

УДК 541.64:535.5:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ С ИОННЫМ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ДЕНДРОНОВ В РАСТВОРАХ¹

© 2006 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева**, Е. В. Беляева**,
С. В. Бушин**, В. О. Иванова*, Т. М. Курячева*,
И. В. Мухина***, Н. В. Гирбасова***, Г. Г. Егорова***, А. Ю. Билибин***

*Санкт-Петербургский государственный университет.

Физический факультет

198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

***Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 20.04.2005 г.

Принята в печать 14.12.2005 г.

Методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики исследовали цилиндрические дендримеры первой, второй и третьей генерации с боковыми дендронами на основе *L*-аспаргиновой кислоты, присоединенными к цепи полистиролсульфокислоты ионными связями. Макромолекулы изученных дендримеров проявляют значительную кинетическую жесткость во внешних электрических и гидродинамических полях одновременно при умеренной равновесной жесткости цепи. Проведен сравнительный анализ результатов исследований различных цилиндрических дендримеров с основной поливиниловой цепью и дендронами на основе *L*-аспаргиновой кислоты. Показано, что в растворителях, не нарушающих внутримолекулярные водородные связи между боковыми дендронами, конформационные и динамические свойства различных цилиндрических дендримеров сходны между собой. При этом способ присоединения дендронов к основной цепи (ковалентное или ионное связывание) не оказывает принципиального влияния на формирование молекулярных характеристик цилиндрических дендримеров в недиссоциирующих растворителях.

ВВЕДЕНИЕ

Линейные дендронизированные полимеры (цилиндрические дендримеры – ЦД) выделяются из всего многообразия дендритных макромолекул наличием в них выделенного направления, совпадающего с направлением роста основных полимерных цепей. Это обстоятельство обуславливает анизотропию физических (оптических, диэлектрических, электрооптических и т.д.) характеристик макромолекул ЦД. Несмотря на значительное количество публикаций [1, 2], появившихся в последние годы по синтезу и изучению свойств ЦД, молекулярные харак-

теристики этих разветвленных полимерных структур изучены недостаточно.

В недавно опубликованных работах методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики проведены исследования конформации и физических свойств дендронизированных макромолекул ЦД с полиакриловой основной цепью и боковыми дендронами первой и второй генераций на основе *L*-аспаргиновой кислоты [3–6]. Было показано, что равновесная жесткость макромолекул ЦД несколько возрастает при увеличении номера генерации боковых дендронов [3, 6]. Введение жестких бензамидных фрагментов между регулярно разветвленными дендронами и основной акриловой цепью приводит к резкому росту анизотропии оптической поляризуемости и некоторому увеличению равновесной жесткости макромолекул ЦД [6].

Специфическая особенность всех исследованных нами ЦД заключается в сочетании невысокой равновесной жесткости макромолекул с их

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32822 и 03-03-32333) и гранта Президента РФ (грант МД-123.2003.03).

E-mail: N.Tsvetkov@paloma.spbu.ru (Цветков Николай Викторович).

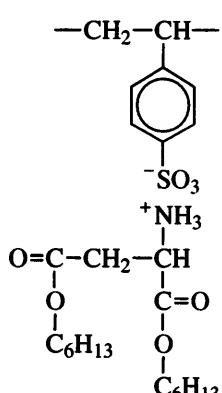
значительной кинетической жесткостью [4–6]. Одной из основных причин этого является наличие водородных связей между амидными группами боковых дендритных заместителей [7]. Разрыв системы внутримолекулярных водородных связей увеличивает равновесную жесткость основной цепи при резком одновременном падении кинетической жесткости макромолекул [5, 6]. Следует подчеркнуть, что во всех изученных нами ранее ЦД боковые дендритные заместители были присоединены к основной полимерной цепи ковалентными связями.

