



# Электрооптические и динамические характеристики дендримеров третьей генерации в растворах

**И. А. Марченко**

Защита диссертации на соискание степени магистра физики

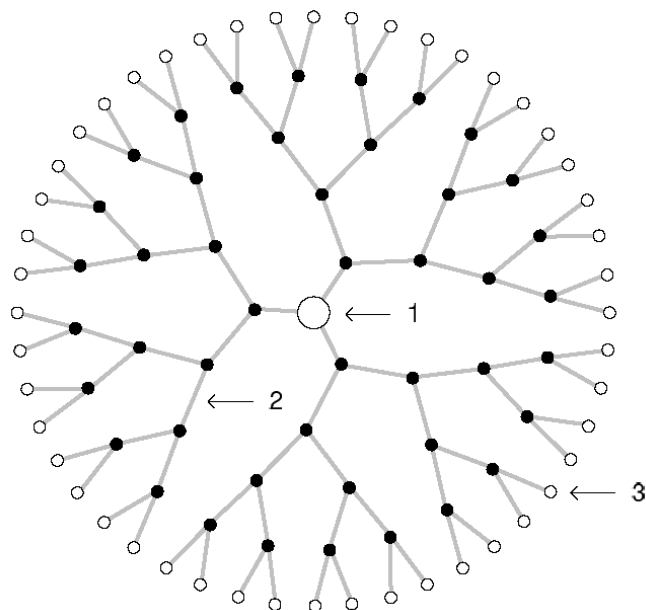
Научный руководитель: д.ф.-м.н. проф. **Н. В. Цветков**

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

Санкт-Петербургский государственный университет

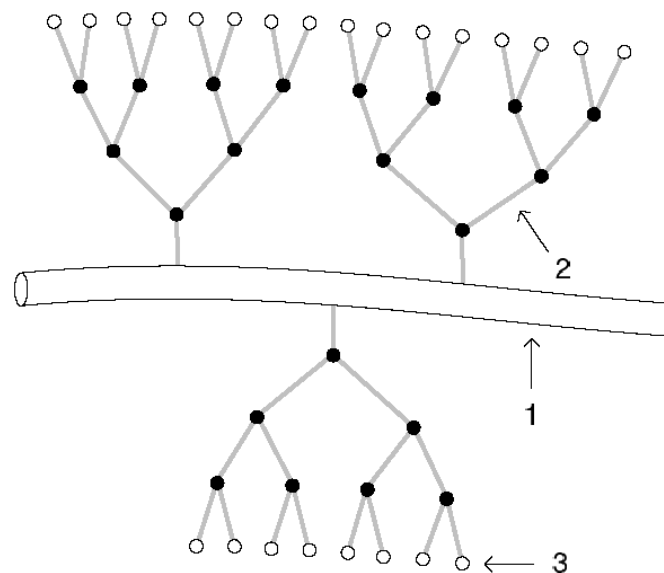
13 января 2009 г.

# Введение: классификация дендримеров



**Рис. 1.** Сферический дендример: 1 — ядро, 2 — боковые дендроны, 3 — концевые группы.

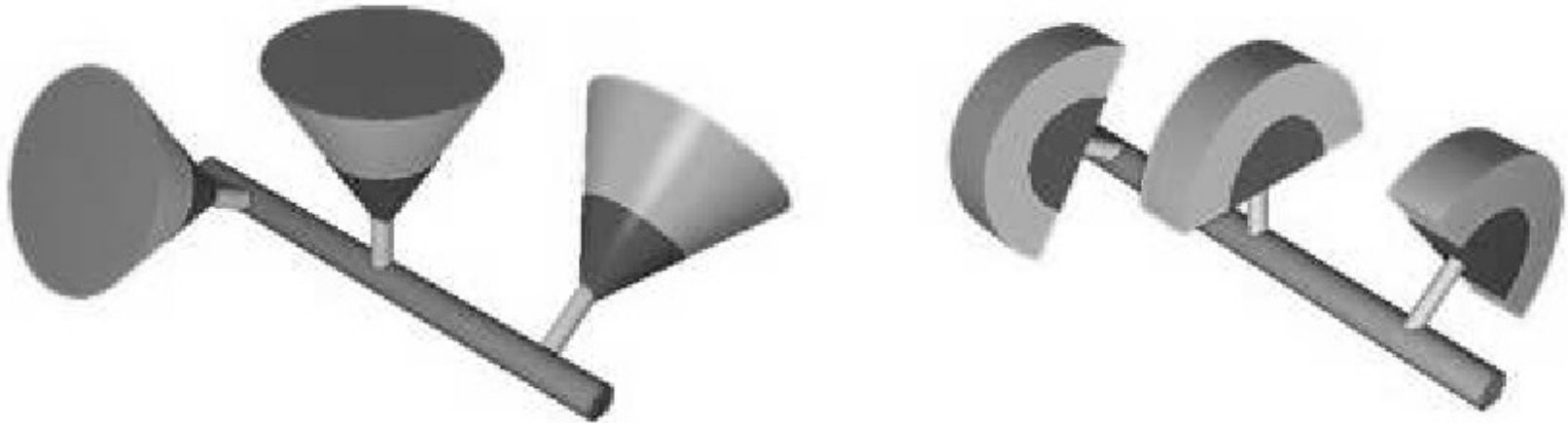
- Монодисперсные, сплошные частицы;
- $[\eta]$  не зависит от номера генерации.



**Рис. 2.** Цилиндрический дендример: 1 — главная полимерная цепь, 2 — боковые дендроны, 3 — концевые группы.

- Есть выделенное направление;
- равновесная жёсткость часто умеренна;
- свойства зависят не только от номера генерации, но и от степени полимеризации.

# Введение: свойства, применение дендримеров



**Рис. 3.** Схема пространственного расположения дендронов вдоль главной полимерной цепи.

Степень стерических взаимодействий между дендритными заместителями, их форма, конформация и номер генерации, определяют **физические характеристики всей макромолекулы.**

- **Значительный интерес к дендримерам на основе аминокислот**
- Доставка лекарств, фармацевтика, физиологические исследования

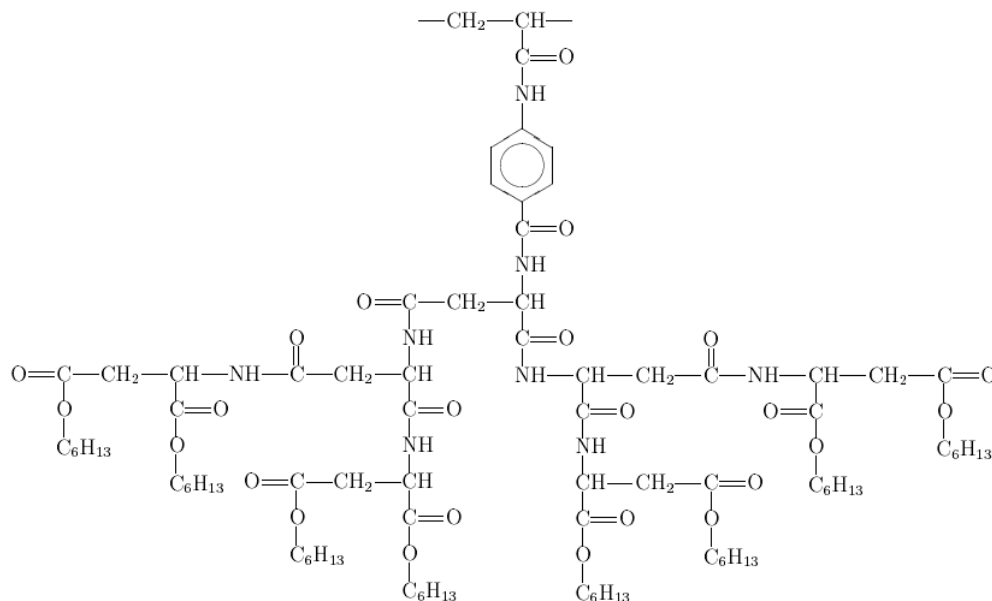
# Постановка задачи

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

$$M_0 = 1656 \text{ Да.}$$

- Проекция линейного размера мономерного звена на направление роста главной полимерной цепи принята равной значению для G2:

