс в синтезе дендримеров и модифицированных дендронами полимеров [1–3]. Регулярно разветвленные макромолекулы, к концевым группам которых могут присоединяться различные по своей физико-химической природе фрагменты, представляют большой интерес для создания новых функциональных материалов с контролируемыми техническими характеристиками.

Недавно синтезированы новые регулярно разветвленные полимеры на основе ПС. Каждое повторяющееся звено молекул этих полимеров содержит в качестве бокового радикала дендроны типа Frechet [2, 3]. Конформационные свойства модифицированного дендронами ПС в растворах исследованы методами малоуглового нейтронного рассеяния, вискозиметрии и изотермической диффузии [2, 4, 5]. Установлено, что увеличение

номера генерации дендронов от 1 до 2 приводит к возрастанию гидродинамических размеров и равновесной жесткости макромолекул по сравнению с исходным ПС. Аналогичные результаты получены при изучении конформационных свойств молекул полимеров с клинообразными дендронами генерации 1 и 2 на основе  $\alpha$ -аспартагиновой кислоты [6].

Необходимо отметить, что в большинстве известных сегодня экспериментальных работ изучены молекулярные свойства дендронизированных полимеров, в состав молекул которых входят дендроны генерации 1 и 2. Поэтому исследование гидродинамических и конформационных свойств полимеров, модифицированных дендронами высоких генераций, представляет несомненный интерес.

Цель настоящей работы – изучение гидродинамических и конформационных свойств молекул модифицированного дендронами типа Frechet генераций 1–4 ПС в разбавленных растворах. Для решения этой задачи использованы методы вискозиметрии, изотермической диффузии, динамического (фотонной корреляционной спектроскопии) и статического светорассеяния, электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) в растворах.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32823) и программы “Университеты России” (проект УР 06.01.319).

E-mail: lezov@paloma.spbu.ru (Лезов Андрей Владимирович).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицированный дендронами типа Frechet генераций 1–4 полистирол (ПСД), химическая

структура повторяющегося звена молекул которого представлена на схеме 1, был получен методом радикальной полимеризации [2]:

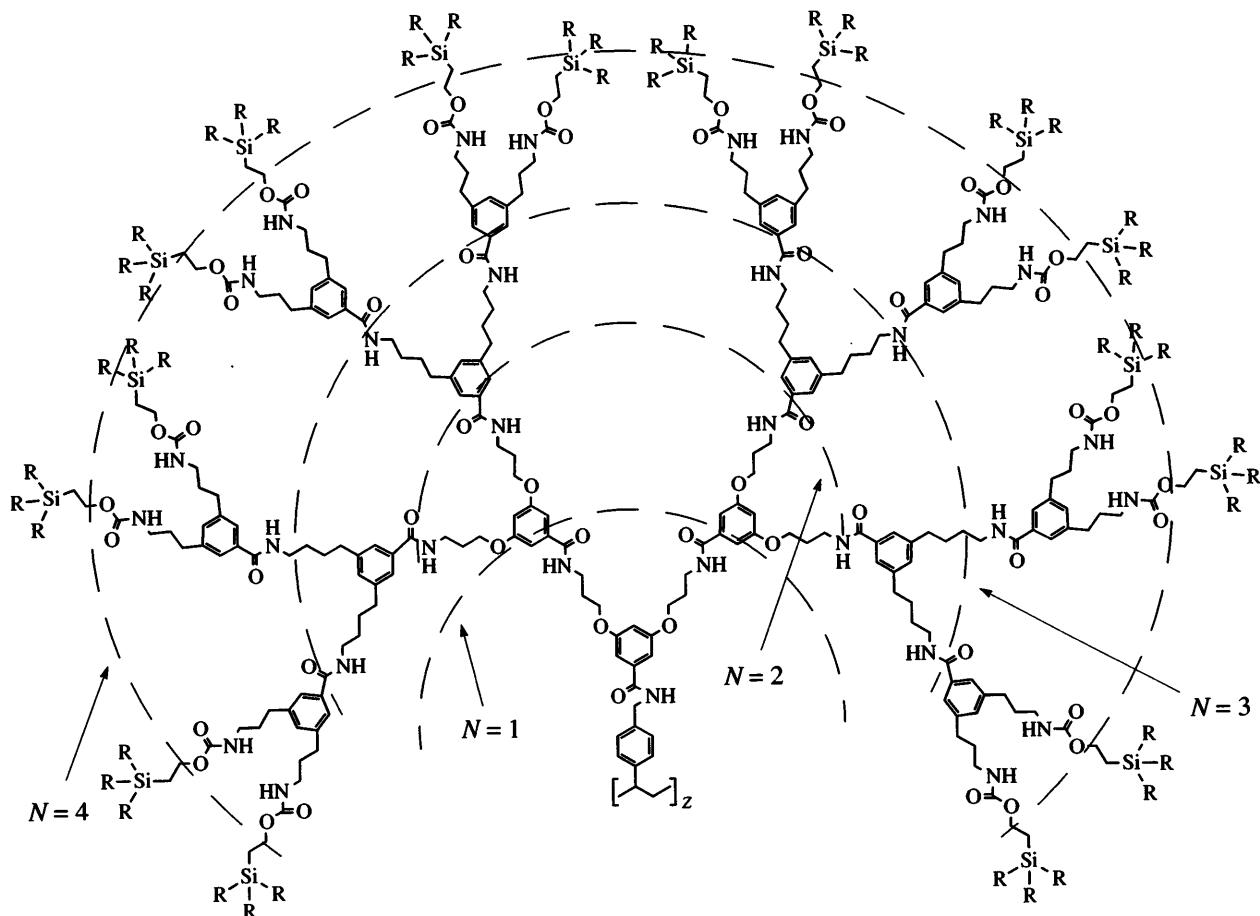


Схема 1

( $R = \text{CH}_3$ ,  $Z$  – степень полимеризации,  $N$  – номер генерации дендрона.)

Растворы ПС, содержащего дендроны первой (ПСД-1), второй (ПСД-2), третьей (ПСД-3) и четвертой (ПСД-4) генерации, готовили в ТГФ с показателем преломления  $n_0 = 1.405$ , диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0 = 7.6$ , плотностью  $\rho_0 = 0.8892 \text{ г}/\text{см}^3$  и вязкостью  $\eta_0 = 0.44 \text{ сП}$ . Полимеры ПСД-1 и ПСД-2 растворяли в ТГФ при комнатной температуре. Для приготовления растворов ПСД-3 и ПСД-4 применяли УЗ-диспергатор, обрабатывая растворы с его помощью в течение 1–2 ч при комнатной температуре.

Вязкость растворов дендронизированного ПС измеряли при 294 К в капиллярном вискозиметре

Остwalda с временем истечения раствора 47.1 с.

Опыты по изотермической диффузии проводили при 298 К на поляризационном интерферометре в кювете с длиной 2 см по ходу луча. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  рассчитывали из наклона линейной зависимости дисперсии диффузии границы от времени опыта. Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  определяли из площади под интерференционным пиком на длине волны 546 нм (табл. 1).

Измерения динамического и статического рассеяния света были выполнены на установке “Photocor Instruments”. Образец освещали линейно поляризованным светом Не-Не-лазера с длиной волны  $\lambda = 632.8 \text{ нм}$  и выходной мощностью 25 мВт.

**Таблица 1.** Гидродинамические характеристики молекул модифицированного дендронами ПС

Образец	$dn/dc$	$[\eta]$ дл/г	$k'$	$D_0 \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{iD} \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_w \times 10^{-6}$	$\langle \tau_d \rangle \times 10^6$ , с
ПСД-1	0.12	0.69	0.32	2.42	2.80	1.13	5
ПСД-2	0.13	0.57	0.43	2.05	2.40	—	10
ПСД-3	0.13	0.43	0.95	2.10	2.20	2.63	10
ПСД-4	0.13	0.43	1.62	1.63	—	—	16

Использовали стеклянную цилиндрическую кювету диаметром 1 см. Кювету с раствором или растворителем погружали в инверсионную жидкость – декан, имеющую тот же показатель преломления, что и стекло кюветы. Рассеянный свет регистрировали в диапазоне углов  $\vartheta = 20^\circ$ – $150^\circ$  с помощью фотоэлектронного умножителя, работающего в режиме счета фотонов. Для калибровки установки использовали толуол и бензол.

Автокорреляционную функцию интенсивности рассеянного света  $g_2 - 1$  анализировали с помощью программы DynaLS, позволяющей получать функции распределения по коэффициентам поступательной диффузии  $D$ , временам релаксации  $\tau$  или гидродинамическим радиусам  $R$  макромолекул в непрерывном или дискретном виде.