Вместе с тем в последнее время широко исследуются сложные макромолекулярные системы, сформированные посредством ионного связывания их компонентов. Значительное число исследований посвящено взаимодействию классических (сфери-

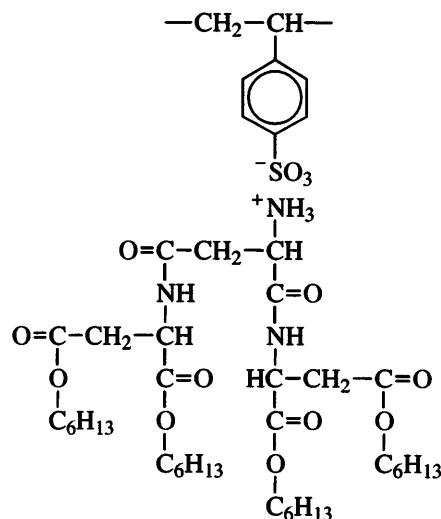
ческих) дендримеров с ионогенными периферическими группами с противоположно заряженными полиэлектролитами [8], ДНК [9], сурфактантами [10] и т.д., а также изучению их свойств. Однако известно только несколько примеров формирования сферических дендримеров путем ионного взаимодействия дендронов с сердечником [11, 12].

Синтез дендритных полимеров, сформированных при ионном взаимодействии линейного полиэлектролита с дендронами, впервые описан в работе [13]. Полученные дендримеры представляли собой полистиролсульфокислоту с боковыми дендронами генерации 1–3 на основе *L*-аспарагиновой кислоты.

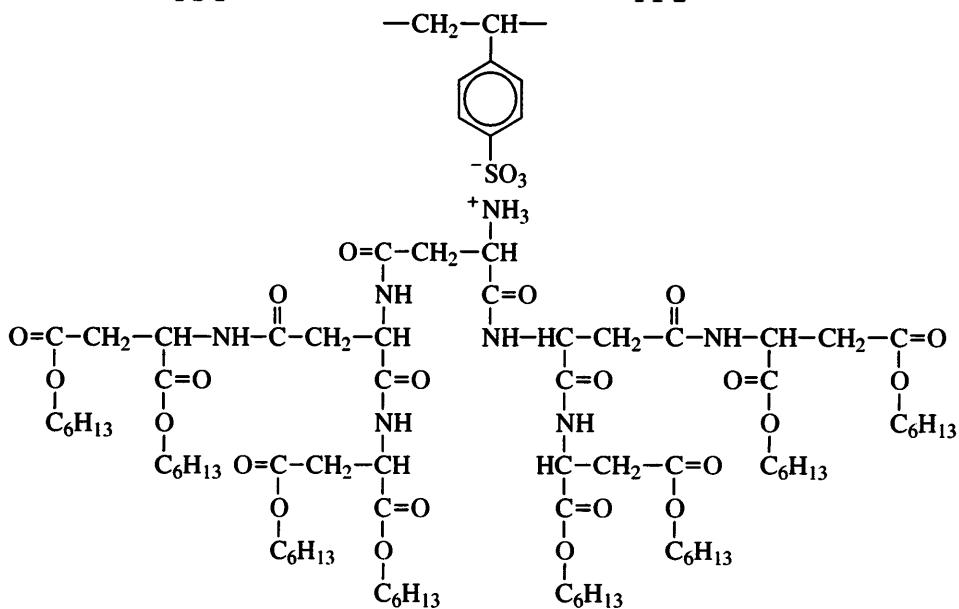
Настоящая работа посвящена исследованию таких ЦД. Структурные формулы их повторяющихся звеньев приведены ниже.



P1-1



P1-2



P1-3

Полистиролсульфокислота (ПСС) была получена из образца полистиролсульфоната натрия (ПСС-На) с $M = 7 \times 10^4$ фирмы "Aldrich".

