



*Федеральное государственное учреждение науки
Институт проблем химической физики
Российской академии наук*



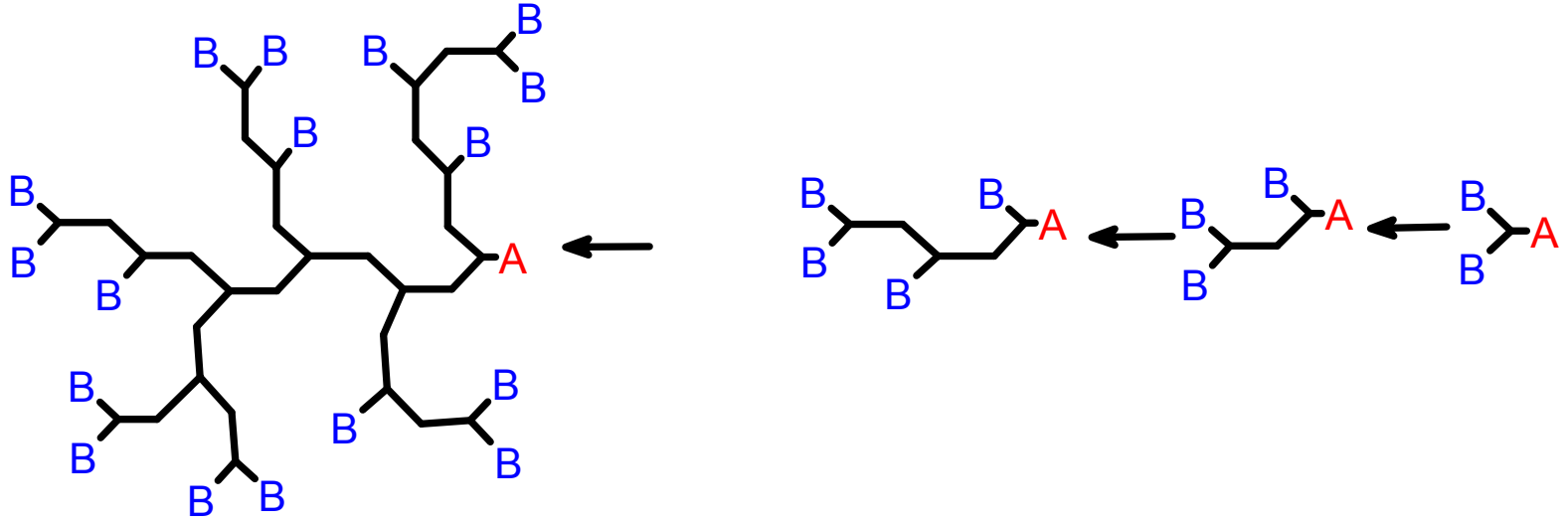
**Короткоцепные разветвленные
полимеры – классификация, методы
синтеза, свойства и применение**

Карпов С.В., Малков Г.В.

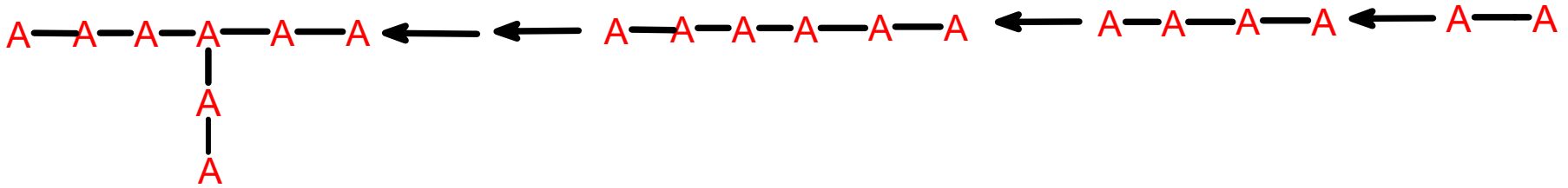
Аспирант

Короткоцепные и длинноцепные разветвленные полимеры

Короткоцепные разветвленные полимеры



Длинноцепные разветвленные полимеры



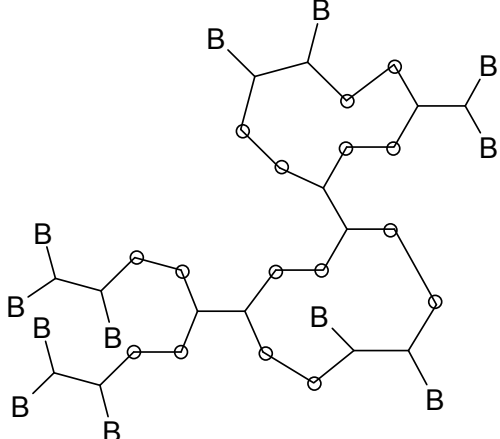
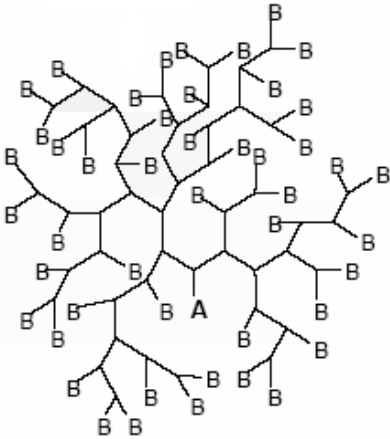
Разветвленные полимеры

Regular branched systems
 Системы с регулярным ветвлением
 Дендримеры, комб-макромолекулы,
 звезды

Statistical branched systems
 Системы со статистическим разветвлением

Hyperbranched polymers
 Сверхразветвленные полимеры

Highly branched polymers
 Высокоразветвленные полимеры



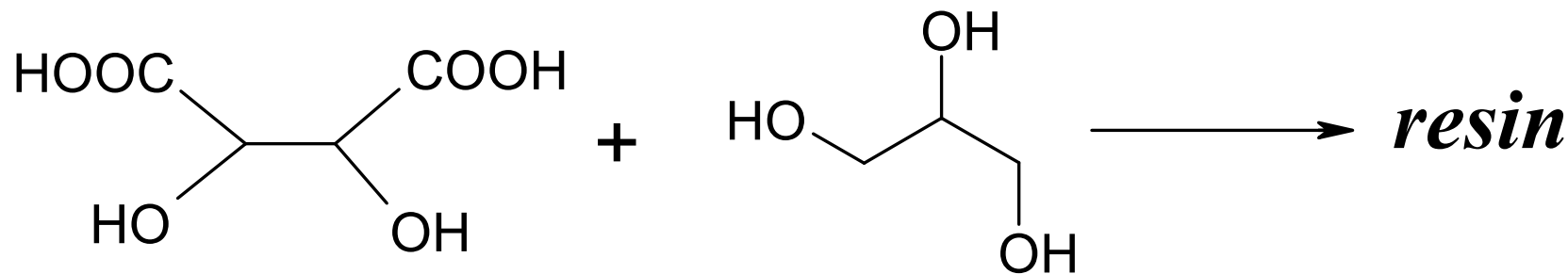
Цель работы

*Определиться с терминологией в классификации
разветвленных систем со статистическим
разветвлением*

1. История развития разветвленных полимеров

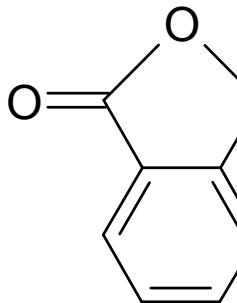
6 Предпосылки к синтезу разветвленных полимеров