Временные зависимости ЭДЛ, вызванного действием прямоугольных импульсов на растворы ПСД-1–ПСД-4 в ТГФ, измеряли нулевым компенсационным методом [7]. Применили электрические импульсы с амплитудой до 1 кВ и постоянной времени среза не более  $0.5 \times 10^{-6}$  с. В качестве ячейки Керра использовали стеклянную трубку с

впаянными в нее титановыми электродами с длиной по ходу луча 2 см и зазором между ними 0.015 см. Источником света служил Не-Не-лазер.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  растворов ПСД-1–ПСД-4, измеренные в ТГФ. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимеров определяли линейной экстраполяцией  $\eta_{\text{пр}}$  к нулевой концентрации (табл. 1). Постоянную Хаггинса  $k'$  вычисляли из наклона зависимости  $\eta_{\text{пр}}$  от концентрации раствора  $c$ . Значения  $k'$ , полученные для ПСД-1 и ПСД-2 (табл. 1), лежат в диапазоне между предсказанными теоретически для клубковых молекул в  $\Theta$ -условиях ( $k' = 0.5$ ) и в термодинамически хороших растворителях ( $k' = 0.25$ ) [8, 9]. Постоянная Хаггинса  $k'$  для ПСД-3 и ПСД-4 заметно преувеличивает величину  $k'$  для ПСД-1 и ПСД-2. Это может быть связано с худшим термодинамическим качеством ТГФ, как растворителя для ПСД-3 и ПСД-4.

На рис. 2 приведены автокорреляционные функции  $g_2 - 1$  и функции распределения  $W$  по временам релаксации  $\tau$ , измеренные для растворов ПСД-2 методом динамического рассеяния света при различных углах рассеяния  $\vartheta$ . Функции  $W(\tau)$  характеризуются одним пиком, положение которого смещается при изменении угла  $\vartheta$  или вектора рассеяния  $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$ . Это позволило рассчитать коэффициент поступательной диффузии молекул  $D$  из наклона линейной зависимости  $1/\tau$  от  $q^2$  (рис. 3).

Коэффициенты поступательной диффузии  $D_0$  молекул ПСД-1, ПСД-2, ПСД-3 и ПСД-4 определяли линейной экстраполяцией концентрационных зависимостей  $D$  к бесконечному разбавлению (рис. 4, табл. 1). В таблице также даны значения коэффициента  $D_{iD}$  для молекул ПСД-1–ПСД-3,

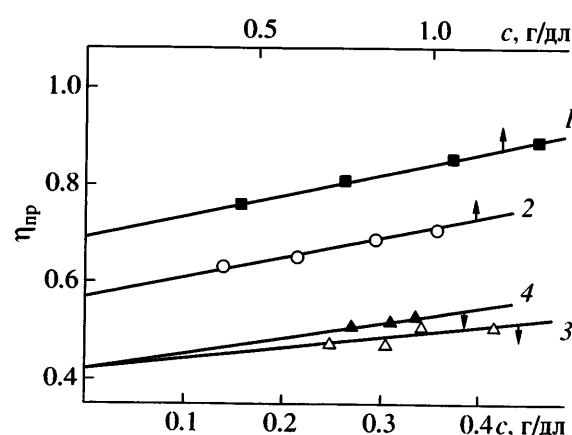


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  от концентрации раствора для ПСД-1 (1), ПСД-2 (2), ПСД-3 (3) и ПСД-4 (4) в ТГФ.