Цель нашей работы – изучение гидродинамических, конформационных, оптических и электрооптических свойств макромолекул вновь синтезированных дендритных полимеров с ионным присоединением боковых дендронов к основным полимерным цепям в разбавленных растворах и сопоставление полученных результатов с данными для ранее исследованных ЦД с ковалентным типом присоединения боковых дендритных заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коэффициенты поступательной диффузии D находили с помощью поляризационного диффузометра [14] в растворах с концентрацией c , не превышающей 0.1×10^{-2} г/см³. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определены по стандартной методике в капиллярных вискозиметрах Оствальда.

Динамическое ДЛП (эффект Максвелла) измеряли на установке с визуальной регистрацией эффекта [14, 15], используя титановый динамооптиметр с внутренним ротором диаметром 3, высотой 4 см и шириной зазора между ротором и статором 0.035 см. Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.038$ (λ – длина волны зеленой линии ртути). Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера $\Delta n/\Delta t$ вычисляли по соотношению $(\Delta n/\Delta t) = (\Delta n_p - \Delta n_0)/[g(\eta - \eta_0)]$, где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, (Δn_p) и (Δn_0) – ДЛП раствора и растворителя соответственно. Поскольку измерения проводили в области малых сдвиговых напряжений, при определении Δn принимали, что оптические оси растворов образуют с направлением потока углы, близкие к $\pi/4$.

Равновесное и неравновесное электрическое ДЛП (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях [15–17]. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности. Источником света служил Не-Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 632.8$ нм). Величина $\Delta\lambda/\lambda$ эллиптического поворотного компенсатора составляет 0.01. Измерения проводили в стеклян-

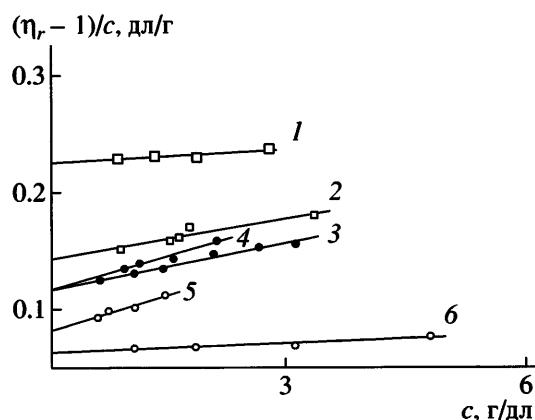


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $(\eta_r - 1)/c$ для ПСС-На при ионной силе 0.2 (1) и 0.5 M NaCl (2), а также P1-1 в хлороформе (3), P1-2 в хлороформе (4) и в декалине (5), P1-3 в декалине (6).

ной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором между ними 0.03 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конформационные и оптические свойства

Результаты, полученные вискозиметрическим методом, иллюстрирует рис. 1. Здесь представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости изученных полимеров. Все зависимости носят линейный характер, что позволило определить величины $[\eta]$ ЦД и ПСС-На (таблица). Отметим, что все исследования ЦД выполнены в органических растворителях, в которых ионные связи, присоединяющие боковые дендроны к основной полимерной цепи, стабильны.

На рис. 2 представлены зависимости динамического ДЛП Δn от напряжения сдвига Δt для исследованных полимеров. Величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ не проявляли концентрационной зависимости, поэтому в таблице даны значения, усредненные по всем использованным концентрациям.

Линейность концентрационной зависимости приведенной вязкости и постоянство оптического коэффициента сдвига при разной ионной силе растворов для ПСС-На свидетельствуют о том, что основные полиэлектролитные эффекты подавлены добавлением соли. Имеющиеся различия в значениях $[\eta]$ следует приписать остаточ-