1. Berzelius, середина 19 века, соконденсация винной кислоты и глицерина

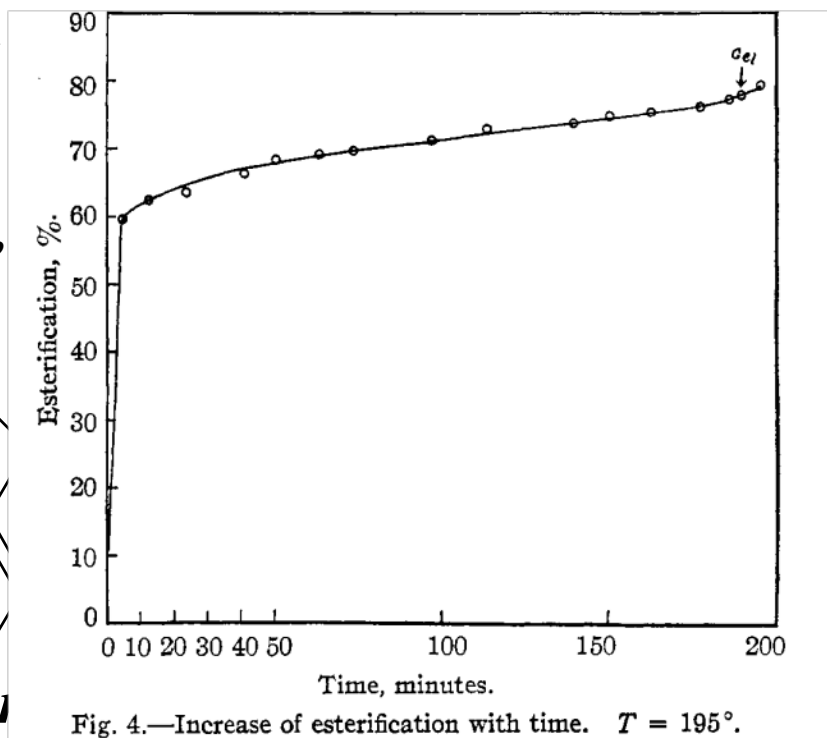


мономер типа

2. Kienle and Hovey,



мономер типа



гидрида и глицерина

resin

Разработка теории гелеобразования Flory

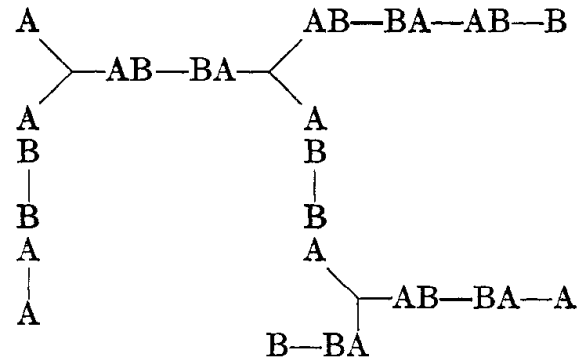
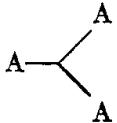


FIG. 10. Trifunctionally branched polymer composed of A—A and B—B bifunctional units, and of A trifunctional units. AB or BA is the product of the condensation of

two functional groups.



$$\alpha = p_B^2 \rho / [r - p_B^2 (1 - \rho)]$$

где, α – коэффициент ветвления (вероятность взаимодействия разветвляющих единиц)

$\alpha > 0,5$ – золь+гель,

p_B – конверсия групп B,

r – исходное соотношение групп A и B,

ρ – отношение разветвляющих групп A к общему количеству A групп.

$$\alpha_c = 1 / (f - 1)$$

2718

PAUL J. FLORY

Vol. 74

[CONTRIBUTION FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY OF CORNELL UNIVERSITY]

Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A-R-B_{f-1} Type Units

BY PAUL J. FLORY

RECEIVED NOVEMBER 9, 1951

Highly branched polymer molecules may be synthesized without incidence of gelation through the use of a monomer having one functional group (A) of one kind and two or more of another (B) capable of reacting with the former. More extended structures conforming to a similar branched pattern should be obtainable by condensing a mixture of bifunctional monomers of the A-B type and the *halomethyl monomer* A-R-B_{f-1}. Molecular size distributions in these systems are derived using a comparatively simple procedure involving direct enumeration of configurations. Such polymerizations offer unique advantages for the preparation of highly branched polymers suitable for investigations on the influence of non-linearity on physical properties. The present treatment is easily extended to the more common non-linear condensations involving monomers of the type R-A_f. The method appears to be applicable also to polymerizations involving two or more polyfunctional monomers differing in functionality f .

Introduction

Intermolecular condensation of monomer molecules each of which possesses a single functional group A of one type and two or more of another B, the condensation being restricted to reactions between an A and a B group, offers interesting possibilities for the preparation of polymers unique in their combination of structural and molecular weight distribution features. Although highly branched, they should resemble linear polymers in their elusion of infinite network (*i.e.*, gelation) formation, which cannot occur except by intervention of other interlinking reactions. The situation may be illustrated by the condensation of a trifunctional ($f = 3$) monomer, which may for convenience be represented by A- \leftarrow $\frac{B}{B}$. Structures such as that indicated in Fig. 1 will be formed. Each molecule may contain at most one unreacted A

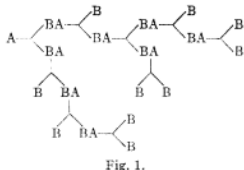
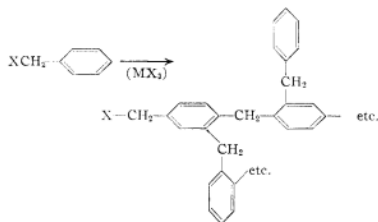


Fig. 1.

group; it will contain exactly one unless an intramolecular condensation has occurred involving one of the B's on the same molecule as the A. As in previous publications of this series,¹⁻³ we introduce as an approximation the assumption that intramolecular condensations do not occur. Then every molecule must possess exactly one unreacted A group and, if the monomer is trifunctional, there will be $x + 1$ unreacted B groups in a molecule comprised of x units. In the more general case of an f -functional monomer of the type considered, each polymer molecule will retain a single unreacted A and $fx - 2x + 1$ unreacted B's. It is easy to show that infinite structures will not be generated short of complete intermolecular condensation of all A groups in such a system, regardless of the value of f .

(1) P. J. Flory, *THIS JOURNAL*, **63**, 3083 (1941).
 (2) P. J. Flory, *ibid.*, **63**, 3091 (1941).
 (3) P. J. Flory, *ibid.*, **63**, 3096 (1941); **69**, 30 (1947); *J. Phys. Chem.*, **46**, 132 (1942).

Polymers conforming to the above scheme are comparatively rare, and none of the known examples appears to have been investigated from the point of view of molecular constitution. Among examples which may be cited are the polymers obtained by Friedel-Crafts condensation of benzyl halides.⁴



The halomethyl group corresponds here to the A and the several nuclear positions to the B's. The polymers generally are amorphous, indicating an irregular structure, and they remain soluble and fusible provided that reaction conditions are sufficiently mild to avoid excessive rearrangement in the presence of the catalyst used. Polymers formed by elimination of metal halide from alkali

metal salts of trihalophenols, M-O-C6H2(X)3-N, display similar properties in accordance with expectation.⁵

Copolymers of bifunctional monomers of the type A-B with the f -functional monomer A-R-B_{f-1} retain the essential features of the polymers prepared from the latter monomer alone. The structural plan indicated in Fig. 1 for the trifunctional case is altered merely by inserting sequences (As B), of the bifunctional units between the junction of B with A groups of the f -functional monomers. These sequences will vary in length at random, y

(4) T. Zincke, *Ber.*, **2**, 737 (1869); *Ann. Chem. Pharm.*, **169**, 367 (1871); C. Friedel and J. M. Crafts, *Bull. soc. chim.*, **43**, 53 (1885); C. K. Ingold and E. H. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 2258 (1928); R. A. Jacobson, *THIS JOURNAL*, **54**, 1513 (1932); S. Bezzi, *Gazz. chim. ital.*, **66**, 491 (1936).

(5) W. H. Hunter and G. H. Woollett, *THIS JOURNAL*, **43**, 135 (1921).

