ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 8, с. 1463–1469

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:532(5+73)

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ГЕТЕРОЛУЧЕВЫХ ФУЛЛЕРЕН(C_{60})-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

© 2008 г. П. Н. Лавренко, И. П. Коломиец*, О. В. Ратникова**, Л. В. Виноградова**

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

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

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.
Принята в печать 18.12.2007 г.

Методами молекулярной гидродинамики (поступательная диффузия и вискозиметрия) и электрооптики (эффект Керра) в разбавленных растворах в бензоле исследованы звездообразные гетеролучевые полимеры с центром ветвления фуллереном C_{60} и равными по ММ лучами из полистирола и поли-2-винилпиридина. Экспериментальные гидродинамические данные интерпретированы с использованием модели регулярных звезд. Определены ММ и гидродинамические размеры звездообразных гетеролучевых полимеров в растворах. Путем сопоставления этих величин с соответствующими параметрами линейных полимеров–аналогов (полистирол и поли-2-винилпиридин) охарактеризована разветвленность макромолекул. При исследовании электрооптических свойств гетеролучевого полимера в бензоле обнаружена склонность макромолекул к агрегированию.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры звездообразной структуры, у которых центром ветвления является молекула фуллерена C_{60}, относятся к перспективному классу высокомолекулярных соединений, сочетающих свойства полимерных цепей со свойствами фуллеренового ядра [1–6]. Надежные структурные исследования таких полимеров весьма ограничены. В работах по применению гидродинамических методов [7, 8] к характеристике звездообразных макромолекул с центром ветвления – молекулой C_{60} в растворах [9–12] показано, что молекулярные свойства звездообразных полистиролов [11–13] и поли-2-винилпиридинов (**П-2-ВП**) [14], а также звездообразных молекул с равным числом лучей из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата [15] соответствуют свойствам регулярных модельных звезд, а специфичность архитектуры макромолекул и роль конечного по размерам фуллеренового ядра нивелируются по мере увеличения ММ звезды.

E-mail: vinogradovalv@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

Настоящая работа посвящена исследованию гидродинамических и электрооптических свойств новых звездообразных гетеролучевых полимеров с лучами из ПС и П-2-ВП равной длины, успешно синтезированных недавно методом анионной полимеризации [16, 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Синтез звездообразных гетеролучевых полимеров с лучами различной природы (ПС и П-2-ВП) и центром ветвления (молекула фуллерена C_{60}) описан в работах [16, 17]. Использовали ПС-предшественник с характеристиками $M_n = 6.35 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.06$. С целью получения регулярных гетеролучевых полимеров теоретическая ММ луча из П-2-ВП задавалась близкой к молекулярной массе ПС-луча ($M_{теор} \sim 7 \times 10^3$). Гетеролучевые полимеры выделяли осаждением в гексан и сушили в вакууме. Полимерные образцы очищали от линейных продуктов (ПС-предшественник и диблок-сополимер ПС–П-2-ВП) путем многократной обработки циклогексаном и метанолом и сушили лиофильно (устранить примеси полностью не удалось из-за высокой растворимости образцов).

Методика гидродинамических исследований

Исследования проводили при 25°C в растворах в бензоле квалификации ч.д.а. с плотностью ρ_0^{25} = = 0.874 г/мл, вязкостью $\eta_0^{25} = 0.600 \times 10^{-2}$ г/см с и показателем преломления $n_D = 1.5014$. Растворы готовили в течение нескольких часов с перемешиванием. Полноту растворения полимера контролировали по показателю преломления раствора. Растворы характеризовались бурой окраской.

Гидродинамические свойства полимеров в разбавленных растворах исследовали с помощью описанных ранее приемов и методов поступательной диффузии и вискозиметрии [13]. Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Характеристическую вязкость [η] определяли экстраполяцией приведенной вязкости раствора $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации; экстраполяцию выполняли в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$, где $\eta_{уд} = (\eta_{отн} - 1)$, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость полимерного раствора, k_H – константа Хаггинса.