Гидродинамические, оптические и электрооптические характеристики изученных полимеров

| Полимер | M_0 | $M \times 10^{-3}$ | Растворитель | $[\eta]$, см ³ /г | $\Delta n/\Delta\tau \times 10^{10}$, см ⁻¹ с ² | $(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³ | $A \times 10^8$, см | $\tau \times 10^6$, с | F | $K \times 10^{10}$, см ⁻¹ | $(300\text{ В})^2$ | $\mu_{0\parallel}, \text{Д}$ |
|---------|-------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|---|----------------------|------------------------|------|--|--------------------|------------------------------|
| P1-1 | 485 | 180 | Хлороформ | 12 | -18 | -220 | 49 | 0.8 | 0.3 | -22 | - | - |
| P1-2 | 885 | 330 | Декалин | 8 | -20 | -220 | 56 | 13 | 0.1 | -12 | 2.4 | |
| | 885 | 330 | Хлороформ | 12 | -19 | -230 | 73 | 2.5 | 0.18 | -32 | - | |
| P1-3 | 1679 | 620 | Декалин | 6 | -18 | -200 | 71 | 10 | 0.18 | -9.5 | 2.7 | |
| PCC-Na | 208 | 77 | H ₂ O + 0.2 M NaCl | 22 | -11 | -150 | - | - | - | - | - | - |
| | 208 | 77 | H ₂ O + 0.5 M NaCl | 14 | -10 | -140 | - | - | - | - | - | - |

ным зарядовым взаимодействиям, которые в данном случае можно интерпретировать в формализме эффекта исключенного объема [18–22]. Это позволило по экспериментальным значениям $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D для ПСС-Na в воде с 0.5 M NaCl определить значение его ММ: $M_{D\eta} = 77 \times 10^3$. Полученная величина хорошо согласуется со средним значением ММ для ПСС-Na, равным 70×10^3 (по данным фирмы "Aldrich"). Таким образом, при дальнейших обсуждениях результатов будем считать, что как исходная ПСС, так и все ЦД первой, второй и третьей генерации имеют одинаковую степень полимеризации $Z = 370$. Принимая во внимание данные спектроскопических исследований и элементного анализа, в соответствии с которы-

ми степень дендронизации исходной ПСС для ЦД всех трех генераций составляет порядка 95% [13], величины ММ изученных дендронизированных полимеров рассчитаны исходя из ММ их мономерных звеньев M_0 (представлены в таблице): $M = M_0 Z$. При этом принимали, что дендронизация является полной. Полученные таким образом значения M также приведены в таблице.

Значения $[\eta]$ исследованных ЦД первой, второй и третьей генераций весьма малы при значительной ММ их макромолекул. Это свидетельствует о том, что макромолекулы дендронизированных полимеров находятся в компактных (свернутых) конформациях. Учитывая высокую степень полимеризации ЦД, можно оценить значения равновесной жесткости их макромолекул, используя хорошо известное соотношение Флори для $[\eta]$ гауссовых клубков [15]:

$$A = \frac{([\eta]M)^{2/3}}{\Phi^{2/3} Z \lambda}, \quad (1)$$

где $\Phi = 2.2 \times 10^{23}$ – постоянная Флори, $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см – длина проекции мономерного звена в направлении роста цепи. Рассчитанные таким образом величины длины сегментов Куна A дендронизированных полимеров представлены в таблице. Эти значения носят оценочный характер, поскольку для надежного определения равновесной жесткости макромолекул необходимо изучение характеристик полимер-гомологических рядов.

Тем не менее, можно констатировать, что равновесные жесткости изученных макромолекул ЦД первой, второй и третьей генераций невелики. Этот вывод полностью согласуется с резуль-

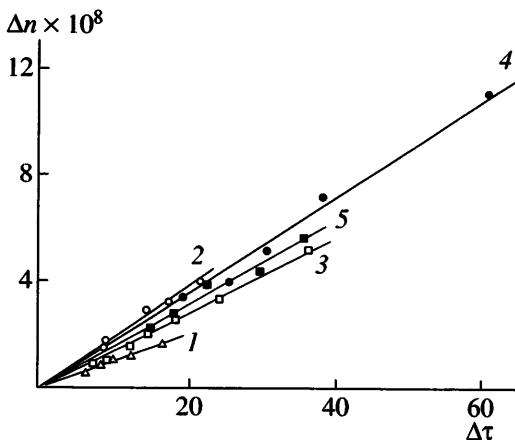


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для образцов ПСС-Na в 0.5 M NaCl (1), P1-1 в хлороформе (2), P1-2 в декалине (3) и P1-3 в декалине (4, 5). Концентрации $c = 1.8$ (1), 3.12 (2), 1.48 (3), 4.8 (4) и 3.12 г/дл (5).