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



- **Восемь образцов** («1»...«8»), различавшихся только степенью полимеризации
- Значительное количество **внутримолекулярных водородных связей** между боковыми заместителями
- Анизотропный ароматический фрагмент, возросло число амидных групп
- Длинные алифатические группы  $C_6H_{13}$ , повышающие **растворимость** в органических растворителях

# Теоретический обзор: эффект Керра

- Константа Керра для растворов:

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

- Согласно теории Ланжевена-Борна, для вещества в растворе из молекул с осевой симметрией оптических и диэлектрических свойств, постоянная Керра:

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

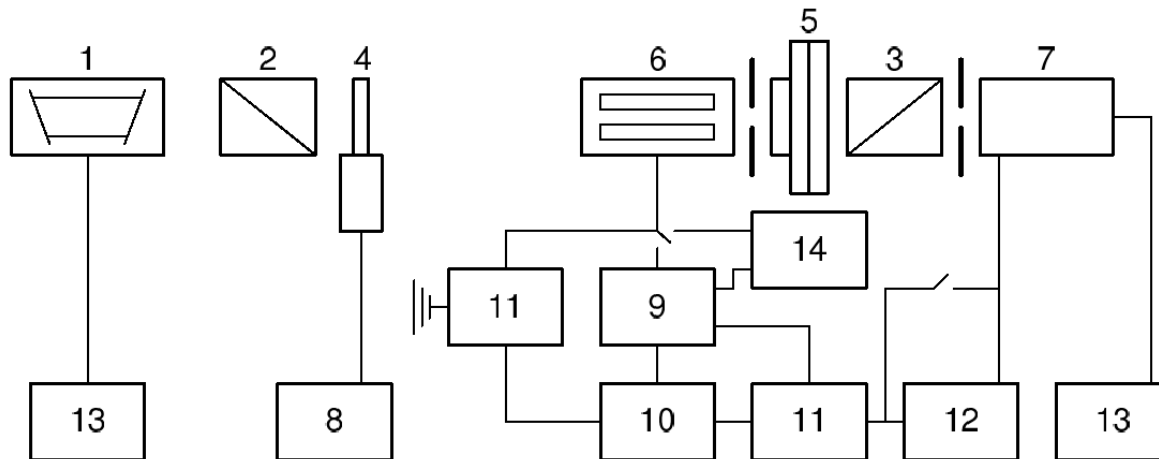
где  $n$  — показатель преломления растворителя,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,  $M$  — молекулярный вес молекулы,  $(\gamma_1 - \gamma_2)$  — оптическая анизотропия молекулы,  $(\delta_1 - \delta_2)$  — диэлектрическая поляризуемость молекулы,  $\mu$  — дипольный момент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

- Анализ равновесного ДЛ позволяет говорить не только о **дипольном моменте**, но и о **конформации макромолекулы**.
- Вращательную подвижность макромолекул можно исследовать в переменном поле (неравновесный эффект); константа Керра при заданной частоте:

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

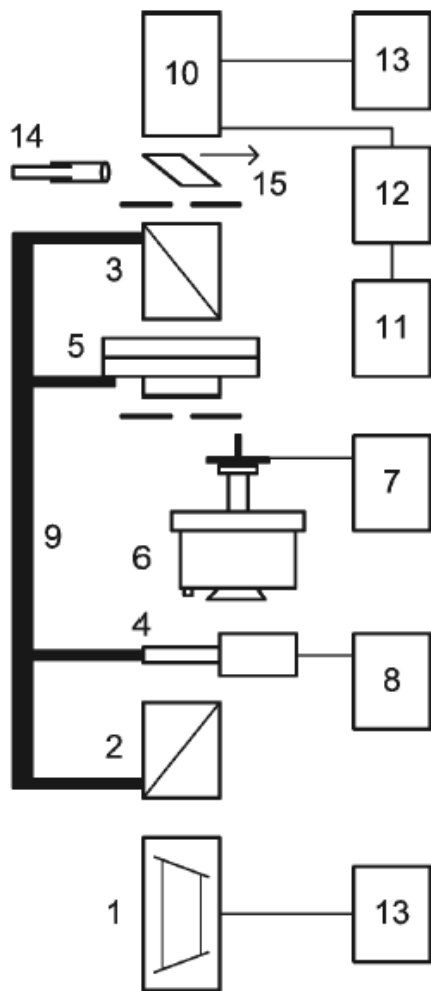
# Установки и методики измерений: эффект Керра

ЭДЛ исследовалось в прямоугольно-импульсных, синусоидально-импульсных электрических полях. Длительность импульсов составляла  $3-5 \text{ мс}$  при частоте следования импульсов  $1 \text{ имп/с}$ . Раствор помещался в стеклянную ячейку Керра с двумя титановыми электродами. Длина электродов составляла по ходу луча около  $3 \text{ см}$ , а зазор между ячейками был равен  $d = 0,030 \pm 0,005 \text{ см}$ . В качестве источника света был использован полупроводниковый лазер *HLDPМ12-655-5* с длиной волны  $\lambda = 655 \text{ нм}$ . В фотоэлектрической схеме регистрации для повышения чувствительности модулировалась эллиптичность поляризации. Для поворотного компенсатора отношение  $\Delta\lambda/\lambda$  было порядка  $0,01$ .



**Рис. 5.** Блок-схема установки для измерения ЭДЛ методом компенсации в электрических постоянно-импульсных и синусоидально-импульсных полях. На схеме: полупроводниковый лазер *HLDPМ12-655-5* (1); поляризатор (2); анализатор (3); эллиптический модулятор (4); эллиптический компенсатор (5); ячейка Керра с двумя электродами (6); фотоумножитель (7); генератор, возбуждающий колебания модулятора (8); формирователь прямоугольных импульсов (9); импульсный генератор задержки (10); осциллографы (11); селективная система (12); блоки питания (13), формирователь синусоидальных импульсов с усилителем (14).

# Установки и методики измерений: эффект Максвелла



ДЛП состоит в ориентации в потоке жидкости молекул, имеющих несферическую форму. Благодаря эффекту Максвелла удается получить непосредственную информацию об оптической анизотропии, а также находить коэффициенты вращательной диффузии.

Установка с фотоэлектрической регистрацией эффекта. Титановый динамооптиметр высотой **3 см**, с внутренним ротором диаметром **3 см**. Ширина зазора между ротором и статором **0,024 см**. Относительная разность хода эллиптического поворотного компенсатора  $\Delta\lambda/\lambda = 0,035$ .

Термостатирование при **24 °С**. Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера  $\Delta n/\Delta\tau$  определялся по формуле:

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

где  $\eta$  — вязкость раствора,  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $\Delta n_p$  — ДЛ раствора,  $\Delta n_0$  — ДЛ растворителя.