Изотермическую диффузию макромолекул изучали методом свободной диффузии, судя о трансляционной подвижности макромолекул по скорости расплывания во времени концентрационной границы полимерный раствор–растворитель, для чего использовали диффузометр конструкции Цветкова [18], оснащенный поляризационно-интерферометрической системой регистрации [19]. Коэффициент поступательной диффузии D определяли по изменению дисперсии $\overline{\sigma^2}$ распределения макромолекул $\partial c/\partial x(x)$ в области границы во времени: $D = (1/2)\partial\overline{\sigma^2}/\partial t$. Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ рассчитывали методом моментов [19] по формуле

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)\{\text{argerf}[a(2\pi(j_2/j_0 - (j_1/j_0)^2))^{-1/2}]\}^{-2},$$

где a – двоение шпатов, j_i – i-й момент интерференционной кривой $\delta(x)$, равный

$$j_i = \int_0^\infty x^i \delta(x) dx,$$

или, в гауссовом приближении, методом "площадей и максимальных ординат":

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)[\text{argerf}(aH/Q)]^{-2}$$

Здесь H и Q – максимальная ордината и площадь под диффузионной кривой, x – абсцисса ($x \geq 0$), argerf – аргумент интеграла вероятности. В результате получали коэффициенты диффузии разных типов усреднения (D_w и D_A), которые в общем случае, для полидисперсного образца, не совпадают друг с другом, и это несовпадение тем сильнее, чем значительнее неоднородность полимера [19].

Эффективное значение инкремента показателя преломления рассчитывали по площади под диффузионной кривой Q по формуле $dn/dc = (\lambda/abh)Q/c$, где λ – длина световой волны (580 нм), b – расстояние между интерференционными полосами, h – длина светового пути в кювете.

Электрооптические исследования

Электрическое двойное лучепреломление (**ЭДЛП**) света в растворах полимеров в бензоле в импульсном поле измеряли компенсационным методом, детально описанным ранее [20]. В качестве источника света использовали лазерный диодный модуль HLDPM12-655-10 (λ = 655 нм). Ячейкой Керра служила стеклянная цилиндрическая кювета с оптическими окнами из плавленого кварца и впаянными титановыми электродами длиной 3 см. Электрическое поле в заполненном исследуемой жидкостью 0.3-миллиметровом межэлектродном зазоре создавали, подавая на электроды ячейки прямоугольные импульсы электрического напряжения до 1200 В. Время установления равновесного ЭДЛП полимера в растворе было меньше 12 мс, поэтому измерения проводили при длительности импульсов 13 мс, которые поступали на ячейку с частотой 1 Гц.

Удельную постоянную Керра полимера в растворе вычисляли по формуле

$$K_{уд} = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2} + \frac{K_0}{\rho},$$

где Δn и Δn_0 – ЭДЛП при напряженности поля E в растворе и растворителе соответственно, K_0/ρ – удельная постоянная растворителя, ρ – плотность полимера.

Хроматографический анализ

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе фирмы "Waters" с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C. Фуллеренсо-

держащие фракции детектировали при $\lambda = 330$ нм. Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями 10^4 и 10^3 Å. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Для калибровки применяли линейные П-2-ВП и ПС-стандарты. Полученные данные для обоих видов калибровки находились в хорошем соответствии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для гидродинамических исследований были синтезированы два образца звездообразных полимеров с лучами из ПС и П-2-ВП общей формулы $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ (обозначенные ниже как образец I и образец II) в различных условиях. По данным эксклюзионной хроматографии в неочищенном образце I содержалось две фракции (рис. 1, кривые *1*). Фуллеренсодержащая фракция была отнесена к звездообразному гетеролучевому полимеру, не содержащая фуллерен фракция в области более низких значений ММ – к диблок-сополимеру ПС–П-2-ВП. В соответствии с условиями синтеза в образце I ожидаемое значение n составляет 3–5. В образце II, как следовало из данных эксклюзионной хроматографии (рис. 1, кривые *2*), доля диблок-сополимера была невелика, и ожидаемое число лучей каждого типа в звездообразной гетеролучевой макромолекуле ближе к $n = 6$. После очистки от линейных примесей образцы характеризовались хроматограммами, близкими к полученным при фотометрическом детектировании ($\lambda = 330$ нм) неочищенных полимеров (рис. 1).