татами предыдущих исследований ЦД в недиссоциирующих растворителях [3, 6]. Различия в значениях $[\eta]$ (и соответственно A) для ЦД второй генерации в хлороформе и декалине разумно связать с вариацией термодинамического качества растворителей.

На рис. 3 проводится сопоставление гибкости (обратных величин равновесной жесткости $1/A$) для ЦД различных генераций в хлороформе и в декалине. За значение длины сегмента Куна для нулевой генерации разумно взять величину $A = 17 \text{ \AA}$, полученную для ПСС-Na в $\text{H}_2\text{O} + 4.17 \text{ M NaCl}$ (θ -растворитель) [23]. Видно, что гибкость макромолекул ЦД монотонно убывает с увеличением номера генерации. Это наблюдалось и для исследованных ранее дендронизированных полимеров [3, 6]. Любопытно, что равновесная жесткость изученных в настоящей работе ЦД лежит между значениями, полученными для полимеров с жесткими фениламидными группировками между основной цепью и боковыми дендронами [6] и без таковых [3]. Не исключено, что данный факт указывает на определенную закономерность – увеличение протяженности палочкообразного фрагмента между основной полимерной цепью и коническими дендронами влечет за собой некоторое возрастание равновесной жесткости макромолекул ЦД.

Принимая во внимание значительную степень полимеризации изученных ЦД и клубкообразную конформацию их макромолекул, можно воспользоваться соотношением Куна для вычисления анизотропии оптической поляризуемости сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$):

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

где n – показатель преломления растворителя. Полученные таким образом значения $\alpha_1 - \alpha_2$ представлены в таблице. Следует отметить, что для Р1-2 величины $\alpha_1 - \alpha_2$ в хлороформе и декалине практически совпадают. Это подтверждает сделанный выше вывод о том, что изменение $[\eta]$ для Р1-2 в указанных растворителях обусловлено различием их термодинамического качества.

Отрицательные значения оптической анизотропии сегмента Куна исследованных ЦД по абсолютной величине заметно больше, чем для изу-

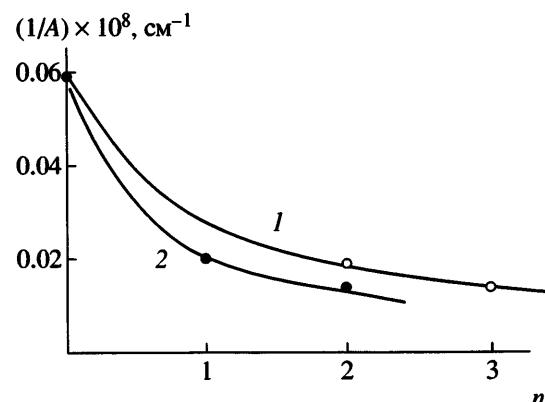


Рис. 3. Зависимость гибкости $1/A$ от номера генерации ЦД n в декалине (1) и в хлороформе (2).

ченных ранее полимеров, не содержащих в боковых дендронах сильноанизотропных групп [3, 4], но существенно меньше, чем для ЦД, боковые дендроны в которых отделены от основной цепи жесткими анизотропными бензамидными фрагментами [6]. Учитывая величины равновесных жесткостей ЦД, можно утверждать, что чем большую оптическую анизотропию имеют группы, отделяющие дендроны на основе *L*-аспарагиновой кислоты от основной полимерной цепи, тем выше отрицательная оптическая анизотропия мономерного звена дендронизированных макромолекул.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины оптической анизотропии сегмента Куна исследованного в настоящей работе ЦД практически не меняются при вариации номера генерации боковых дендронов. Фактически это означает уменьшение отрицательной оптической анизотропии мономерного звена Δa данных ЦД при увеличении номера генерации. Сравнение собственной анизотропии мономерного звена Δa в декалине для Р1-2 и Р1-3 и ПС в бромоформе ($\Delta a = -18 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [24]) позволяет утверждать, что для изученных в настоящей работе ЦД вклад от боковых дендронов в оптическую анизотропию макромолекул положителен и несколько увеличивается с ростом их генерации.