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

---

# Установки и методики измерений: вискозиметрия

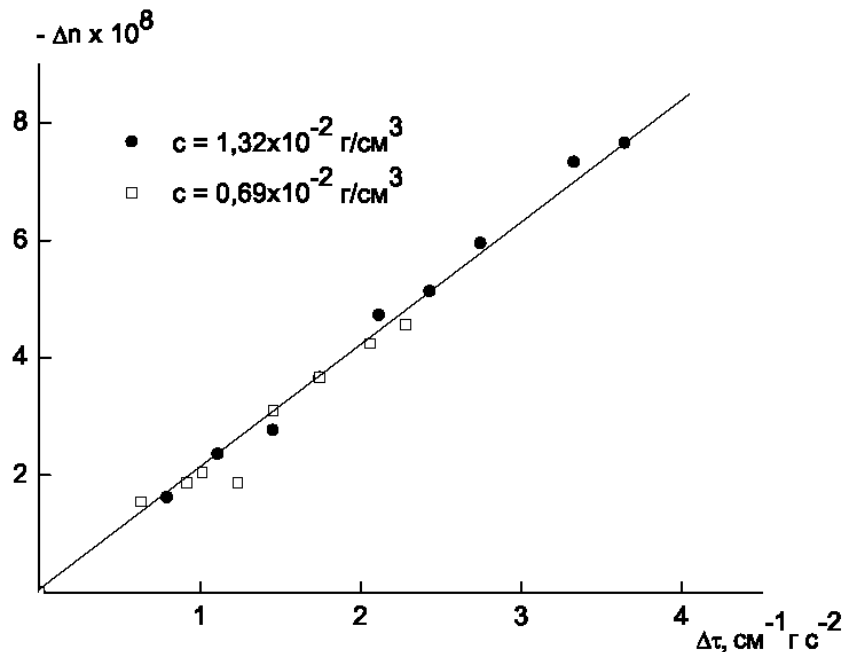
Характеристическая вязкость растворов полимеров определялась при помощи капиллярных вискозиметров Оствальда по стандартной методике после длительного термостатирования при температуре **24 °С**.

Время истечения растворителей на использованных вискозиметрах составляло **60...90 с**.

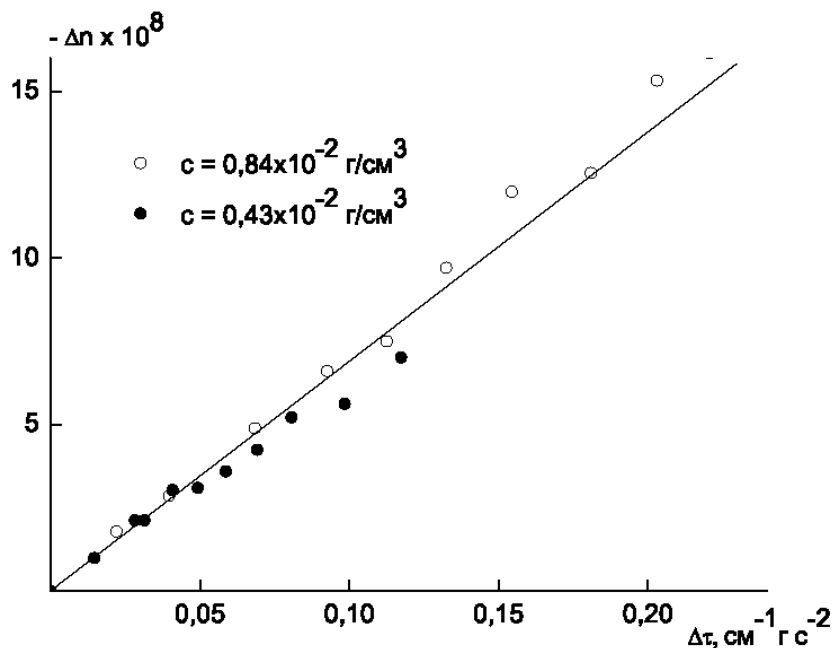
---



# Результаты: ДЛ в потоке



**Рис. 22.** Зависимость ДЛ от напряжения сдвига  $\Delta\tau$  для раствора полимера «7» в хлороформе при концентрациях  $c = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (1) и  $c = 0,69 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (2).



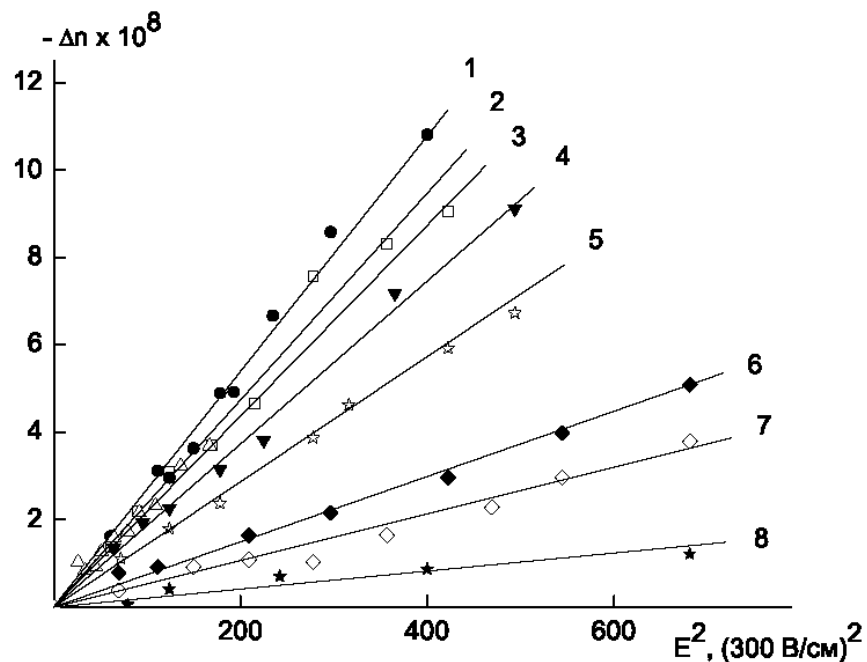
**Рис. 24.** Зависимость ДЛ от напряжения сдвига  $\Delta\tau$  для раствора полимера «4» в дихлоруксусной кислоте при концентрациях  $c = 0,84 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (1) и  $c = 0,43 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (2).

- Отрицательный знак величины  $\Delta n/\Delta\tau$  указывает на **отрицательное значение оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta\alpha$**  образцов как в хлороформе, так и в дихлоруксусной кислоте.