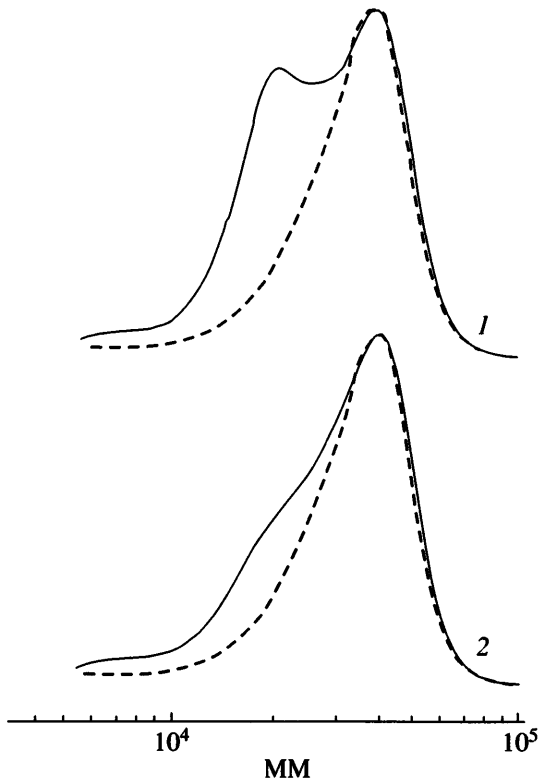

Рис. 1. Хроматограммы продуктов синтеза образцов I (*1*) и II (*2*) звездообразных гетеролучевых полимеров $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$. Сплошные кривые – RI-детектирование, штриховые – UV-детектирование ($\lambda = 330$ нм).

Гидродинамические свойства гетеролучевых полимеров

Диффузионные данные представлены на рис. 2 и 3. Как следует из рис. 2, диффузионные кривые симметричны и по форме близки к гауссовым кривым, что характерно для диффузии незаряженных макромолекул в отсутствие заметных концентрационных эффектов. Поэтому кривые обрабатывали в гауссовом приближении методом "площадей и максимальных ординат". Зависимости дисперсии диффузионных кривых от времени (рис. 3, светлые точки) надежно аппроксимировались линейными функциями, по наклонам которых рассчитывали коэффициенты диффузии D_A.

Обработка тех же диффузионных кривых методом моментов (темные точки на рис. 3) привела к коэффициентам диффузии D_w, не превышающим значений D_A. Таким образом, некоторая неоднородность образцов, зафиксированная хроматографически, в диффузионных экспериментах не проявилась. Причина может заключаться в недостаточной чувствительности данного метода, поскольку чувствительность D к изменению ММ невысока для линейных макромолекул (для П-2-ВП в бензоле $D \sim M^{-0.50}$ [14]) и ослабляется при переходе к звездообразным макромолекулам (в пределе для сферических частиц $D \sim M^{-0.33}$). Соответственно уменьшается и разрешающая (по ММ) способность метода поступательной диффузии.

Значения инкремента показателя преломления dn/dc для обоих образцов гибридных полимеров в бензоле были близки к характеристикам соответствующих гомополимеров (0.09–0.10 мл/г).

Из вискозиметрических данных, представленных на рис. 4, следует, что характеристическая вязкость для образца II ниже, чем для образца I, в качественном соответствии с более высоким коэффициентом диффузии. Важно также отметить

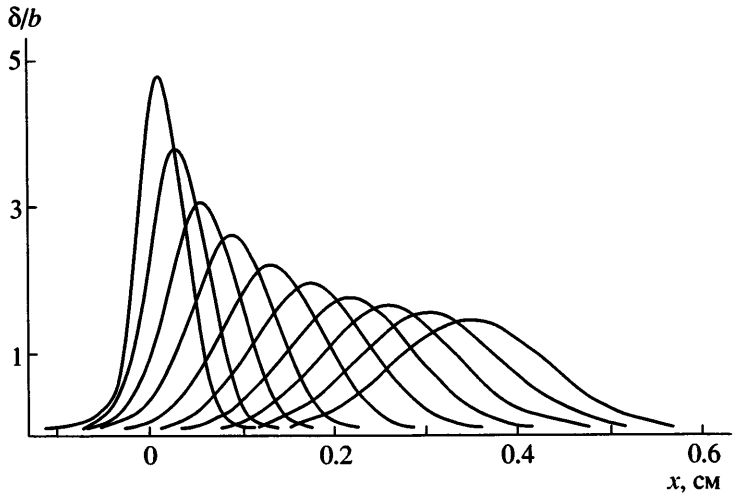

Рис. 2. Типичные диффузионные кривые (контуры интерференционных полос), полученные для образца I звездообразного гетеролучевого полимера в бензоле. Перепад концентрации полимера в области границы $\Delta c = 0.667$ г/дл. Каждая кривая, кроме первой, смещена вправо пропорционально времени ее регистрации.