Динамические и электрооптические свойства

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 4, на котором приведены зависимости ДЛП ΔP от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электри-

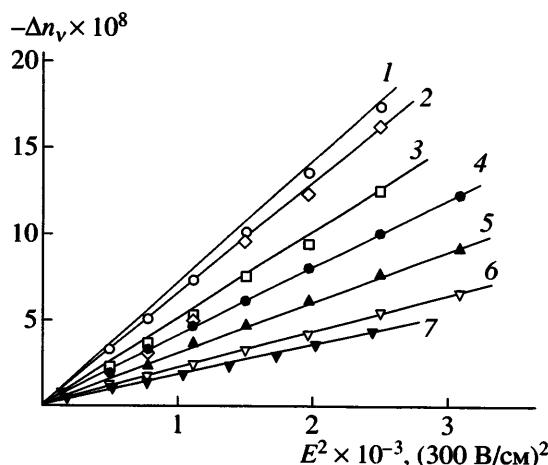


Рис. 4. Зависимость ДЛП Δn_v от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для полимера Р1-2 в хлороформе. $c = 1.0 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$; частота синусоидально-импульсного поля $\nu = 13$ (1), 21 (2), 60 (3), 100 (4), 200 (5), 600 кГц (6); 7 – хлороформ.

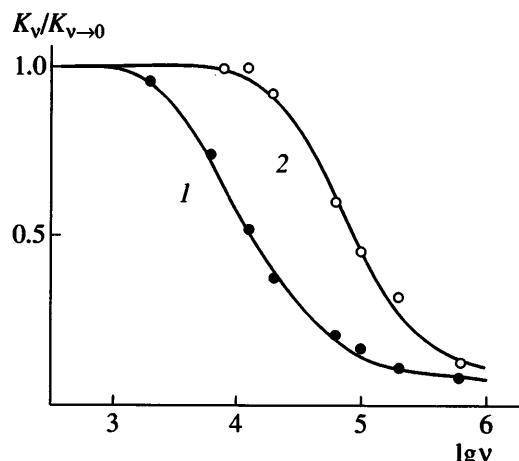


Рис. 5. Дисперсионные зависимости $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ для раствора полимера Р1-2 в декалине (1) и в хлороформе (2). $c \times 10^2 = 0.53$ (1) и 0.57 г/см^3 (2).

В таблице представлены значения времен релаксации τ , полученные исходя из половины спада дисперсионных зависимостей. Различие в значениях τ для Р1-2 в двух растворителях следует приписать прежде всего разнице вязкости изучаемых растворов. Для количественного обсуждения значений времен релаксации τ воспользуемся хорошо известным соотношением [15], связывающим коэффициент врачаательной диффузии макромолекулы $D_r = 1/2\tau c [\eta]$, вязкостью растворителя η_0 , температурой T и ММ:

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT \quad (4)$$

Здесь F – модельный коэффициент, зависящий от конформации макромолекулы, R – универсальная газовая постоянная.

Полученные таким образом значения F приведены в таблице. Видно, что для изученных ЦД всех трех генераций эти величины лежат в пределах, предсказываемых теорией для кинетически жестких молекул или частиц. Следовательно, ориентация макромолекул исследованных ЦД в электрических полях осуществляется по крупномасштабному механизму, предполагающему их значительную кинетическую жесткость.