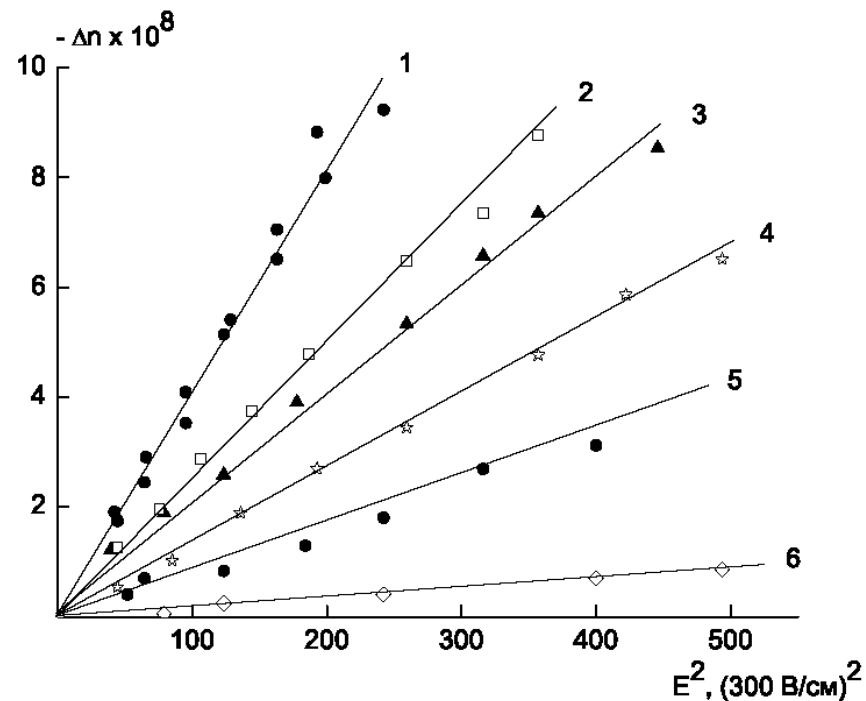
# Обсуждение: эффект Максвелла

- Абсолютные значения констант Максвелла ( $-50 \dots -200 \times 10^{-10} \text{ с}^2\text{см/г}$ ) для растворов в хлороформе превышают по абсолютной величине значения, полученные ранее для образцов младших генераций.
  - Для растворов дендримера первой генерации в бромформе эти значения составили: -  $50 \cdot 10^{-10} \text{ с}^2\text{см/г}$ ;
  - для раствора дендримера второй генерации в бромформе: -  $25 \cdot 10^{-10} \text{ с}^2\text{см/г}$ .
- Это может быть вызвано как **возрастанием равновесной жёсткости** цепи при увеличении номера генерации дендритных заместителей, так и возрастанием абсолютного значения оптической анизотропии мономерных звеньев  $\Delta\alpha$  полимеров третьей генерации по сравнению со второй.
- При увеличении номера генерации нельзя также исключить **определённой свободы в ориентациях дендронов относительно основной полимерной цепи** за счёт возрастания стерических взаимодействий.

# Результаты: равновесное ЭДЛ



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



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

# Результаты: концентрационная зависимость константы Керра

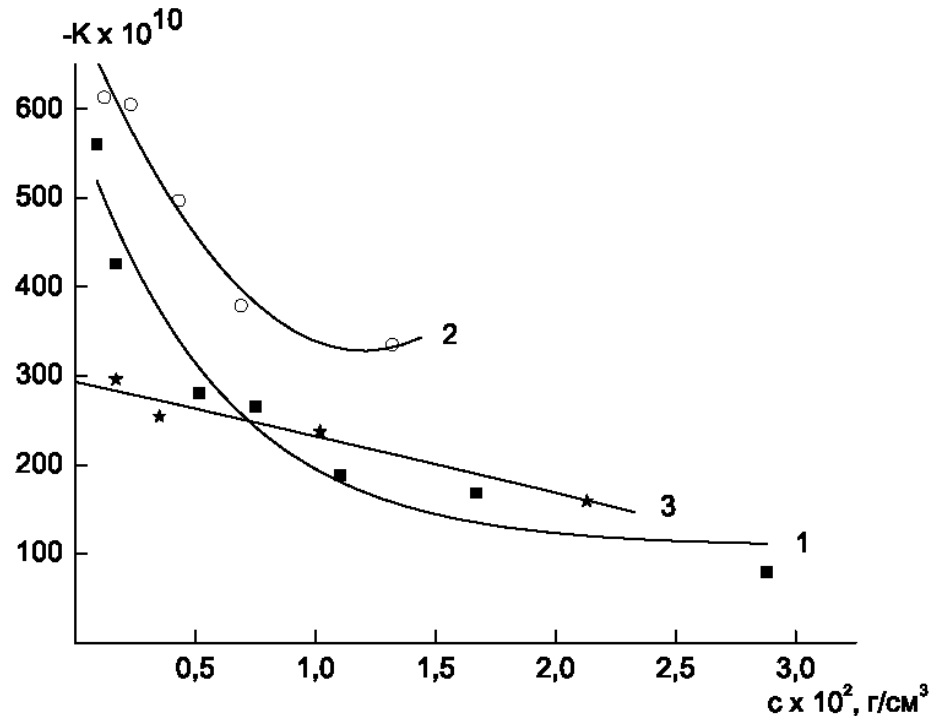
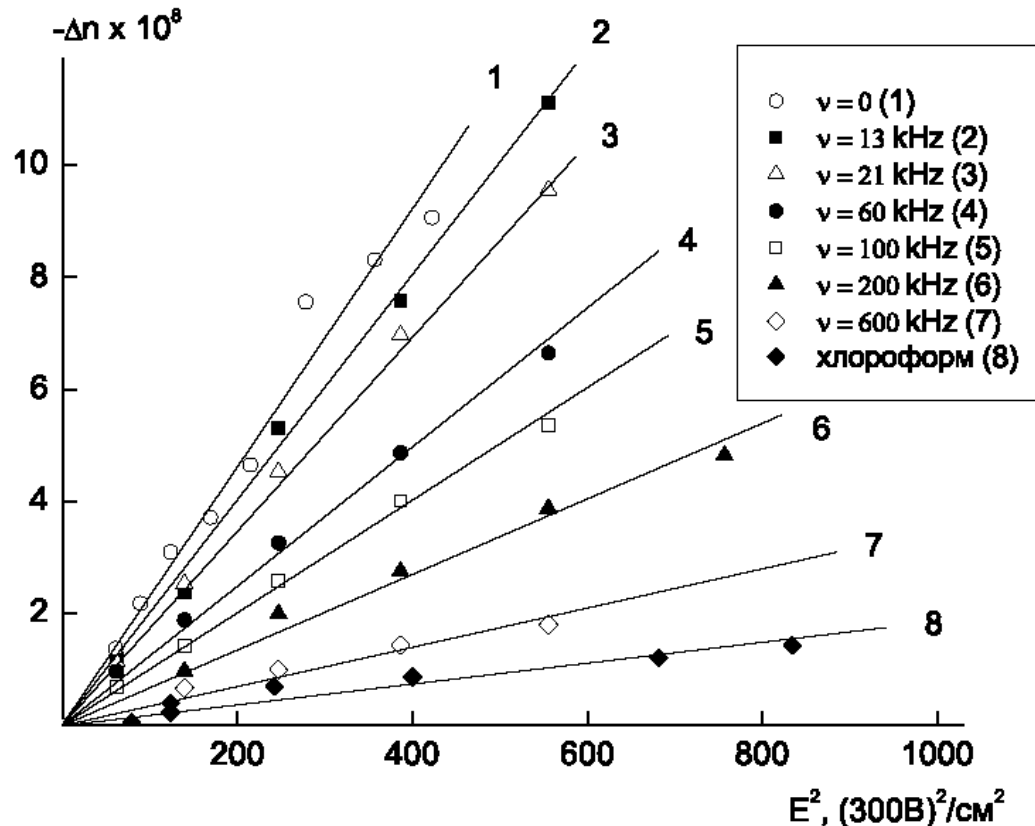


Рис. 9. Зависимость константы Керра от массовой концентрации полимера «1» (1), «6» (2), «7» (3).

- Абсолютная величина константы Керра возрастает с разбавлением раствора (ранее: ароматических полиамидов в диметилсульфоксиде)
- По всей видимости, следует связать с **зарядовыми эффектами** и изменением **диэлектрических характеристик** растворов при изменении концентрации. При этом, важно, что хлороформ — значительно менее полярный и электропроводящий растворитель, чем диметилсульфоксид.