Highly branched polymer

preparation of highly branched polymers

Для мономера типа AB_{f-1}
разветвляющий коэффициент α :

$$\alpha = p_B$$

$$p_B(f - 1) = p_A$$

$$\alpha = p_A / (f - 1)$$

$$\alpha_{max} \rightarrow 1 / (f - 1) = \alpha_c$$

$$\alpha_{max} < \alpha_c$$

Первый синтез дендримеров

ABSTRACT: This paper describes the first synthesis of a new class of topological macromolecules which we refer to as "starburst polymers." The fundamental building blocks to this new polymer class are referred to as "dendrimers." These dendrimers differ from classical monomers/

Polymer Journal, Vol. 17, No. 1, pp. 117-133 (1985)

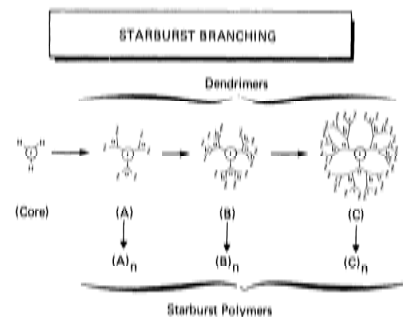
A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules

D. A. TOMALIA,* H. BAKER, J. DEWALD, M. HALL,
G. KALLOS, S. MARTIN, J. ROECK,
J. RYDER, and P. SMITH

*Functional Polymers/Process and *The Analytical Laboratory,
Dow Chemical U.S.A., Midland, Michigan 48640, U.S.A.*

(Received August 20, 1984)

ABSTRACT: This paper describes the first synthesis of a new class of topological macromolecules which we refer to as "starburst polymers." The fundamental building blocks to this new polymer class are referred to as "dendrimers." These dendrimers differ from classical monomers/oligomers by their extraordinary symmetry, high branching and maximized (telechelic) terminal functionality density. The dendrimers possess "reactive end groups" which allow (a) controlled molecular weight building (monodispersity), (b) controlled branching (topology), and (c) versatility in design and modification of the terminal end groups. Dendrimer synthesis is accomplished by a variety of strategies involving "time sequenced propagation" techniques. The resulting dendrimers grow in a geometrically progressive fashion as shown. Chemically bridging these dendrimers leads to the new class of macromolecules—"starburst polymers" (e.g., (A)_n, (B)_n, or (C)_n).



KEY WORDS Starburst Polymers / Starburst Oligomers / Dendrimers / Topological Macromers / Polyamidoamines / Dendritic Macromolecules Organic Clusters /

Considerable theoretical interest has been focused recently on molecular architecture possessing regular branching with radial symmetry.¹⁻⁴ Although many important theoretical implications have evolved from examination of such models, actual synthesis of these prototypes has remained

illustrative.

We wish to report the first synthesis of such idealized models as shown in Figure 1, which we refer to as possessing "starburst" topology.⁵ These highly functionalized oligomers have been coined "dendrimers." Their successful synthesis and char-

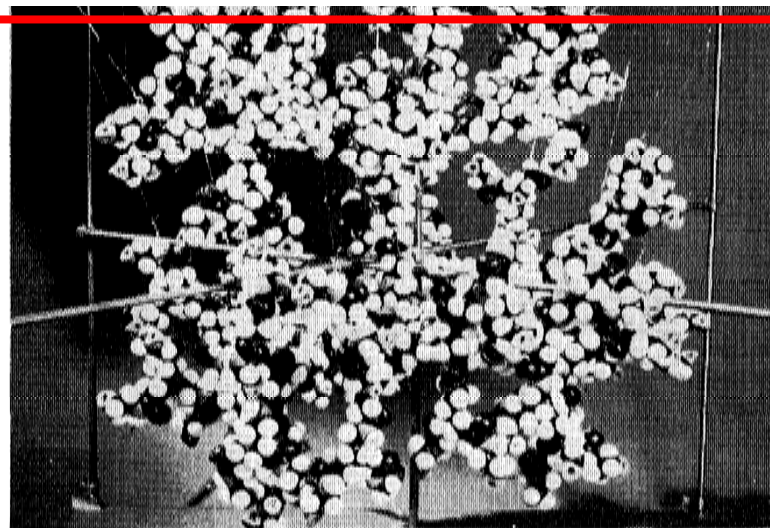
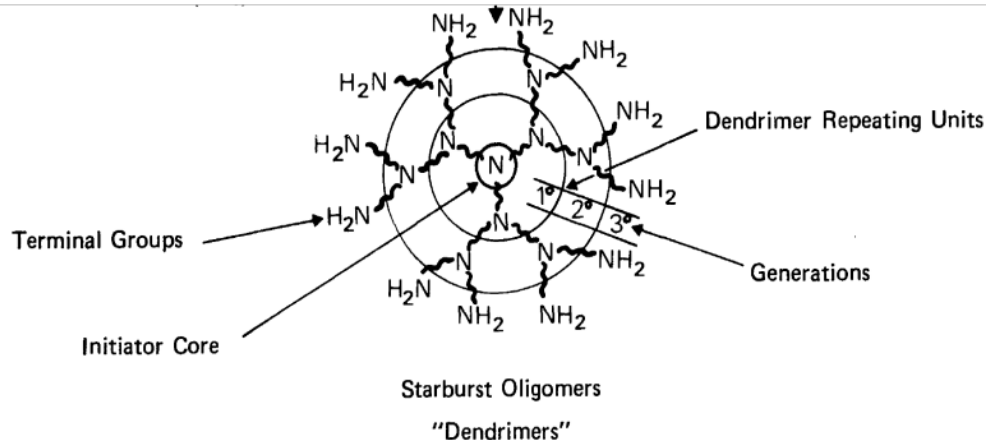


Figure 5. Corey-Pauling model for a typical dendrimer.



We report here a fully aromatic water-soluble hyperbranched polymer⁵ that complexes with small organic molecules in water.

(5) (a) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 271

Water-Soluble Hyperbranched Polyphenylene: "A Unimolecular Micelle"?

Young H. Kim* and Owen W. Webster

*Central Research and Development Department
E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.†
Experimental Station, P.O. Box 80328
Wilmington, Delaware 19880-0328
Received January 16, 1990*

Whereas host-guest interactions by hydrophobic binding to preorganized molecular cavities¹ can be highly specific, the flexible binding sites of micelles are nonspecific yet solubilize apolar substances by complexation in water.² Only a few publications have appeared describing attempts that mimic micelle structure.^{3,4}

We report here a fully aromatic water-soluble hyperbranched polymer⁵ that complexes with small organic molecules in water.

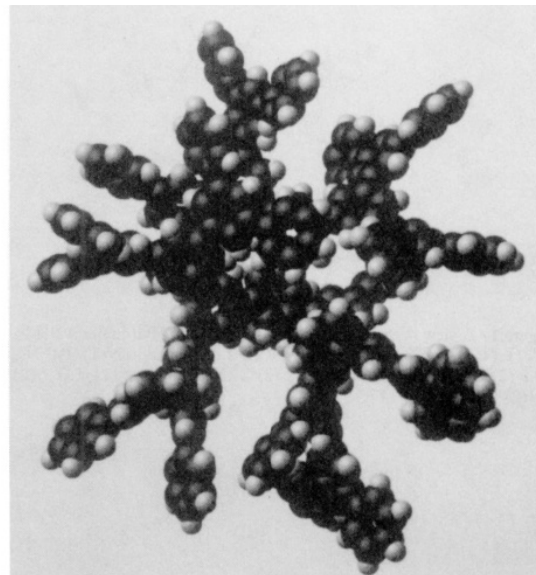


Figure 1. Computer-generated molecular model of an ideal fully branched hyperbranched polyphenylene with 46 phenyl units. The terminal functional group was eliminated from the model for clarity.