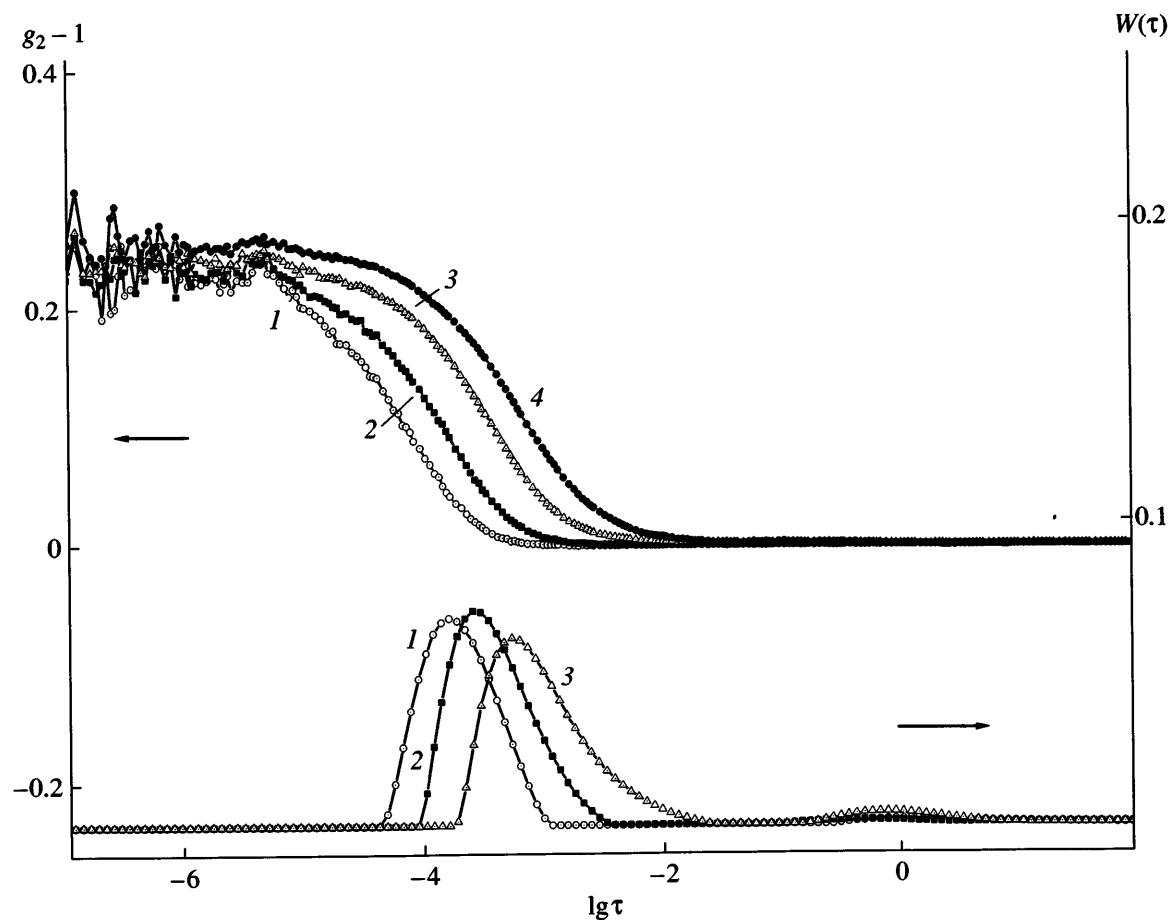


Рис. 2. Автокорреляционные функции  $g_2 - 1$ , измеренные для растворов ПСД-2 с концентрацией  $c = 0.01$  г/дл в ТГФ методом динамического рассеяния света, и вычисленные функции распределения  $W$  по временам релаксации  $\tau$  при углах рассеяния  $\vartheta = 90^\circ$  (1),  $65^\circ$  (2),  $45^\circ$  (3) и  $35^\circ$  (4).

измеренные методом изотермической диффузии при концентрации раствора  $c = 0.1$  г/дл. Необходимо отметить, что значения коэффициентов поступательной диффузии молекул дендронизированного ПС, определенные различными методами, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

На рис. 5 приведены зависимости отношения  $K^*c/R_\vartheta$  от  $\sin^2(\vartheta/2) + kc$ , где  $k$  – произвольная постоянная, для ПСД-1. Отношение Рэлея  $R_\vartheta$  находили, используя калибровку по толуолу, оптическую постоянную  $K^*$  вычисляли по формуле [10]

$$K^* = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (1)$$

$M_w$  образцов ПСД-1 и ПСД-3 (табл. 2) рассчитывали из отсекаемого на оси ординат отрезка, который получали методом двойной экстраполяции

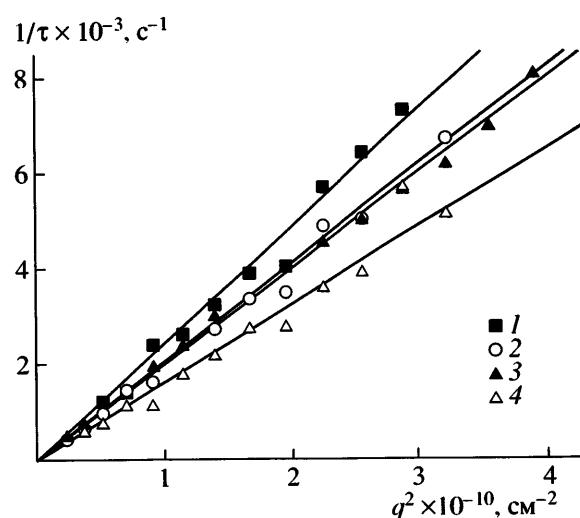


Рис. 3. Зависимость обратного времени релаксации  $1/t$  от квадрата волнового вектора  $q^2$  для ПСД-1 (1), ПСД-2 (2), ПСД-3 (3) и ПСД-4 (4).  $c = 0.167$  (1),  $0.011$  (2),  $0.202$  (3) и  $0.771$  г/дл (4).