# Результаты: неравновесное ЭДЛ



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

- В изученном диапазоне напряжённости поля **выполняется закон Керра**
- Для радиочастотного диапазона внешнего электрического поля ЭДЛ проявляет **дисперсию**

# Результаты: неравновесное ЭДЛ

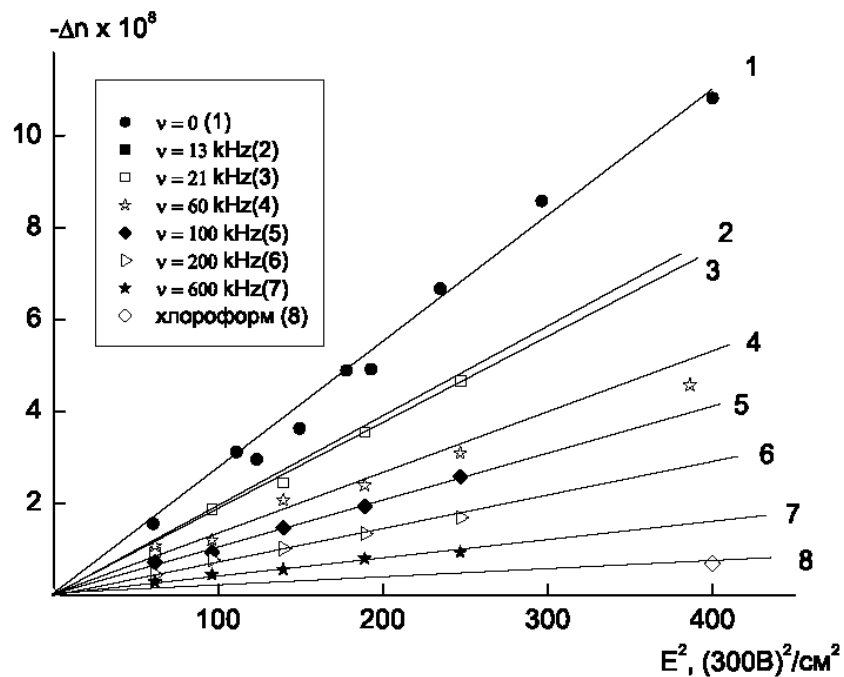


Рис. 11. Зависимости ДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля  $E^2$  для раствора образца «1» концентрации  $c = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 13 кГц (2), 21 кГц (3), 60 кГц (4), 100 кГц (5), 200 кГц (6), 600 кГц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

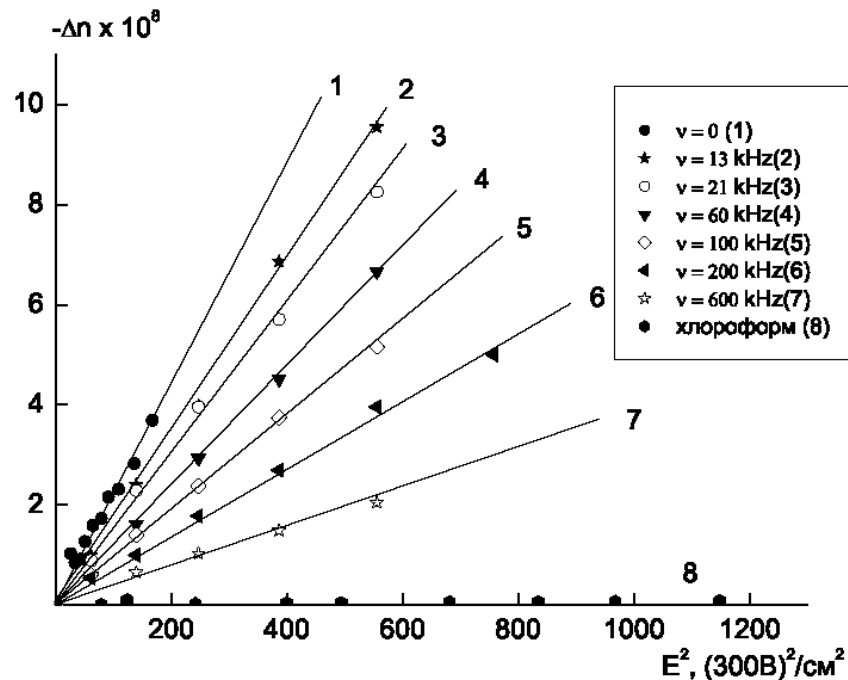


Рис. 12. Зависимости ДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля  $E^2$  для раствора образца «1» концентрации  $c = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 13 кГц (2), 21 кГц (3), 60 кГц (4), 100 кГц (5), 200 кГц (6), 600 кГц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