Результаты измерений равновесного ЭДЛ иллюстрирует рис. 6, на котором представлены зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для Р1-2 в хлороформе при различных концентрациях c раствора полимера. По экспериментальным

ческого поля E^2 для раствора Р1-2, концентрации $c = 1.0 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ в хлороформе. Видно, что зависимости носят линейный характер, причем их наклон уменьшается с ростом частоты ν в синусоидального поля, приближаясь к таковому для растворителя. Это указывает на наличие дисперсии ЭДЛ раствора в радиочастотном диапазоне. Аналогичные результаты получены для других изученных в работе ЦД. На рис. 5 представлены дисперсионные зависимости постоянной Керра K_v для Р1-2 в хлороформе и декалине

$$K_v = \frac{\Delta n_1 - \Delta n_2}{cE^2}, \quad (3)$$

где Δn_1 и Δn_2 – ЭДЛ раствора и растворителя при частоте ν соответственно.

Видно, что дисперсионные кривые заметно шире дебаевской зависимости для монодисперсного образца. Это указывает на полидисперсность изучаемых ЦД по временам релаксации, которая в нашем случае обусловлена главным образом значительной полидисперсностью исследуемых дендримеров по ММ. Вместе с тем дисперсионные кривые спадают практически до нуля, что свидетельствует о том, что ЭДЛ в растворах ЦД осуществляется вследствие наличия у макромолекул постоянного дипольного момента.

зависимостям были определены удельные постоянные Керра (см. соотношение (3)), которые не обнаружили концентрационной зависимости в области использованных концентраций. Поэтому характеристические значения K , представленные в таблице, получены усреднением удельных постоянных Керра. Постоянные Керра K ЦД всех трех генераций отрицательны и по знаку совпадают с величинами их оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$. Такое совпадение – следствие идентичного (крупномасштабного) механизма переориентации макромолекул ЦД в гидродинамическом и электрическом полях.

Факт, что Р1-2 и Р1-3 исследованы в неполярном растворителе декалине, а их макромолекулы находятся в конформации гауссового клубка, позволяет по данным равновесного ЭДЛ и эффекта Максвелла найти величину продольной составляющей дипольного момента их мономерных звеньев в направлении роста цепи $\mu_{0\parallel}$ [15]:

$$\mu_{0\parallel} = \left[\frac{K_\infty M_0}{2B(\alpha_1 - \alpha_2)S} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где множитель внутреннего поля B определяется соотношением

$$B = \frac{N_A(n^2 + 2)^2(\epsilon + 2)^2}{1215n(kT)^2} \quad (6)$$

Здесь $S = A/\lambda$ – число мономерных звеньев в сегменте Куна, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя. Рассчитанные таким образом значения $\mu_{0\parallel}$ представлены в таблице.

Значения $\mu_{0\parallel}$ большие по абсолютной величине, что, впрочем, представляется вполне разумным, учитывая значительное число сильнополярных группировок в боковых дендритных заместителях макромолекул. Отметим, что $\mu_{0\parallel}$ практически не меняется при увеличении номера генерации ЦД. Это указывает на то, что основной вклад в формирование дипольного момента макромолекул ЦД вносят полярные группировки дендронов, расположенные ближе всего к основной полимерной цепи, тогда как вклад периферийных диполей оказывается несущественным ввиду их малой ориентационной корреляции с основной цепью. Данный вывод согласуется с результатами проведенных ранее исследований других ЦД в неполярных растворителях [4].

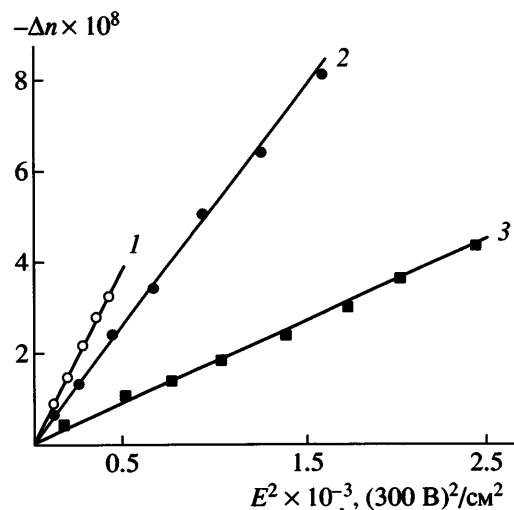


Рис. 6. Зависимость двулучепреломления Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца Р1-2 в хлороформе. $c \times 10^2 = 1.0$ (1), 0.57 (2) и 0 г/см³ (3).