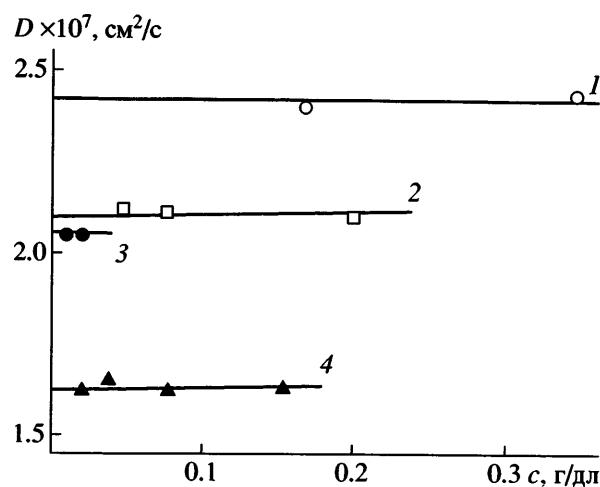


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов поступательной диффузии  $D$  молекул ПСД-1 (1), ПСД-3 (2), ПСД-2 (3) и ПСД-4 (4).

Зимма к  $c = 0$  и  $\vartheta = 0^\circ$ . Кроме того, для ПСД-1 и ПСД-3 была оценена величина второго вириального коэффициента  $A_2$ , который оказался положительным и равным  $(3 \pm 1) \times 10^{-5}$  см<sup>3</sup> моль/г<sup>2</sup>.

ММ образцов ПСД-2 и ПСД-4 определить по данным статического рассеяния света не представлялось возможным по техническим причинам. Поэтому величину ММ рассчитали из экспериментальных значений  $[\eta]$  и  $D_0$ , по формуле [8]

$$M_{D\eta} = \left( \frac{A_0 T}{D_0 \eta_0} \right)^3 \frac{1}{[\eta]} \quad (2)$$

Здесь  $A_0$  – гидродинамический инвариант, величина которого для дендронизированного ПС априори не известна. Для ее определения были использованы значения  $M_w$ ,  $D_0$  и  $[\eta]$ , полученные для ПСД-1 и ПСД-3. Подстановка их в уравнение (2) позволила рассчитать величину  $A_0 = 3.29 \times 10^{-10}$  для ПСД-1 и  $3.23 \times 10^{-10}$  эрг/К моль<sup>1/3</sup> для ПСД-3.  $M_{D\eta}$  образцов ПСД-1–ПСД-4 рассчитывали, используя среднее значение  $A_0 = 3.26 \times 10^{-10}$  эрг/К моль<sup>1/3</sup>.

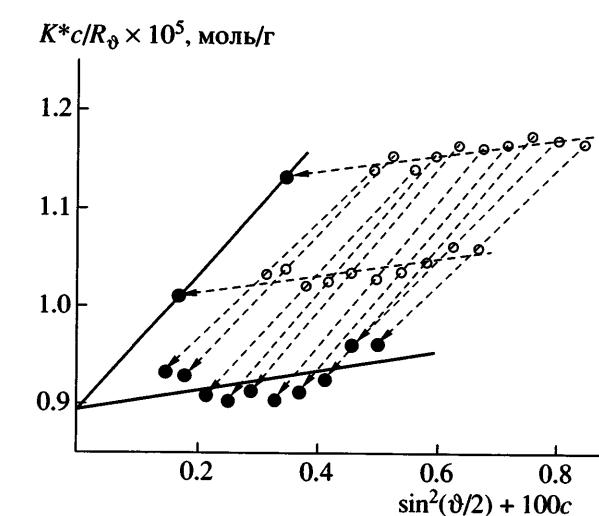


Рис. 5. Диаграмма Зимма для ПСД-1 в тетрагидрофуране.