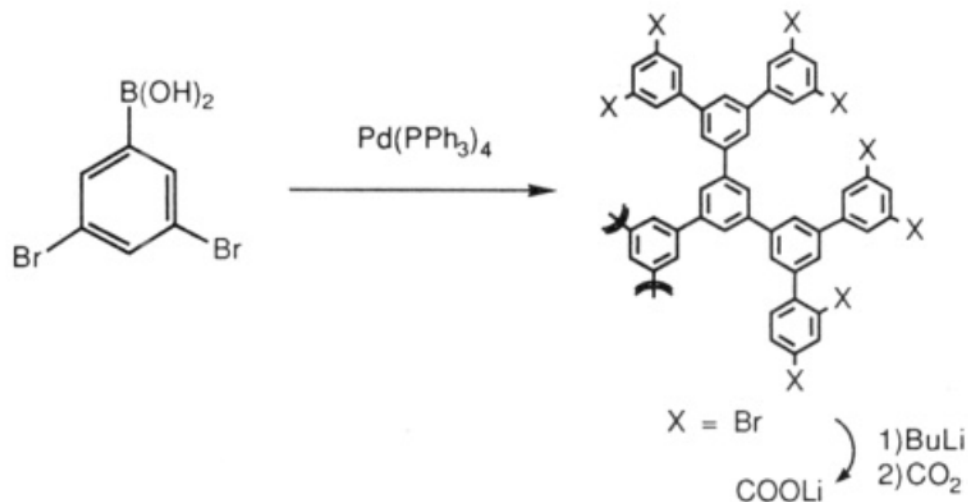
† Contribution No. 5393.

(1) (a) Diederich, F.; Dick, K.; Griebel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2273. (b) Gutsher, C. D. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 61. Gutsher, C. D. In *Host Guest Complex Chemistry/Macrocycles*; Springer-Verlag: Berlin, 1985; p 375. (c) Canceill, J.; Lacombe, L.; Collet, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 219. (d) Bender, M. L.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*; Springer: Berlin, 1978. (e) For polymeric host molecules, see: Shea, K. J.; Sasaki, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3442 and references therein.

(2) Elworthy, P. H.; Florence, A. T.; Macfarlane, C. B. *Solubilization by Surface Active Agents*; Chapman and Hall: New York, 1968.

(3) (a) Dill, K. A.; Flory, P. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78*, 676; **1981**, *78*, 676. (b) Menger, F. M.; Doll, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1109. (c) Butcher, J. A., Jr.; Lamb, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1217.

(4) (a) Menger, F. M.; Takeshita, M.; Chow, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5938. (b) Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V.; Russo, P. S.; Saunders, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849. (c) Tamalia, D. A.; Hall, V. B. M.; Hedstrand, D. M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1164. (d) Naylor, A. M.; Goddard, W. A., III; Kelfer, G. E.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2320. (e) Tamalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A., III; Kelfer, G. E.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2320.



Методы получения разветвленных полимеров

Полимеризационные процессы

Цепные процессы

Ступенчатые процессы

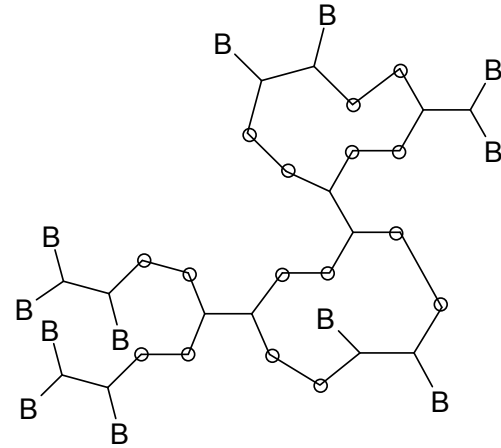
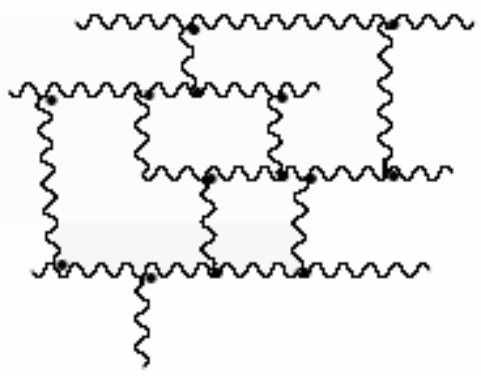
Радикальная полимеризация

Ионная полимеризация

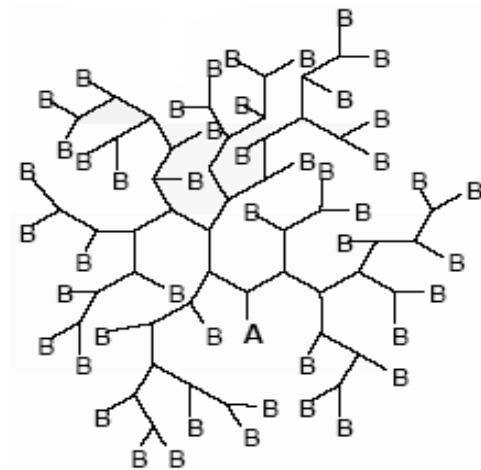
Поликонденсация

Полиприсоединение

Живая полимеризация



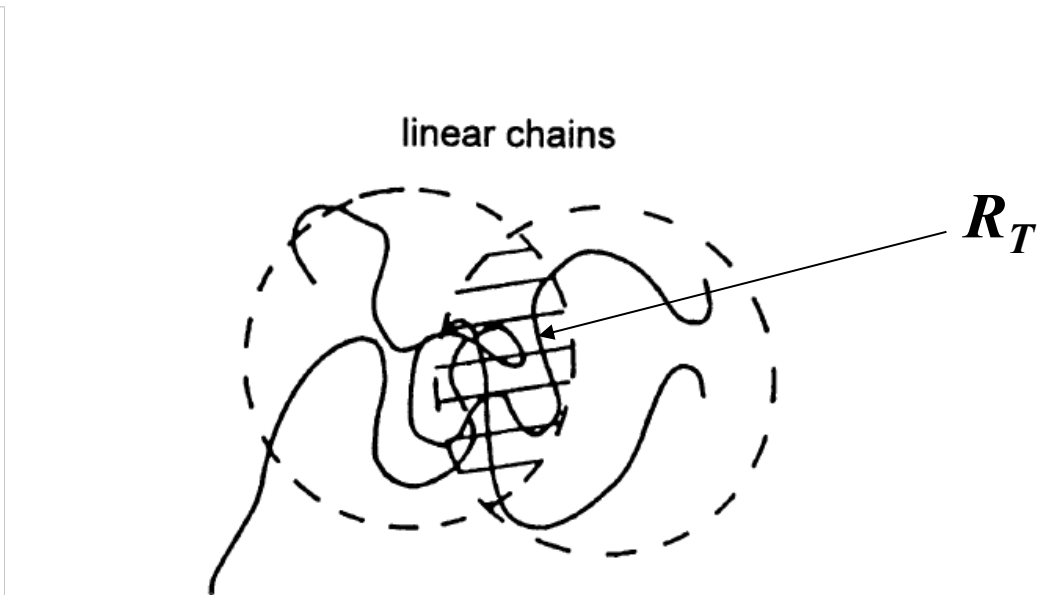
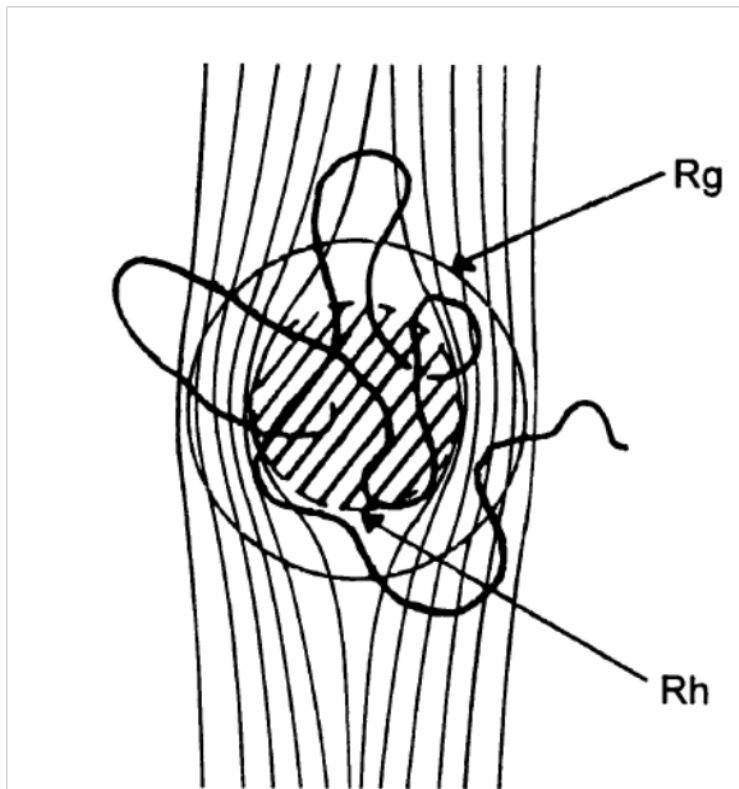
highly



hyper

*3. Гидродинамические, реологические
и структурные характеристики
разветвленных полимеров*