практическое совпадение (в пределах 4%) светлых и темных точек (*1* и *2*) на рис. 4, представляющих измерения, повторенные через шесть месяцев, что характеризует высокую стабильность изучаемых полимеров.

По значениям D рассчитывали гидродинамический радиус макромолекул в растворе R_H, равный $kT/6\pi\eta_0 D$, где k – постоянная Больцмана. Гидродинамические параметры приведены в таблице. Величины ММ образцов определяли по формуле, включающей значения $[\eta]$, D и η_0 [21]

$$M_{D\eta} = (A_0 T/D\eta_0)^3 (100/[\eta]) \quad (1)$$

Как и при изучении звездообразных П-2-ВП [14], гидродинамический инвариант A_0 был принят равным 3.2×10^{-10} эрг/град моль$^{1/3}$. Такой выбор подтверждается экспериментальными данными, полученными для четырехлучевого звездообразного ПС (3.0×10^{-10} эрг/град моль$^{1/3}$ [8]) и шестилучевого ПС (3.3×10^{-10} эрг/град моль$^{1/3}$ [11]).

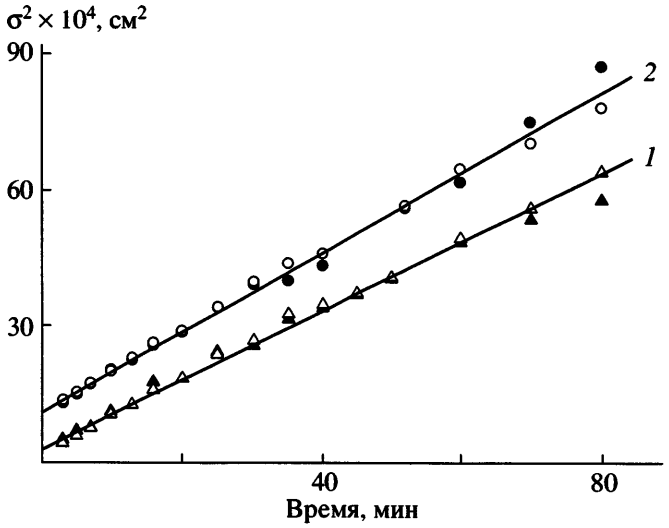

Рис. 3. Дисперсия концентрационной границы $\overline{\sigma^2}$ в зависимости от времени для образцов I (*1*) и II (*2*) гетеролучевых полимеров в бензоле при 25°C, вычисленная в гауссовом приближении (светлые точки) или методом моментов (темные). Средняя концентрация полимера в растворе $\bar{c} = 0.334$ (*1*) и 0.250 г/дл (*2*). Точки *2* смещены вверх на 10 ед.

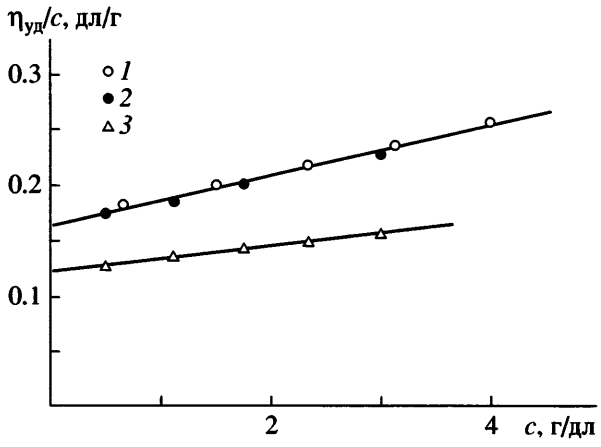

Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ раствора для образцов I (*1*, *2*) и II (*3*) гетеролучевых полимеров в бензоле при 25°C. Точки *2* – повторные измерения через 6 месяцев хранения образца I в сухом состоянии.