Значения  $M_{D\eta}$  и степени полимеризации  $Z = M_{D\eta}/M_0$  молекул ПСД-1–ПСД-4 приведены в табл. 2. ММ мономерного звена ПСД-1–ПСД-4  $M_0$  находили, исходя из химической структуры мономерного звена полимера (схема 1, табл. 2). Величина  $Z$  уменьшается в ряду ПСД-1–ПСД-4, оставаясь все же достаточно большой для полимеров такого типа. Следует отметить, что степень полимеризации молекул ПСД-4 в пределах погрешности эксперимента совпадла с величиной  $Z = 1000$  для этого же полимера, рассчитанной по данным атомно-силовой микроскопии в работе [3].

Большие значения  $Z$  для молекул ПСД-1–ПСД-4 позволяют проследить влияние степени генерации дендронов на гидродинамические размеры и конформацию макромолекул.

Экспериментально определяемой величиной, которая зависит от размеров и конформации ма-

Таблица 2. Конформационные характеристики молекул ПСД-1–ПСД-4

Образец	$M_0$	$M_{D\eta} \times 10^{-6}$	$Z$	$F$	$A_{\text{ПСД}}$ , нм	$\frac{D_{\text{ПСД}} \eta_0}{D_0 \eta_0}$	$R_t$ , нм	$R_D$ , нм
ПСД-1	671	1.10	1640	0.45	3.9	1.31	22.2	20.7
ПСД-2	1459	2.19	1502	0.37	8.2	1.63	28.0	24.2
ПСД-3	2907	2.70	930	0.34	15.0	2.07	28.0	23.6
ПСД-4	5803	5.78	996	0.46	23.3	2.57	32.8	30.4

кромолекул, является их коэффициент поступательной диффузии  $D$ . Связь  $D$  с гидродинамическим радиусом молекулы  $R_D$  определяется уравнением Стокса [8]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_D} \quad (3)$$

В табл. 2 приведены отношения величин  $D^{\text{ПС}}\eta_0^{\text{TXM}}$  для ПС в тетрахлорметане (TXM) к  $D_0\eta_0$  для ПСД-1–ПСД-4 в ТГФ в зависимости от номера генерации дендрона  $N$ . Коэффициент поступательной диффузии  $D^{\text{ПС}}$  молекул ПС в тетрахлорметане ( $\eta_0^{\text{TXM}} = 0.88 \text{ сП}$ ), соответствующий степени полимеризации каждого из дендронизированных полимеров, был рассчитан по уравнению [8]

$$D^{\text{ПС}} = 1.2 \times 10^{-4} M^{-0.55} \quad (4)$$

Возрастание величины  $\frac{D^{\text{ПС}}\eta_0^{\text{TXM}}}{D_0\eta_0}$  в ряду ПСД-1–ПСД-4 свидетельствует о монотонном росте гидродинамических размеров молекул дендронизированного ПС при увеличении номера генерации дендронов  $N$ .

Другой экспериментально определяемой величиной, чувствительной к изменению размеров и конформации макромолекул, является время свободной релаксации ЭДЛ полимерного раствора  $\langle\tau_d\rangle$ . Она характеризует скорость, с которой исчезает преимущественная ориентация оптически анизотропных молекул, установившаяся под действием внешнего электрического поля, приложенного к раствору [7]. Средние времена свободной релаксации ЭДЛ  $\langle\tau_d\rangle$  для модифицированного дендронами ПС, рассчитанные из площади, ограниченной кривой спада ЭДЛ, в пределах погрешности эксперимента не зависели от концентрации раствора  $c$ . Поэтому за времена ориентационной релаксации молекул ПСД-1–ПСД-4 принимали средние по экспериментальному разбросу значения  $\langle\tau_d\rangle$  (табл. 1).

Гидродинамические радиусы  $R_t$  молекул ПСД-1–ПСД-4, рассчитанные по формуле Стокса  $R_t = \left(\frac{3\langle\tau_d\rangle kT}{4\pi\eta_0}\right)^{1/3}$  [9], приведены в табл. 2. Они возрастают при увеличении номера генерации  $N$

и близки к значениям  $R_D$  (табл. 2), вычисленным из коэффициентов поступательной диффузии  $D_0$  молекул дендронизированного ПС по формуле (3). Хорошее соответствие величин  $R_D$  и  $R_t$  свидетельствует о согласованности результатов, полученных независимыми методами.