Гидродинамические характеристики полимерных молекул



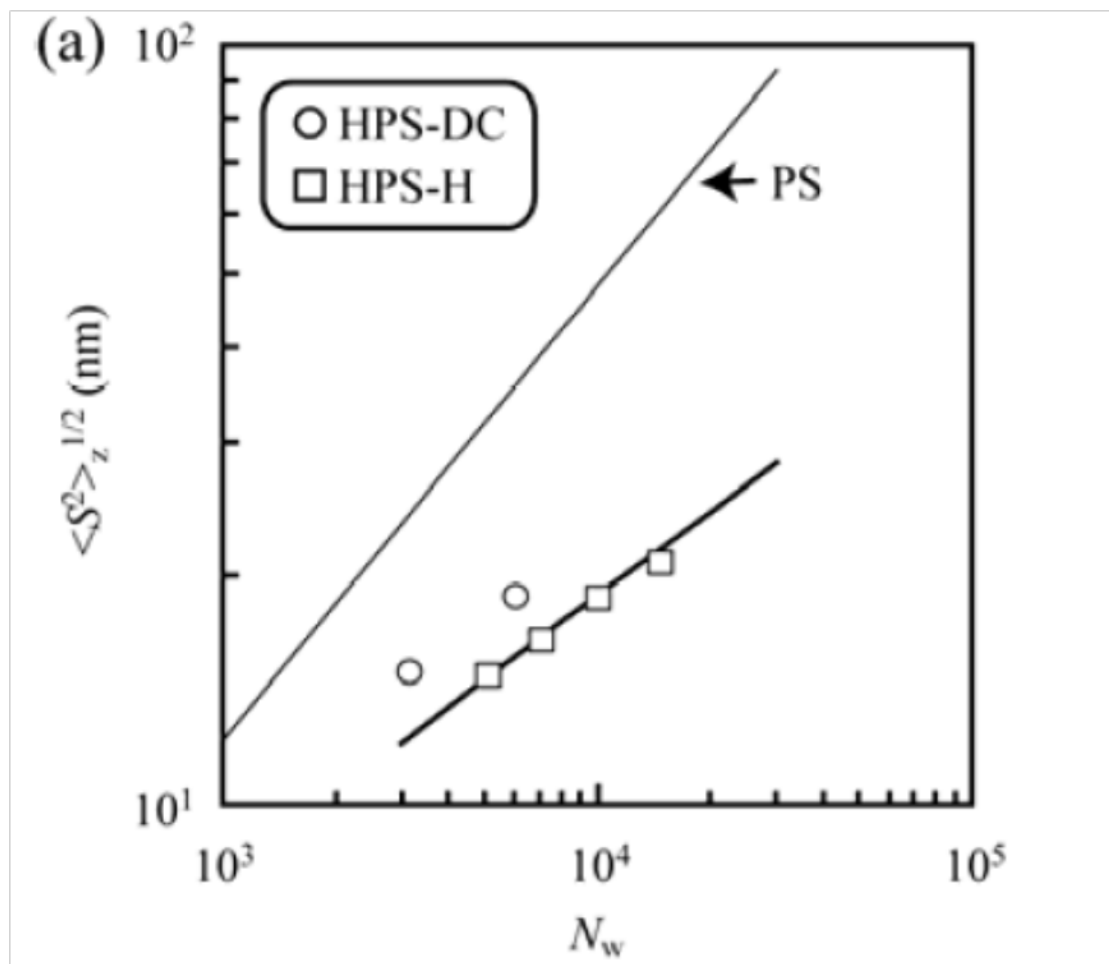
R_g – радиус инерции – *среднеквадратичное расстояние от центра масс до всех концов макромолекулы*

R_h – гидродинамический радиус – *радиус непроницаемой сферы*

R_T – термодинамический радиус – *радиус взаимодействия двух макромолекул*

R_η – вязкостный радиус – $R_\eta \sim R_h$

14 *Характеристические параметры полимеров в растворе*



*Зависимость радиуса инерции макромолекул линейного и разветвленного полистирола от средневесовой степени полимеризации.
Разветвленный полистирол был получен SCVP*

15 *Характеристические параметры полимеров в растворе*

$$\rho \equiv \frac{R_g}{R_h} - \text{фактор формы}$$

$$\Phi = \frac{10\pi}{3} N_A \frac{R_\eta^3}{R_g^3}$$

Φ определяется сегментной плотностью и жесткостью макромолекулы

$$\Psi^* = 0.752 \frac{R_{eq}^3}{R_g^3}$$

Ψ определяется сегментным взаимодействием. С увеличением плотности макромолекулы, Ψ* возрастает*

Фактор формы полимерной макромолекулы

Table 4. The $R_g/R_h \equiv \rho$ -ratio and parameter C in Eq. (14) for various polymer architectures. The C -parameter gives information on the internal flexibility ($C=0$ inflexible particles, $C=0.2$ flexible chain behavior)

Architecture	ρ	C	Ref.
Homogeneous (hard) sphere	0.778	0.00	
Полидисперсные линейные полимеры			
Θ – растворитель			1,73
Хороший растворитель			2,05
good solvents	2.05	–	
Regular stars, uniform arm length			[24, 63]
θ -conditions, $f=4$	1.333	0.148	
θ -conditions, $f \gg 1$	1.079	0.098	
Regular stars, polydisperse arms			[24, 63]
Дендримеры $n > 10$			
Высокоразветвленные (мономеры типа A_3)			0,977
Сверхразветвленные полимеры (мономеры типа AB_2)			1,732
Сверхразветвленные полимеры (мономеры типа AB_2)			1,225
Cyclic chain, monodisperse	1.253	0.133	[150, 151]
Stiff rings ($N > 3$)	$\infty(1/\pi)\ln N$	–	[150, 151]