Гидродинамические свойства звездообразных гетеролучевых полимеров $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ в бензоле при 25°C

Образец	$[\eta]$, мл/г	k_H	R_H, Å	$(dn/dc)_{580}$, мл/г	$M_{D\eta} \times 10^3$	Число ветвлений		
						$f_м$	$f_{ПС}$	$f_{П\text{-}2\text{-}ВП}$
I	12.2 ± 0.1	0.77	50 ± 1	0.100 ± 0.005	61 ± 4	9	6	3
II	16.8 ± 0.1	0.76	48 ± 2	0.090 ± 0.010	75 ± 6	11	12	6

Значения $M_{D\eta}$ для образцов I и II приведены в таблице. Полученные гидродинамические данные использовали для характеристики разветвленности молекул изучаемых полимеров путем сравнения ММ и значений характеристической вязкости гетеролучевых звездообразных полимеров и соответствующих линейных гомополимеров.

Выбранный метод синтеза обеспечивал образование именно звездообразных макромолекул, причем по условиям синтеза ММ отдельных лучей из ПС и П-2-ВП имели близкие значения ($\sim 7 \times 10^3$). Поэтому отношение ММ макромолекулы к ММ луча фактически определяет число лучей в макромолекуле $f_м$. Сопоставление ММ луча с экспериментальными значениями приводит к числу $f_м \sim 9$ для образца I и ~11 для образца II (таблица).

Кроме того, разветвленность молекул гибридных полимеров может быть оценена путем сравнения их гидродинамических свойств со свойствами соответствующих линейных аналогов, ПС и П-2-ВП, в эквивалентных условиях (в том же растворителе и при той же температуре). Действительно, увеличение разветвленности макромолекулы сопровождается, как правило, уменьшением асимметрии формы молекулярного клубка, что отражается в понижении $[\eta]$ и в меньшей мере – в уменьшении R_H. В частности, для звездообразных макромолекул с лучами равной длины (модель регулярных звезд) характеристическая вязкость тем меньше, чем больше число лучей (функциональность f центра ветвления звездообразных полимеров, исследованных в настоящей работе, равна $2n$). Так, в случае термодинамически хорошего растворителя, согласно работе [22], существует следующая корреляция:

$[\eta]_{зв}/[\eta]_{лин}$	0.85	0.73	0.57	0.37	0.22
f	3	4	6	12	18

Линейным аналогом образца I является $ПС^I$ с $M = 61 \times 10^3$, а для образца II – $ПС^{II}$ с $M = 75 \times 10^3$. Ожидаемые величины характеристической вязкости для линейных гомополимеров стирола оценивали по уравнению, полученному ранее для ПС в том же растворителе в области невысоких значений ММ [13]:

$$[\eta] = 0.052M^{0.58} \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) характеристическая вязкость для линейного $ПС^I$ должна быть $[\eta]^I_{лин} = 31.6$ мл/г, а для $ПС^{II}$ – $[\eta]^{II}_{лин} = 35.7$ мл/г.

Аналогичное сопоставление вязкостных характеристик образцов I и II с характеристиками их линейных аналогов П-2-ВП выполняли с помощью уравнения [14]

$$[\eta] = 0.038M^{0.56} \quad (3)$$

Согласно уравнению (3), линейные аналоги $П\text{-}2\text{-}ВП^I$ и $П\text{-}2\text{-}ВП^{II}$ должны характеризоваться значениями $[\eta]^I_{лин} = 18.2$ и $[\eta]^{II}_{лин} = 20.4$ мл/г.

Значения $[\eta]^I_{лин}$ и $[\eta]^{II}_{лин}$ для обоих типов линейных аналогов выше экспериментальных данных (таблица), полученных для образцов I и II, что соответствует разветвленной структуре молекул исследуемых полимеров.

Если бы макромолекулы звездообразных гетеролучевых полимеров содержали только ПС-лучи, то соответствие полученных экспериментальных гидродинамических данных с теоретическими наблюдалось бы при $f_{ПС} = 6$ (образец I) и 12 (образец II).

Если бы гибридный полимер содержал только лучи из П-2-ВП, то, согласно представленной выше зависимости, число лучей $f_{П\text{-}2\text{-}ВП} = 3$ (образец I) и 6 (образец II).