Время свободной релаксации  $\langle\tau_d\rangle$  связано с  $M_{D\eta}$  и характеристической вязкостью  $[\eta]$  полимера соотношением [8, 9]

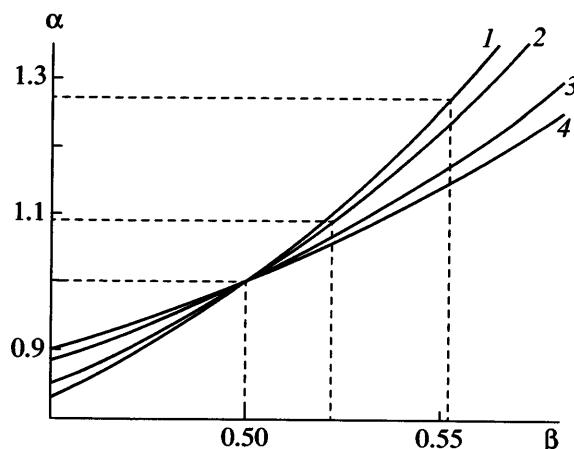
$$F = \frac{M_{D\eta}[\eta]\eta_0}{6\langle\tau_d\rangle RT}, \quad (5)$$

где коэффициент  $F$  зависит от конформации макромолекул в растворе. Значения  $F$  для ПСД-1–ПСД-4 приведены в табл. 2. Они не испытывают систематического изменения при увеличении номера генерации дендронов и близки к теоретическим значениям для кинетически жесткого не-протекаемого гауссова клубка ( $F = 0.25$ ) и сплошной сферы ( $F = 0.42$ ), и заметно превосходят  $F = 0.13$  для палочкообразных молекул [9]. Это показывает, что молекулы исследованных полимеров в ТГФ находятся в клубкообразной конформации.

Возрастание гидродинамических размеров молекул ПСД-1–ПСД-4 может быть вызвано увеличением их равновесной жесткости. Принимая во внимание, что молекулы исследованных полимеров находятся в свернутой конформации, их равновесную жесткость, характеризуемую длиной сегмента Куна  $A^{\text{ПСД}}$ , можно оценить из отношения коэффициентов поступательной диффузии молекул ПС и дендронизированного ПС с той же степенью полимеризации:

$$A^{\text{ПСД}} = (A^{\text{ПС}})^{\frac{1-\nu}{1-\beta}} \left( \frac{D^{\text{ПС}}\eta_0^{\text{TXM}}}{D_0\eta_0} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} (Zl)^{\frac{\nu-\beta}{1-\beta}} \quad (6)$$

При выводе соотношения (6) использовали уравнение (3) и считали, что длина проекции мономерного звена на направление цепи  $l$  для ПС и всех дендронизированных полимеров составляет 0.25 нм. Длину сегмента Куна молекул ПС  $A^{\text{ПС}}$  принимали равной 2.2 нм [8]. Индексы  $\nu$  и  $\beta$  зависят от термодинамического качества растворителя и характеризуют зависимость  $D$  от  $M$  для ПС в тетрахлорметане и ПСД в тетрагидрофуране [8].



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  молекул от показателя  $\beta$  для ПСД-1 (1), ПСД-2 (2), ПСД-3 (3) и ПСД-4 (4).

Тетрахлорметан для гибкоцепного полимера ПС является термодинамически хорошим растворителем, о чем свидетельствует значение показателя  $v = 0.55$  в уравнении (4). Высокая степень полимеризации молекул ПСД-1 и ПСД-2 позволяет предположить, что на размеры и конформацию макромолекул значительное влияние могут оказывать объемные взаимодействия [11]. Мерой этого влияния является коэффициент набухания  $\alpha$ , равный отношению радиуса инерции цепи к ее радиусу инерции в идеальном растворителе.

На рис. 6 приведены зависимости коэффициента набухания  $\alpha$  от величины показателя  $\beta$ , рассчитанные для молекул ПСД-1–ПСД-4 по формуле

$$\alpha = \left( \frac{Zl}{A_{\text{ПСД}}} \right)^{\beta - 0.5} \quad (7)$$

Значения  $A_{\text{ПСД}}$  при различных  $\beta$  были вычислены по соотношению (6). Для всех исследованных полимеров коэффициент набухания  $\alpha$  возрастает при увеличении показателя  $\beta$ , что является отражением факта набухания макромолекул при улучшении термодинамического качества растворителя. Для определения величины  $\beta$  были использованы экспериментальные данные по вязкости растворов дендронизированного ПС (табл. 1).