Микрогели

0,3-0,6

Фактор формы полимерной макромолекулы

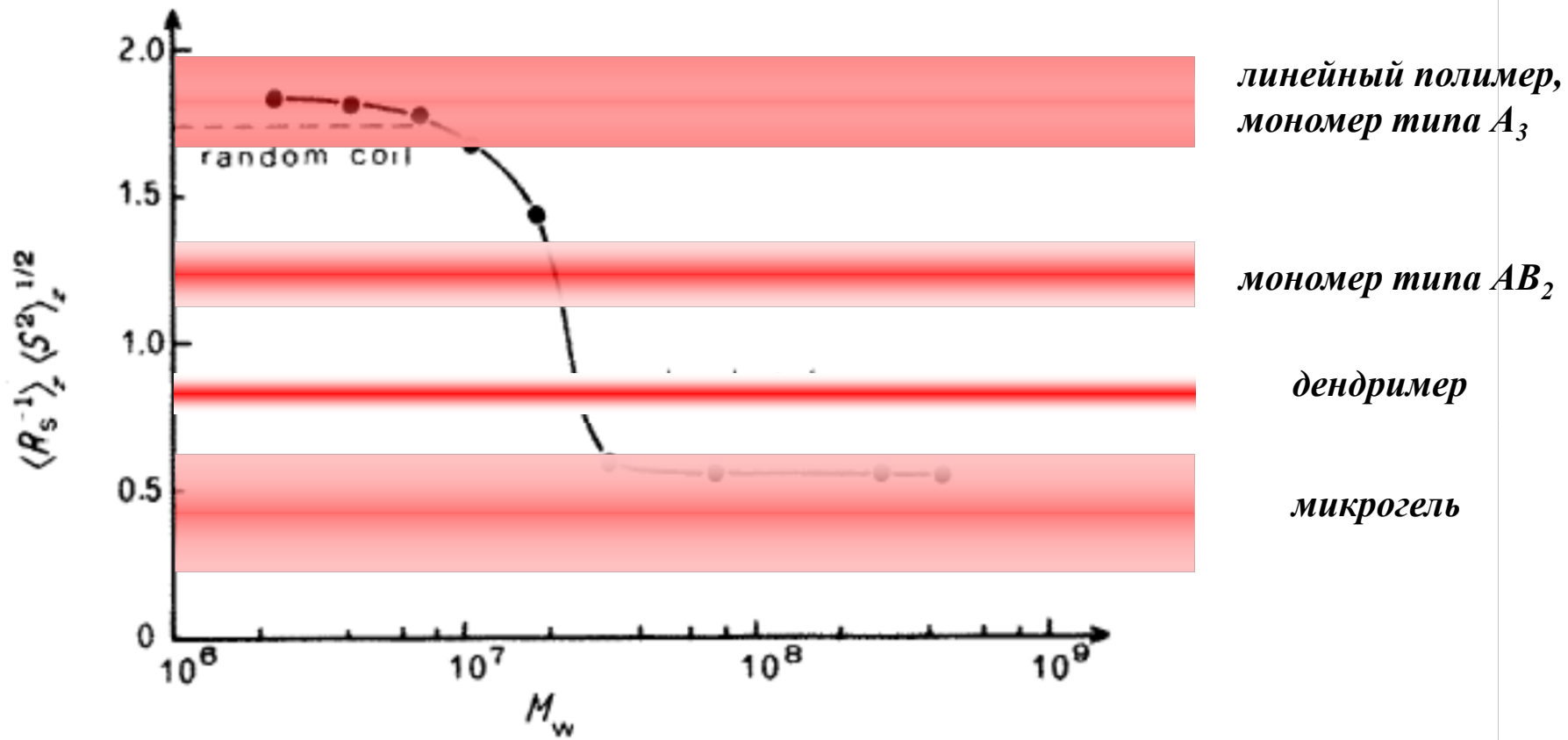
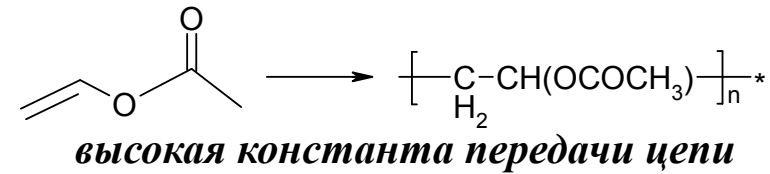


Fig. 48. The ρ -parameter for PVAc obtained by emulsion polymerization. The transition indicates gel-formation in the latex particle. (Compare also Figs. 41 and 42^{188, 169)})

Фактор Зимма (g - фактор)

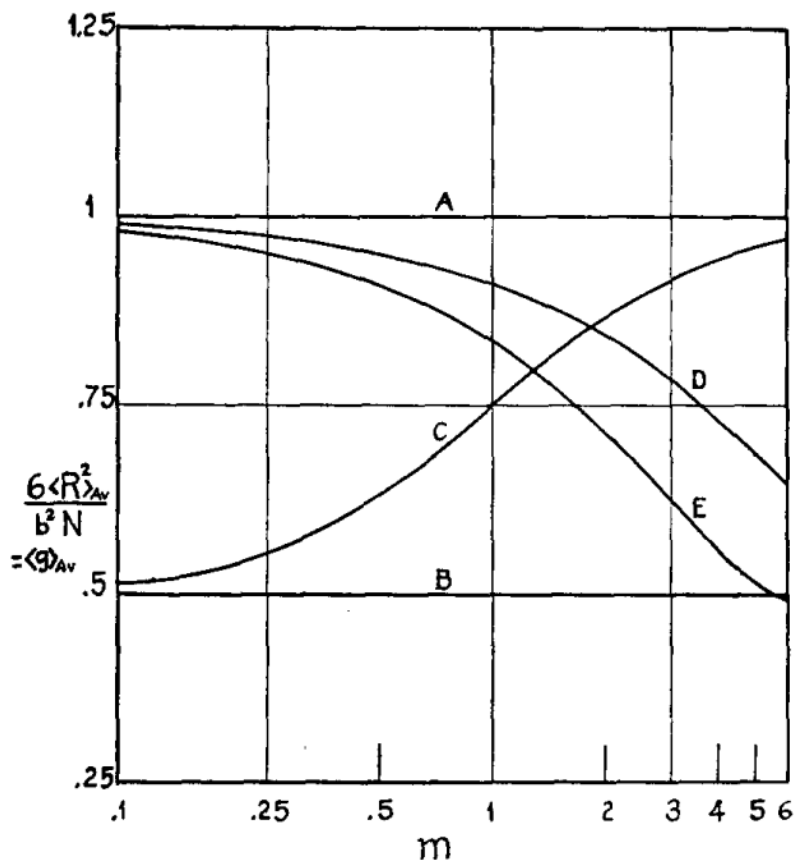


FIG. 4. Ratio of mean square radius to mean square radius of linear molecule of same weight as function of relative degree of polymerization. **A**, linear chains; **B**, rings; **C**, ring closure incomplete; **D**, trifunctional branch units distributed at random; **E**, tetrafunctional branch units distributed at random.

TABLE II. Mean square radius as function of average frequency of branch units with random branching.

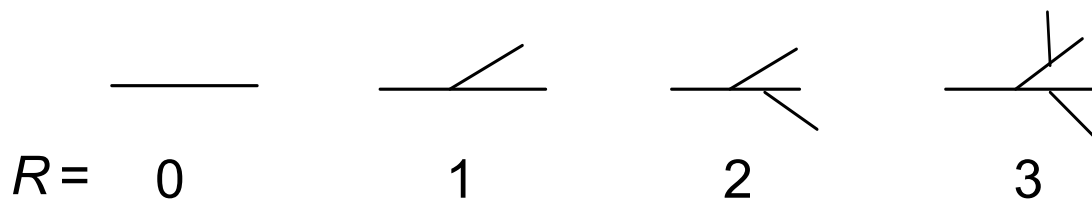
Average number, m , of branch units per molecule	$\log_{10} m$	$\langle g \rangle_{Av}$	$m \langle g \rangle_{Av}$	$\log_{10} m \langle g \rangle_{Av} - \log \langle R^2 \rangle_{Av} + \text{const.}$
A. Trifunctional branch units				
0.250	-0.602	0.976	0.244	-0.612
0.500	-0.301	0.953	0.477	-0.322
1.000	0.000	0.912	0.912	-0.040
2.000	0.301	0.840	1.680	+0.225
3.000	0.477	0.784	2.352	0.371
4.00	0.602	0.73	2.92	0.465
5.00	0.699	0.69	3.45	0.538
10.00	1.000	0.58	5.8	0.764
15.00	1.176	0.50	7.5	0.875
50.00	1.699	0.32	16.0	1.204
B. Tetrafunctional branch units				
0.125	-0.903	0.976	0.122	-0.913
0.250	-0.602	0.953	0.238	-0.623
0.500	-0.301	0.910	0.455	-0.342
1.000	0.000	0.835	0.835	-0.078
2.00	0.301	0.70	1.40	+0.146
3.00	0.477	0.62	1.86	0.270
6.00	0.778	0.49	2.94	0.468
15.00	1.176	0.35	5.25	0.720

$$g = \frac{R_{g\ br}^2}{R_{g\ lin}^2}$$

Степень разветвления

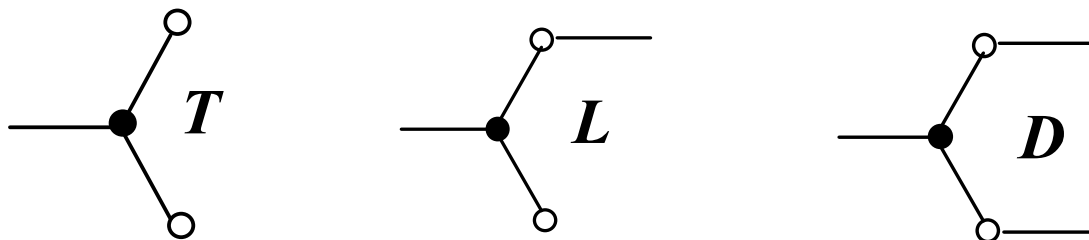
$$DB = \frac{R}{R_{\max}}$$

где R – параметр ветвления, равный количеству ответвлений от линейной структуры, $R = 0$ (для линейного полимера), 1 (при одном ответвлении) и т.д.:



Для мономеров типа AB_2 данная формула сводится к выражению

$$DB = 2D / (2D + L)$$



Hyperbranched polymers

Сверхразветвленные полимеры

Highlybranched polymers

Высокоразветвленные полимеры

Особенности синтеза

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ

+

Особенности структуры

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛЫ

+

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ

ПЛОТНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА

***Количественные характеристики
сверхразветвленных полимеров***

Степень разветвления, $DB > 0,3$ (для AB_2)

Фактор формы $\rho = 0,9 - 1,3$

Функциональность $f = n$ (для AB_2)

Свойства разветвленных полимеров

УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

глобулярная, аморфная структура

низкая вязкость

хорошая растворимость

большое кол-во функциональных групп

относительная простота получения

высокая сорбционная способность

ПРИМЕНЕНИЕ

современная техника: микроэлектроника, оптика, катализ, ЖК и др.

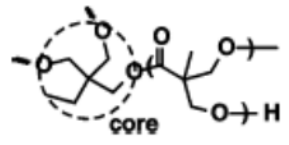
объекты доставки в биологии и медицине

сенсоры для сверхчувствительных анализаторов химического и экологического назначения

функциональные материалы

The hyperbranched polymers used as modifiers and additives	
Hyperbranched polymer	Role

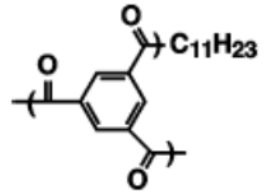
Boltorn™



Упрочнители для эпоксидных смол, бисмалеимида
Модификаторы
Технологические добавки

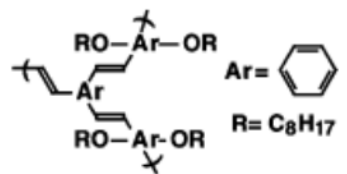
Отвердитель
Компатибилизатор

Hybrane PS2550

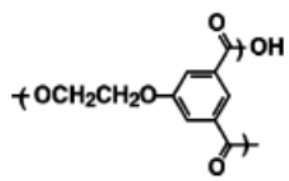


Технологическая добавка

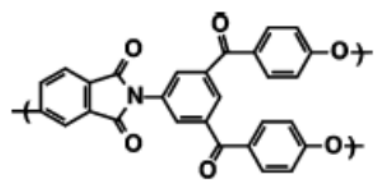
Носитель красителя



Диспергатор



Технологическая добавка



Технологическая добавка

***СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!***

pp

$$\rho \equiv \frac{R_g}{R_h}$$

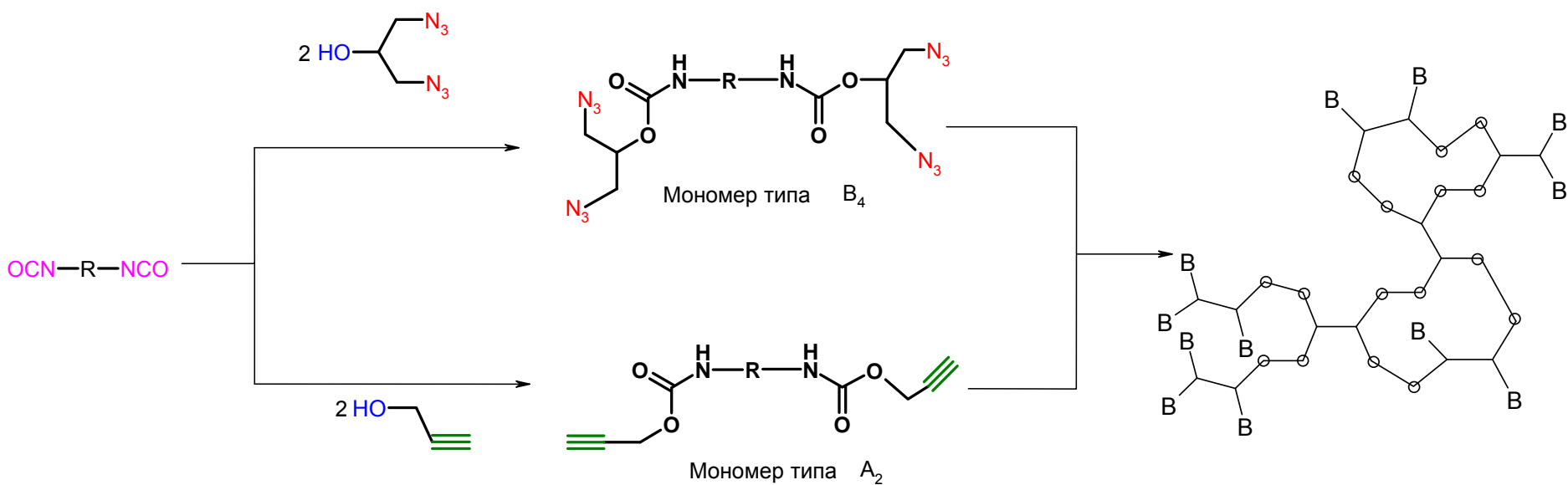
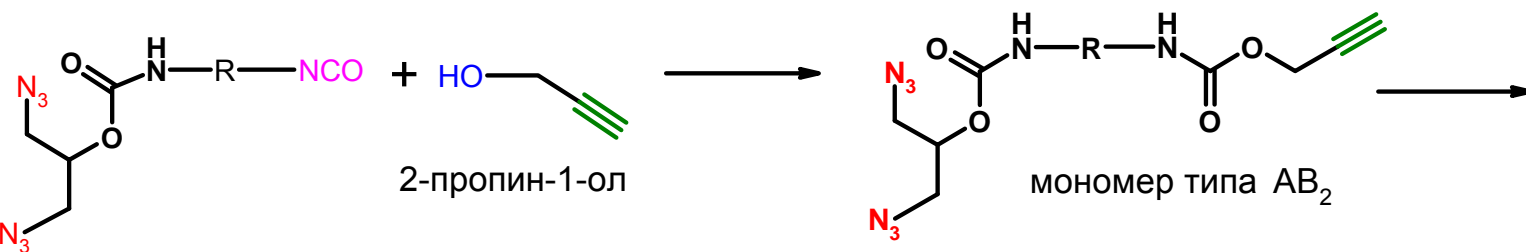
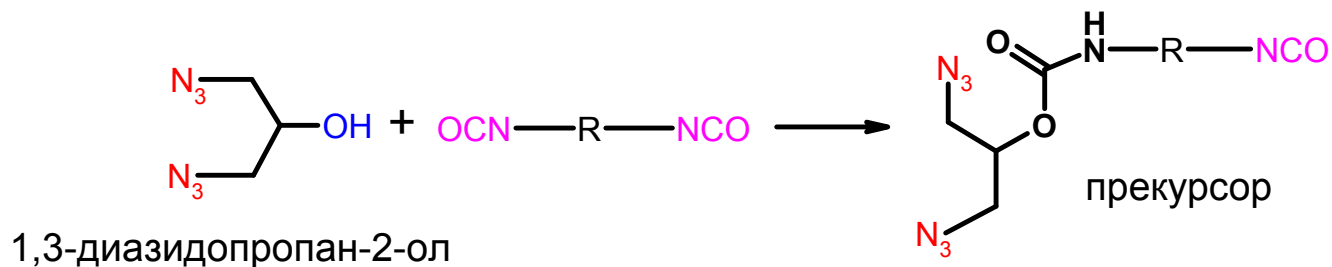
$$\Phi = \frac{10\pi}{3} N_A \frac{R_\eta^3}{R_g^3}$$