# Результаты: неравновесное ЭДЛ

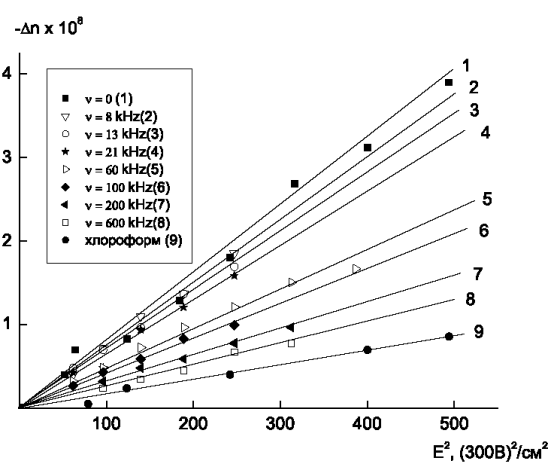
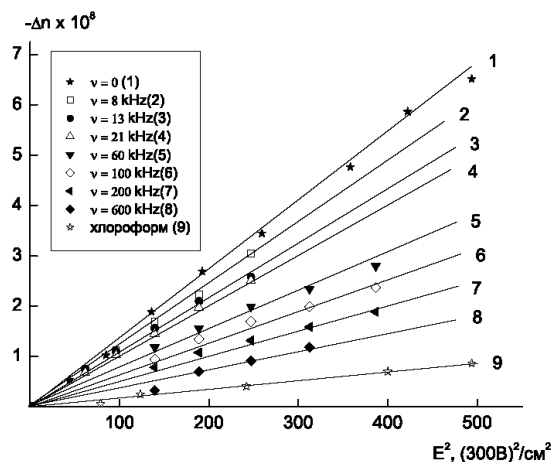
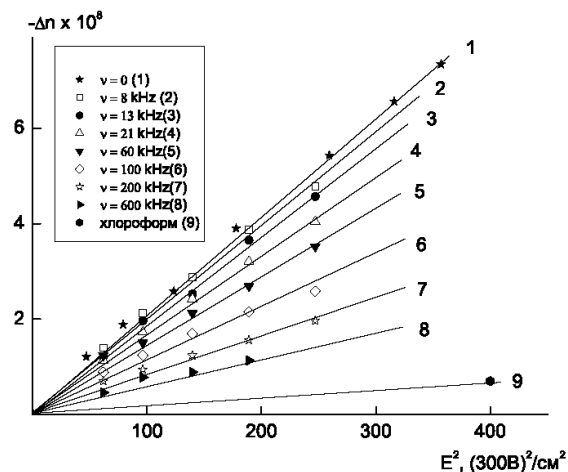
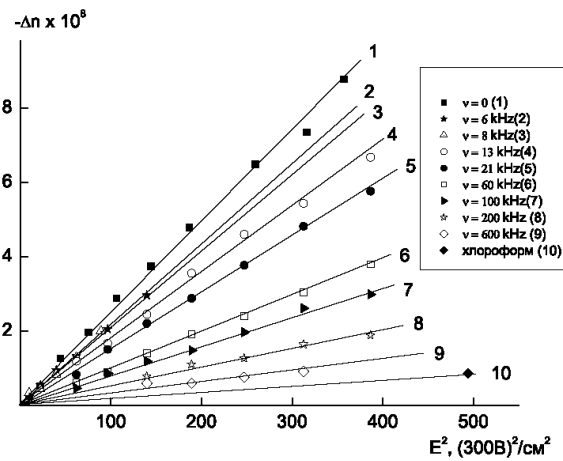
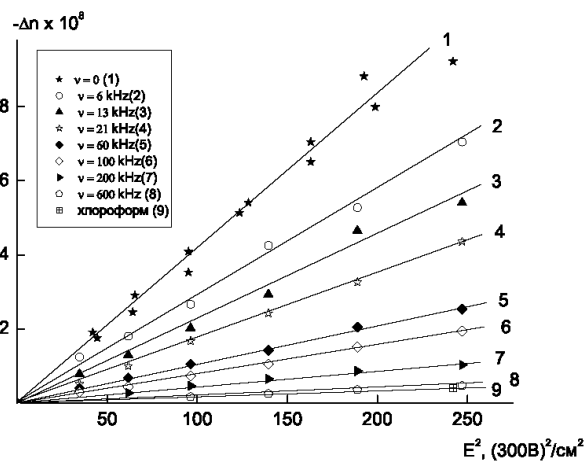
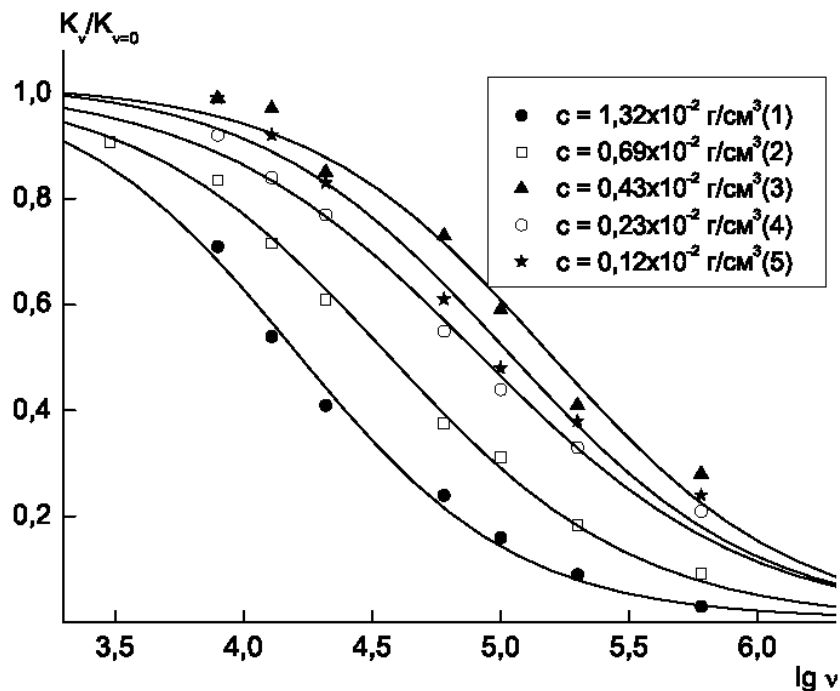
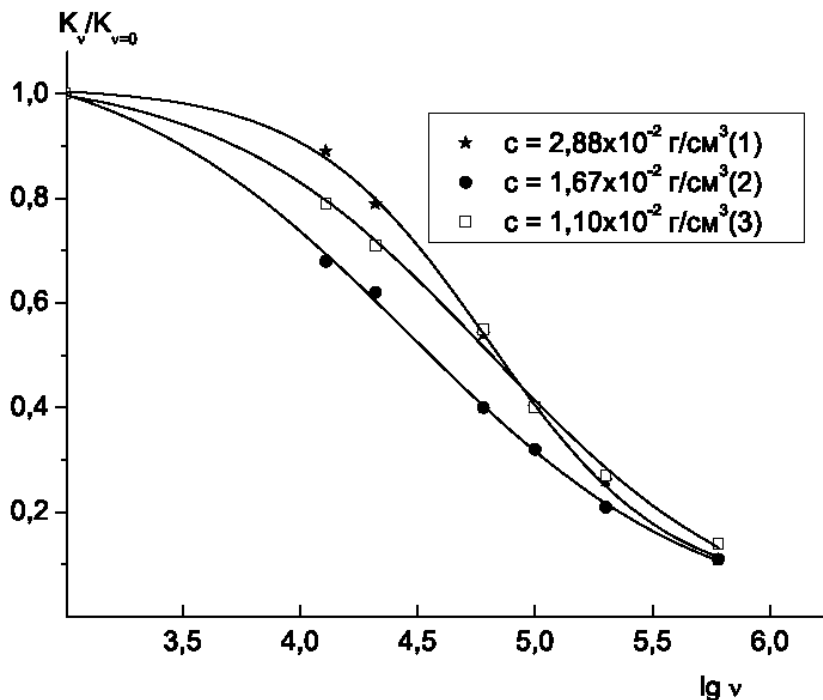


Рис. 13, 14, 15, 16, 17. Зависимости ДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля  $E^2$  для растворов образцов «7» при частотах в интервале  $0 \dots 600$  кГц при концентрациях  $c = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (13),  $c = 0,69 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (14),  $c = 0,43 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (15),  $c = 0,23 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (16),  $c = 0,12 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (16).

# Результаты: дисперсионные зависимости



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



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



# Результаты: дисперсионные зависимости

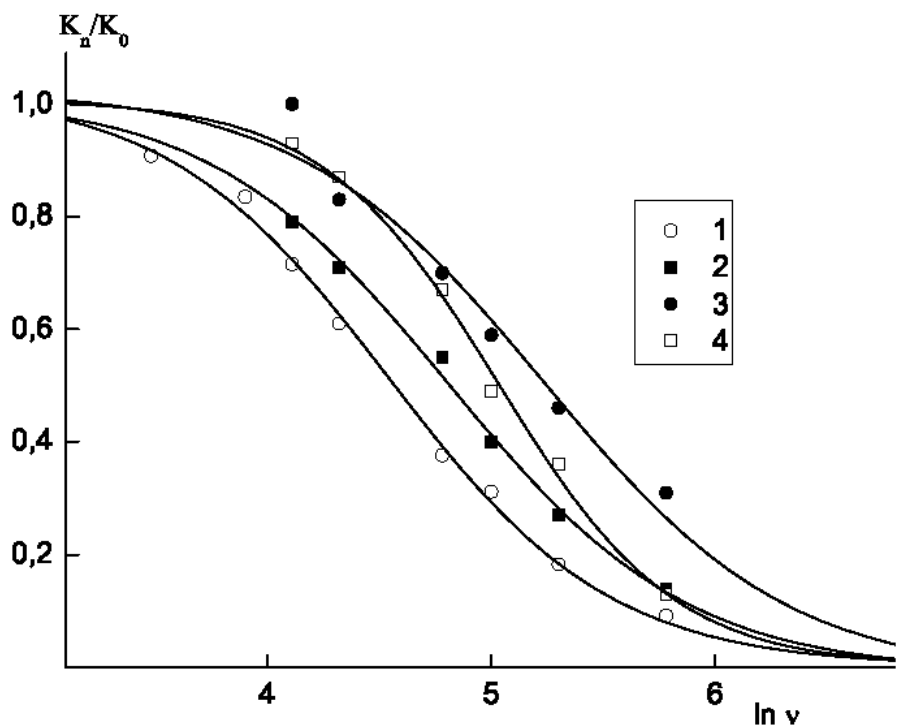
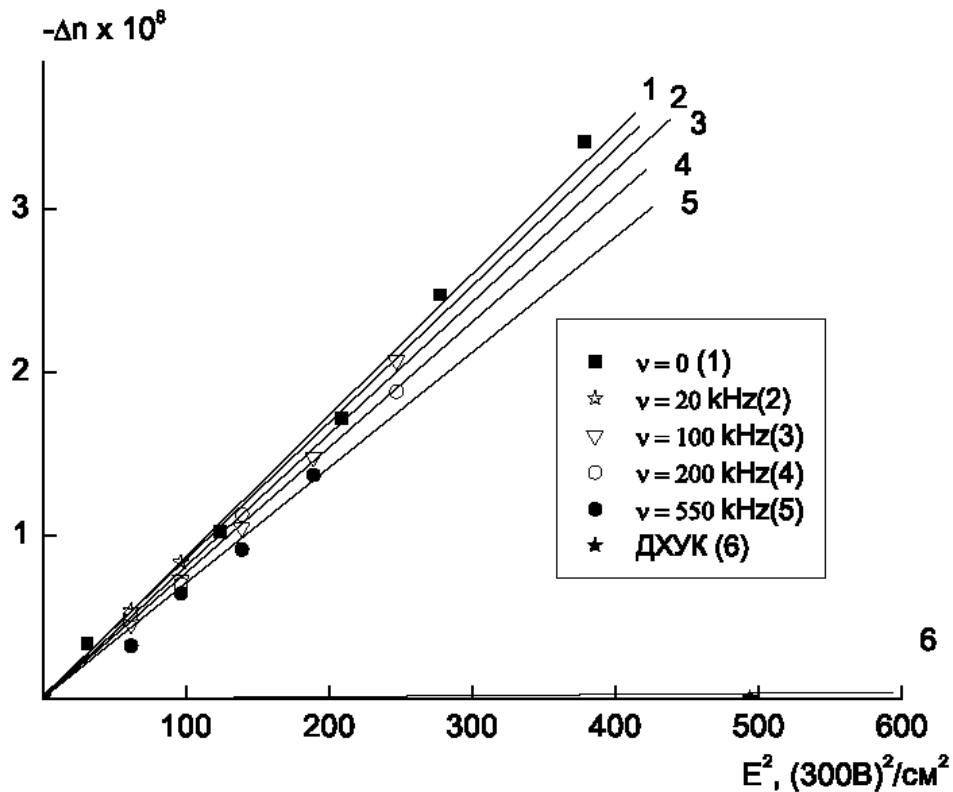