Различие оценок f, полученных с использованием моделей звездообразных гомо-ПС или гомо-П-2-ВП, может иметь несколько причин. Во-первых, бензол для П-2-ВП – более плохой растворитель, чем для ПС. Поэтому в бензольном растворе гетеролучевого полимера лучи различной природы распрямлены в разной степени (расстояния между концами гауссовых цепей ПС и П-2-ВП в бензольном растворе были бы равны в

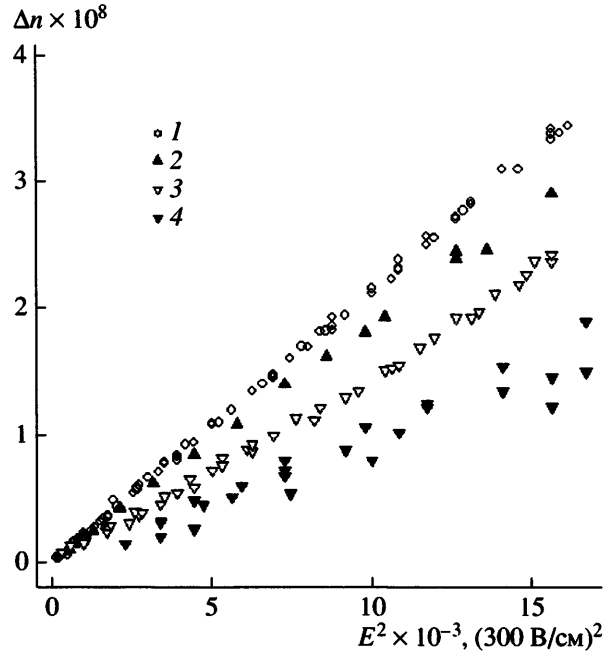

Рис. 5. Зависимость электрического двойного лучепреломления от квадрата напряженности поля E^2 для бензола (*1*) и бензольных растворов звездообразного гомополимера $C_{60}(P2VP)_n$ (*2*) и образца II гетеролучевого полимера $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ (*3*, *4*). (*3* – равновесное состояние, *4* – переходное состояние через 1 мкс после включения поля).

том случае, если молекулярная масса П-2-ВП была бы примерно на треть выше молекулярной массы ПС). Во-вторых, конфигурация ПС- и П-2-ВП-лучей, близко расположенных друг к другу вблизи центра ветвления, определяется не только термодинамическим качеством растворителя, но и селективным взаимодействием лучей, что не учитывается в выбранной модели. Наконец, в образцах I и II содержались линейные продукты, которые полностью удалить при очистке не смогли, что также повлияло на гидродинамические свойства изучаемых объектов.

Электрооптические свойства

Электрооптические свойства растворителя и растворов полимеров представлены на рис. 5 в виде зависимости ЭДЛП Δn от E^2. Для растворителя (точки *1*) наклон кривой соответствует постоянной Керра бензола $K_0 = \Delta n/E^2 = 2.12 \times 10^{-12}$ (см/300 В)^2, значение которой близко к табличному. Для растворов полимеров данные представлены точками *2*–*4*. Видно, что все они расположены ниже зависимости, представленной точками *1*, т.е. ЭДЛП полимеров или отрицательно по знаку, или меньше эффекта растворителя. Для исследованного нами ранее [14] звездообразного гомо-поли–2-винилпиридина $C_{60}(P2VP)_n$ в том же растворителе зависимость Δn от E^2 (точки *2*) близка к линейной (в соответствии с законом Керра). Из ее наклона было получено

$$(K_{уд})_{C_{60}(P2VP)_n} = -(14 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г}(300 \text{ В})^2$$

Для раствора гетеролучевого полимера $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ было обнаружено, что его ЭДЛП (точки *3*, *4*) состоит из быстрого и нескольких медленно устанавливающихся эффектов, по-разному зависящих от напряженности электрического поля: точки *3* соответствуют равновесному состоянию, а точки *4* получены для переходного состояния, устанавливающегося за время меньше 1 мкс после включения поля (фронта импульса). Видно, что возникающий при включении поля большой отрицательный эффект (точки 4) в пределах погрешности измерения пропорционален E^2, тогда как равновесный эффект не подчиняется закону Керра. Это явление явно имеет немолекулярную природу и отражает поведение в электрическом поле агрегатов макромолекул, образующихся в растворе, вероятно, в небольших количествах (они не зафиксированы хроматографически и гидродинамически), но определяющих эффект ЭДЛП.