В работе [12] показано, что постоянная Хаггинаса  $k'$  связана с коэффициентом набухания макромолекул  $\alpha$  соотношением  $k' = 0.25 + \frac{0.3}{\alpha^6}$ , спра-

ведливым для гибкоцепных полимеров при  $\alpha \geq 1$ . Значения  $\alpha$ , вычисленные из постоянных Хаггинаса  $k'$  для ПСД-1 и ПСД-2, отмечены на рис. 6 штриховыми прямыми. Точка пересечения этих прямых с соответствующими зависимостями позволяет определить значение показателя  $\beta = 0.552$  для ПСД-1 и 0.522 для ПСД-2 и рассчитать величину равновесной жесткости молекул  $A_{\text{ПСД}}$  по формуле (6) (табл. 2). Необходимо отметить, что значение  $A_{\text{ПСД}}$  для ПСД-1 и ПСД-2 соответствует длине сегмента Куна для молекул полимеров с той же химической структурой, определенной по данным малоуглового нейтронного рассеяния в работе [4].

Более слабые по сравнению с таковыми для ПСД-1 и ПСД-2 зависимости  $\alpha$  от  $\beta$  для ПСД-3 и ПСД-4 (рис. 6), показывают, что увеличение равновесной жесткости цепи  $A_{\text{ПСД}}$  приводит к уменьшению влияния объемных взаимодействий на размеры макромолекул. Кроме того, ограниченная растворимость ПСД-3 и ПСД-4 в тетрагидрофуране и высокое значение  $k'$  (табл. 1) позволяют считать, что для ПС, модифицированного дендронами высоких генераций, ТГФ нельзя считать термодинамически хорошим. Поэтому длину сегмента Куна  $A_{\text{ПСД}}$  для молекул ПСД-3 и ПСД-4 рассчитывали при значении показателя  $\beta = 0.5$  (табл. 2).

Равновесная жесткость макромолекул  $A_{\text{ПСД}}$  увеличивается в ряду ПСД-1–ПСД-4 от значений, характерных для гибкоцепных полимеров, до величин, соответствующих длине сегмента Куна жесткоцепных полимеров [9]. Степень свернутости молекул исследованного дендронизированного ПС, равная отношению контурной длины цепи  $L = Zl$  к  $A_{\text{ПСД}}$ , уменьшается при увеличении степени генерации дендрона от 105 до 10. Причиной возрастания равновесной жесткости макромолекул и уменьшения степени свернутости цепи является стericеское взаимодействие дендронов подобно тому, как это имеет место в молекулах гребнеобразных полимеров [9]. Вместе с тем, со-поставление результатов гидродинамических исследований ПСД-3 и полистирола, модифицированного дендронами типа Frechet генерации 3, содержащими CO-группы, показывает, что равновесная жесткость макромолекул зависит от химической структуры дендрона [5]. Замена группы CONH на группу CO приводит к уменьшению равновесной жесткости молекул. Причиной это-

го может быть то, что группы CONH способны к образованию водородных связей, дополнительно стабилизирующих структуру дендрона. Кроме того, нельзя исключить и возможность образования водородных связей между дендронами, включенными в соседние повторяющиеся звенья цепи.

Авторы статьи выражают благодарность профессору A.D. Schlueter и доктору A. Zhang из Свободного университета г. Берлина (Германия) за предоставленные образцы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
2. Schluter A.D., Rabe J.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 864.
3. Shu L., Schluter A.D., Ecker C., Severin N., Rabe J.P. // Angew. Chem. 2001. Т. 113. № 24. P. 4802.
4. Forster S., Neubert I., Schluter A. D., Lindner P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4043.
5. Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
6. Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1008.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 15. № 6. С. 1327.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology and Physics. New York: Dober Publ., Inc. 2000.
11. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
12. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.

#### Hydrodynamic and Conformational Properties of Dendron-Modified Polystyrene Molecules

A. V. Lezov, A. B. Mel'nikov, S. K. Filippov, G. E. Polushina,  
E. A. Antonov, M. E. Mikhailova, and E. I. Ryumstev

*Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

**Abstract**—The molecular characteristics of polystyrene modified by the Frechet type dendrons of 1–4 generations were studied in tetrahydrofuran by viscometry, isothermal diffusion, electric birefringence, and dynamic and static light scattering. It was shown that dendronized polystyrene molecules the polymerization degree of which changes from 1640 to 930 with an increase in the generation number of dendrons occur in the coil-like conformation. The equilibrium rigidity of macromolecules tends to increase with increasing the generation number of dendrons. The Kuhn segment length grows from 3.9 nm for polystyrene molecules modified by dendrons of the first generation to 23.3 nm for polystyrene molecules carrying dendrons of the fourth generation.