Рис. 20. Дисперсионные зависимости  $K_v/K_{v \rightarrow 0}$  для растворов полимеров «7» (1), «1» (2), «5» (3), «4» (4) в хлороформе при наименьших изученных концентрациях.

- Из рис. 18, 19, 20 видно, что дисперсионные кривые спадают **практически до нуля**
- Это указывает, что причиной ЭДЛ в растворах цилиндрических дендримеров является наличие у макромолекул **ПОСТОЯННОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА**

# Результаты: неравновесное ЭДЛ в ДХУК



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

- Величина ЭДЛ **уменьшается** с ростом частоты  $\nu$  синусоидально-импульсного поля
- Однако, в области частот, меньших 1 МГц (предельная частота для установки), величина ДЛ **ещё не спадает** до половины своего равновесного значения
- Абсолютные значения констант Керра для растворов в ДХУК **меньше** соответствующих значений в хлороформе

# Теоретический обзор: неравновесное ЭДЛ

- Константа Керра для растворов при заданной частоте:

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

- Исходя из половины спада дисперсионных зависимостей можно найти времена релаксации  $\tau = 1/(2Dr)$ . Напрямую найти  $\tau$  можно из соотношения:

$$\tau = \frac{1}{\omega_m}.$$

где частота  $\omega_n = 2\pi\nu_m$  соответствует половине спада дисперсионной зависимости ЭДЛ:

$$K_{\nu_m} = \frac{K_{\nu=0} - K_{\nu \rightarrow \infty}}{2},$$

# Динамические характеристики макромолекул

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

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT,$$

где  $D_r$  — коэффициент вращательной диффузии относительно короткой оси макромолекулы,  $F$  — модельный параметр,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

- Для жёстких частиц значения  $F$  изменяются в интервале от **0,13 для стержня до 0,42 для сферической частицы**.
- В растворах в **ХФ** ( $\eta_0 = 0,547 \cdot 10^{-2}$  пз)  $F$  — в интервале **0,01...0,11**
  - крупномасштабный характер движения частиц.
- Для растворов **ДХУК** ( $\eta_0 = 7 \cdot 10^{-2}$  пз), экстраполируя, можно оценить верхнюю границу времен релаксации и нижнюю границу  $F$ , —**3...6**
  - почти на порядок выше предельного теоретического значения для жёстких частиц.
- В ДХУК переориентация — по мелкомасштабному механизму.
- Можно объяснить разрывом внутримолекулярных водородных связей и последующим возрастанием кинетической гибкости полимерных цепей.

# Обсуждение: эффект Керра

- Абсолютные значения констант Керра ( $-100 \dots -300 \times 10^{-10} \text{ e}^{-1} \text{ cm}^5 (300 \text{ V})^{-2}$ ) для растворов в хлороформе превышают по абсолютной величине значения, полученные ранее для образцов младших генераций.
  - Для растворов дендримера первой генерации в бромформе эти значения составили:  $K = -150 \cdot 10^{-10} \text{ e}^{-1} \text{ cm}^5 (300 \text{ V})^{-2}$ ;
  - для раствора дендримера второй генерации в бромформе:  $K = -60 \cdot 10^{-10} \text{ e}^{-1} \text{ cm}^5 (300 \text{ V})^{-2}$ .
- Наблюдаемое увеличение может быть связано с **увеличением количества анизотропных группировок на единицу длины основной цепи**, поскольку собственная оптическая анизотропия мономерного звена образцов отрицательна и определяется отрицательным вкладом боковых дендритных заместителей в оптическую анизотропию макромолекул.
- Совпадение знаков  $K$  и  $\Delta n / \Delta \tau$  полимеров в хлороформе **является следствием одинакового (крупномасштабного) механизма** переориентации макромолекул в гидродинамическом и электрическом полях.
- Уменьшение абсолютных значений константы Керра в дихлоруксусной кислоте по сравнению с растворами в хлороформе можно связать с уменьшением отрицательной оптической анизотропии мономерного звена полимера  $\Delta a$ , обнаруженной методом двулучепреломления в потоке.

# Анализ формы макромолекул

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

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

Длина цепи:

$$L = \frac{M\lambda}{M_0}$$

Формула Эйнштейна:

$$f = \frac{kT}{D}$$

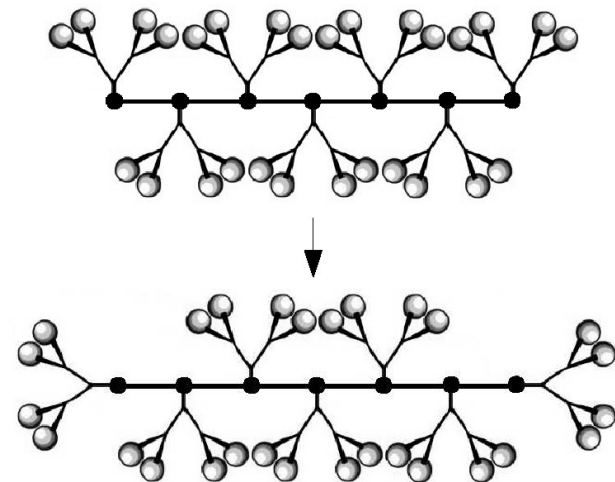
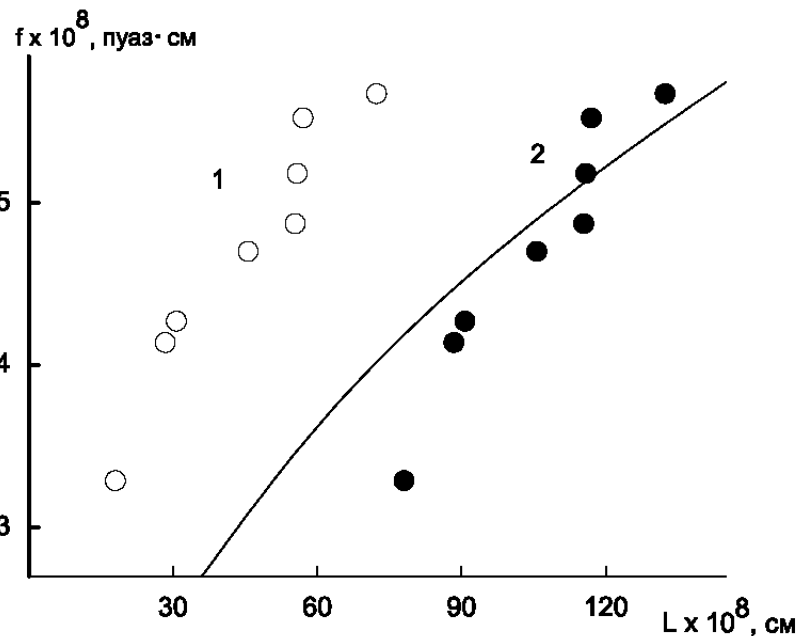
Коэффициенты поступательной диффузии найдены методами **изотермической диффузии** и **седиментации** научной группой С. В. Бушина (ИВС РАН, Санкт-Петербург) и методом **динамического светорассеяния** С. К. Филипповым (Прага)