Время установления равновесного ЭДЛП для раствора гетеролучевого полимера менее 13 мс. Оно больше, чем для гомополимера $C_{60}(P2VP)_n$ (меньше 5 мс), однако в обоих случаях время установления равновесия в электрическом поле более чем на три порядка превышает молекулярное время релаксации. Из этого следует, что растворы звездообразного гетеролучевого полимера и гомополимера не являются полностью молекулярными. Различие времен установления равновесного ЭДЛП, по-видимому, связано с различием в концентрации растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате гидродинамических исследований определены ММ звездообразных гетеролучевых полимеров $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ и получены количественные характеристики разветвленности макромолекул. Данные, интерпретированные с использованием модели регулярных звезд, согласуются с предложенным в работе [17] механизмом формирования макромолекул.

Неоднозначность в оценке функциональности центров ветвления по гидродинамическим данным связана с тем, что в качестве моделей сравне-

ния рассматривались регулярные звездообразные гомополимеры, ПС и П-2-ВП. Природа реальных гетеролучевых полимеров, сочетающих на общем центре ветвления лучи из ПС и П-2-ВП, отлична от природы звездообразных гомополимеров и может не в полной мере соответствовать выбранной модели. Эти же соображения объясняют склонность гибридных полимеров к агрегированию, зафиксированную в электрооптических исследованиях.

Таким образом, гетеролучевые звездообразные макромолекулы не только сочетают свойства образующих их компонентов, но и характеризуются усложненными специфическими молекулярными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Francois B., Ederle Y., Mathis C.* // Synth. Met. 1999. V. 103. P. 2362.
2. *Janot J.M., Eddaoudi H., Seta P., Ederle Y., Mathis C.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 103.
3. *Бирюлин Ю.Ф., Лебедев В.М., Миков С.Н., Орлов С.Е., Сыкманов Д.А., Шаронова Л.В., Згонник В.Н.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 42. № 10. С. 176.
4. *Koudoumas E., Konstantaki M., Mavromanolakis A., Couris S., Ederle Y., Mathis C., Seta P., Leach S.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 335. P. 533.
5. *Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., Leach S.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2071.
6. *Lee T.-W., Park O., Kim J., Kim Y.Ch.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4281.
7. *Grest G.S., Fetters L.J., Huang J.S., Richter D.* // Adv. Chem. Phys. 1996. V. 94. P. 67.
8. *Shida K., Ohno K., Kawazoe Y., Nakamura Y.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 1729.
9. *Okumoto M., Iwamoto Y., Nakamura Y., Norisuye T.* // Polym. J. 2000. V. 32. № 5. P. 422.
10. *Shull K.R., Kramer E.J., Fetters L.J.* // Nature. 1990. V. 345. P. 790.
11. *Weber V., Duval M., Ederle Y., Mathis C.* // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
12. *Mathis C., Audouin F., Nuffer R.* // Full. Nanotub. Carb. Nanostr. 2004. V. 12. № 1–2. P. 341.
13. *Лавренко П.Н., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
14. *Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1664.
15. *Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амшаров К.Ю., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
16. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Бутурина Е.А., Adler H.-J.P.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1595.
17. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Бутурина Е.А., Kuckling D., Adler H.-J.P.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 4. С. 655.
18. *Цветков В. Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
19. *Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
20. *Kolomiets I.P., Lacey D., Lavrenko P.N.* // Molecular and Colloid Electro-Optics / Ed. by S.P. Stoylov, M.V. Stoimenova. New York: Taylor and Francis, 2006. Ch. 20.
21. *Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
22. *Douglas J.F., Roovers J., Freed K.F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4168.

Hydrodynamic and Electrooptical Properties of Star-Shaped Heteroarm Fullerene (C_{60})-Containing Polymers in Solutions

P. N. Lavrenko, I. P. Kolomiets[a], O. V. Ratnikova[b], and L. V. Vinogradova[b]

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

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

e-mail: vinogradovalv@rambler.ru

Abstract—Star-shaped heteroarm polymers with a C_{60} branching center and polystyrene and poly(2-vinylpyridine) atoms of equal molecular masses have been studied by the methods of molecular hydrodynamics (translational diffusion and viscometry) and electrooptics (the Kerr effect). The experimental hydrodynamic data are interpreted in terms of the regular star model. The molecular masses and hydrodynamic sizes of star-shaped heteroarm polymers in solutions are estimated. A comparison of these values with the corresponding parameters of linear polymer-analogs (polystyrene and poly(2-vinylpyridine)) makes it possible to characterize the branching degree of macromolecules. The study of the electrooptical properties of the heteroarm polymer in benzene demonstrates the tendency of macromolecules toward aggregation.