Обобщая результаты настоящей работы с данными выполненных ранее [3–6] исследований, можно сделать вывод о том, что макромолекулы ЦД с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты проявляют в электрических полях значительную кинетическую жесткость (наряду с весьма умеренной равновесной жесткостью) при использовании растворителей, не разрушающих внутримолекулярные водородные связи между боковыми дендритными заместителями. При этом способ присоединения (путем ковалентного или ионного связывания) боковых дендронов к основной цепи не играет принципиальной роли в формировании гидродинамических и конформационных характеристик макромолекул ЦД. Сказанное выше, разумеется, справедливо лишь при использовании растворителей, в которых ионные связи между дендронами и основной цепью являются стабильными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlüter A., Rabe J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 864.
2. Yoshida M., Fresco Z.M., Ohnishi S., Fréchet J.M.J. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 334.
3. 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.

4. Цветков Н.В., Иванова В.О., Ксенофонтов И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.
5. Бушин С.В., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Иванова В.О., Безрукова М.А., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 315.
6. Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
7. Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.
8. Miura N., Dubin P.L., Moorefield C.N., Newkome G.R. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 4245.
9. Kabanov V.A., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Zinchenko A.A., Zezin A.B., Joosten J.G.H., Brackman J., Yoshikawa K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
10. Mandeep Singh Bakshi, Aman Kaura // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 680.
11. Kawa M., Frechet J.M.J. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 286.
12. Kleij A.W., Van de Coevering R., Klein Gebbink R.J., Noordman A.M., Spek A.L., Van Koten A. // Chemistry (Weinheim An Der Bergstrasse, Germany). 2001. V. 7. № 1. P. 181.
13. Bilibin A.Y., Moukhina I.V., Girbasova N.V., Egorova G.G. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1660.
14. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
15. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York: Plenum Press, 1986.
16. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
17. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
18. Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 7. С. 1084.
19. Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 8. С. 1251.
20. Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 9. С. 1401.
21. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Hurper and Row, 1971. Ch. VI.
22. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. 1963. № 1. P. 137.
23. Takahashi A., Kato T., Nagasawa M.J. // Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2001.
24. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Polymer Handbook / Ed. by Grulke E., Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1998. V. VII/1.

Hydrodynamic, Conformational, and Electrooptical Properties of Cylindrical Dendrimers with Dendron Ionic Addition in Solutions

N. V. Tsvetkov^a, L. N. Andreeva^b, E. V. Belyaeva^b, S. V. Bushin^b, V. O. Ivanova^a,
T. M. Kudryavtseva^a, I. V. Mukhina^c, N. V. Girbasova^c, G. G. Egorova^c, and A. Yu. Bilibin^c

^a Faculty of Physics, St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch),
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

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

^c Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch),
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, 198904 Russia

Abstract—Cylindrical dendrimers of first, second, and third generations with side dendrons based on *L*-aspartic acid which are attached to poly(styrenesulfonic acid) chains via ionic bonds are studied by molecular hydrodynamic, optical, and electrooptical measurements. Macromolecules of the said dendrimers demonstrate significant kinetic rigidity in external electric and hydrodynamic fields simultaneously with moderate equilibrium chain rigidity. The comparative analysis of the experimental data on various cylindrical dendrimers with the polyvinyl backbone and *L*-aspartic acid-based dendrons is performed. It has been shown that, in solvents not disturbing intramolecular hydrogen bonds between side dendrons, the conformational and dynamic properties of various cylindrical dendrimers are similar. The molecular characteristics of cylindrical dendrimers in non-dissociating solvents are insignificantly affected by the mode of dendron attachment to the backbone (covalent or ionic binding).