# Анализ формы макромолекул

- Теория Фуджиты для сфероцилиндров:

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

- где  $Q(d/L)$  — степенной ряд:  $Q\left(\frac{d}{L}\right) = 0,3863 + 0,6863\left(\frac{d}{L}\right) - 0,06250\left(\frac{d}{L}\right)^2 - 0,01042\left(\frac{d}{L}\right)^3 - 0,000651\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0,0005859\left(\frac{d}{L}\right)^5 + \dots$



- 1** — расчётные длины основной полимерной цепи;
- 2** — те же данные, при параллельном переносе вправо на  $\Delta L = 60 \text{ \AA}$

# Сводка характеристик изученных образцов

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



# Результаты и выводы (1—3)

- 1. Изучена **серия образцов цилиндрических дендримеров** 3-й генерации с ММ 20000... 80000.
- 2. Получены экспериментальные зависимости ДЛ от квадрата напряжённости прямоугольно-импульсного электрического поля и синусоидально-импульсных полей на ряде частот для ряда концентраций растворов каждого из образцов. Построены дисперсионные зависимости приведённой константы Керра при различных концентрациях, найдены времена релаксации. Исследованы зависимости ДЛП от напряжения сдвига, найдены константы Максвелла. На основании данных о ММ образцов, найдены степени полимеризации, длины полимерной цепи, модельные коэффициенты  $F$ , произведен конформационный анализ, изучены динамические характеристики макромолекул.
- 3. Найденные абсолютные **значения констант Керра и Максвелла превышают соответствующие значения** для дендримеров младших генераций. Образцы третьей генерации обладают значительной отрицательной оптической анизотропией мономерного звена, заметно большей по абсолютному значению, чем полимеры первой и второй генераций той же серии.

# Результаты и выводы (4—7)

- 4. Установлено, что для изученных образцов в области степеней полимеризации 10... 40 макромолекулы обладают **малой асимметрией формы**.
- 5. Результаты, полученные гидродинамическими методами, указывают на преимущественную **ориентацию концевых боковых дендронов вдоль основной молекулярной цепи**, подтверждённую методами двулучепереломления в потоке и электрического двулучепреломления.
- 6. **Структура боковых дендронов и номер их генерации** определяют конформационные, оптические и дипольные характеристики макромолекул цилиндрических дендримеров. Установлено, что механизм переориентации определяется физическими и химическими свойствами растворителя.
- 7. Внутримолекулярные водородные связи в изученных цилиндрических дендримерах обеспечивают **высокую кинетическую жёсткость**. Разрыв водородных связей в дихлоруксусной кислоте приводит к **резкому падению** кинетической жёсткости макромолекул.

# Сводка характеристик образцов: расшифровка

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

# Публикации

- Цветков Н. В., Андреева Л. Н., Филиппов С. К., Бушин С. В., Безрукова М. А., Марченко И. А., Стрелина И. А., Алябьева В. П., Гирбасова Н. В., Билибин А. Ю. *Гидродинамические, оптические и электрооптические свойства макромолекул цилиндрических дендримеров третьей генерации в хлороформе и дихлоруксусной кислоте* // Высокомолекул. соед. (2008, в печати)
- I. Martchenko, N. Tsvetkov. *Third-Generation Cylindrical Dendrimers Based on L-Aspartic Acid in Solutions: Hydrodynamic and Electrooptical Properties*. Trudy MFTI (accepted in January 2008.) arXiv:0809.3907v1 [cond-mat.soft]
- И. А. Марченко. *Макромолекулы с боковыми дендронами на основе L-аспарагиновой кислоты: свойства и конформационный анализ* // Тезисы науч. конф. «Физика и прогресс» (СПбГУ, 11–21 ноября 2008). — С. 111
- S.V. Bushin, N.V. Tsvetkov, I.A. Martchenko, V.O. Ivanova, L.N. Andreeva, N.V. Girbasova, V.P. Alyabyeva and A.Yu. Bilibin. *Hydrodynamic, Optical and Electrooptical Properties of Hyper-Branched Macromolecules with Side Dendrons Based on L-Aspartic Acid*. Proc. 6th International Symposium *Molecular Order and Mobility in Polymer Systems* (St Petersburg, Russia, June 6-8, 2008), p. 98
- N.V. Tsvetkov, I.A. Martchenko, L.N. Andreeva and S.V. Bushin. *Electrooptical and Hydrodynamic Properties of the Macromolecules of Third-Generation Cylindrical Dendrimers with Dendrons Based on L-Aspartic Acid*. Proc. 4th St Petersburg Young Scientists Conference (with international participation) *Modern Problems of Polymer Science* (Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia, April 15-17, 2008), p. 2-P-68
- Марченко И. А., Цветков Н. В. *Цилиндрические дендримеры (на основе L-аспарагиновой кислоты) в растворах: гидродинамические и электрооптические свойства* // Труды 50-й Научной конференции МФТИ (Москва, Долгопрудный, 23–26 ноября 2007 г.). — С. 98–99
- I.A. Martchenko. *Hydrodynamic, Electrooptical and Optical Properties of Solutions of Third-Generation Cylindrical Dendrimers Based on L-Aspartic Acid* // Труды науч. конф. «Физика и прогресс» (СПбГУ, 14–16 ноября 2007 г.). — С. 306–310
- I.A. Martchenko, N.V. Tsvetkov. *Macromolecules of Third-Generation Cylindrical Dendrimers Based on L-Aspartic Acid in Chloroform Solutions: Electrooptical, Optical and Hydrodynamic Properties*. Abstr. 3rd St Petersburg Young Scientists Conference (with international participation) *Modern Problems of Polymer Science* (Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia, April 17-19, 2007), p. 220
- Цветков Н. В., Андреева Л. Н., Стрелина И. А., Дмитриева Т. А., Марченко И. А., Гирбасова Н. В., Билибин А. Ю. *Эффекты Керра и Максвелла в растворах макромолекул с дендронами в боковых группах* // Тезисы докладов 4-й Всероссийской Каргинской конференции (МГУ, 29 января–2 февраля 2007 г.). — Т. 3, С. 65.
- I.A. Martchenko. *Third-Generation Cylindrical Polymers Based on L-Aspartic Acid in Chloroform Solutions: Electrooptical, Optical and Hydrodynamic Properties* // Труды науч. конф. «Физика и прогресс» (СПбГУ, 25–27 октября 2006 г.). — С. 184–186