$$DB = \frac{R}{R_{\max}}$$

$$\Psi^* = 0.752 \frac{R_{eq}^3}{R_g^3}$$

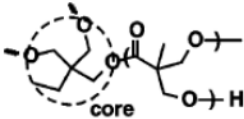
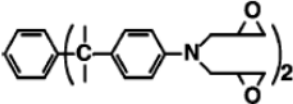
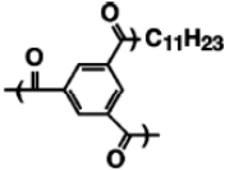
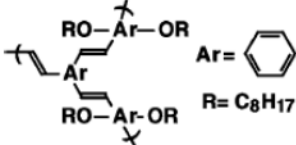
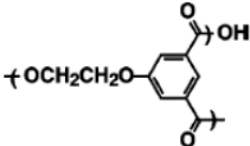
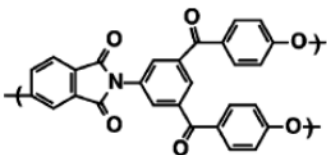
$$g = \frac{R_{g\ br}^2}{R_{g\ lin}^2}$$

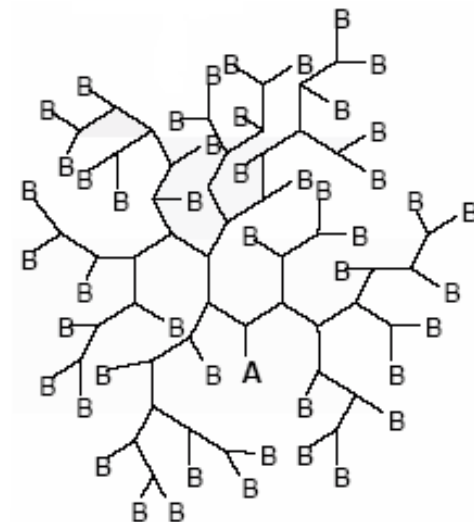
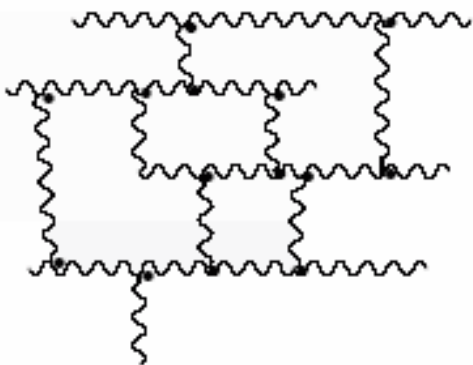
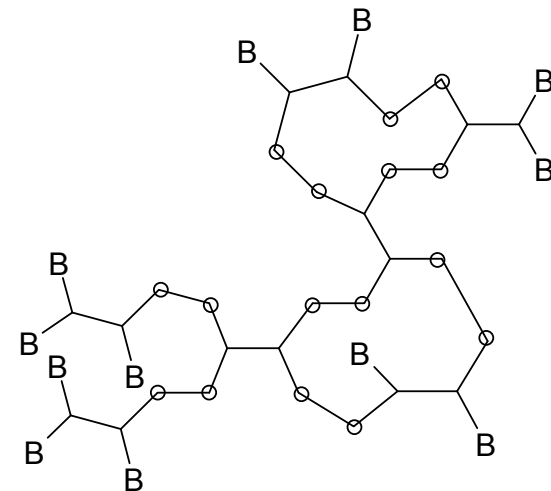
Синтез сверхразветвленных и высокоразветвленных поли(уретан-триазолов)



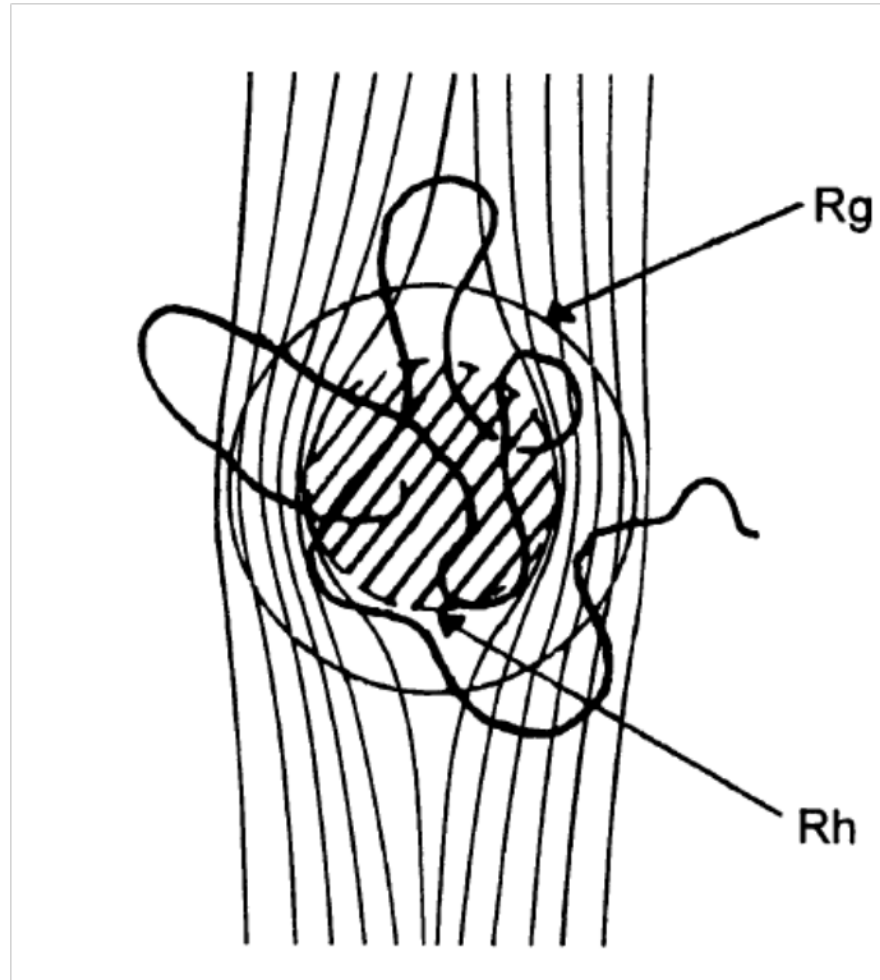
Сверхразветвленные полимеры

The hyperbranched polymers used as modifiers and additives

Hyperbranched polymer	Role	Blended compound	References
Boltorn™	Toughener Toughener Toughener Modifier Modifier Processing aid Compatilizer Curing additive	Epoxy resins Bismaleimide Vinylester-urethane hybrid PS/PS-SMA Diglycidyl ether of bisphenol-A LLDPE PP/PA-6 blends	[361,367] [363,364] [368,369] [379] [381] [377,378] [375] [370]
			
Hybrane PS2550	Processing aid Dyeing additive Dye carrier	PET PP PP/PE	[380] [373] [374]
			
	Disperser	Carbon nanotube	[376]
	Processing aid	PC	[382]
	Processing aid	bis(maleimide)	[383]



Характеристические параметры макромолекулы



R_g – радиус инерции (средний квадрат расстояний от центра масс макромолекулы до всех концов макромолекулы)

R_h – гидродинамический радиус (радиус рассчитанный по соотношению Стокса – Эйнштейна для непроницаемой сферы)

29 *Характеристические параметры макромолекулы*

Уравнение Куна – Марка - Хауинка

$$[\eta] = K_{\eta} M^{a_{\eta}}$$

модинамического качества

$$\Phi = \frac{10\pi}{3} N_A \frac{R_{\eta}^3}{R_g^3}$$

Уравнение Эйни

$$\text{где } K_{\eta} = 2.5 N_A \left(\frac{R_{\eta}^3}{M} \right)_{\text{sphere}} = \frac{1000}{3} N_A \left(\frac{R_g^3}{M} \right)$$

С увеличением сегментной плотности и жесткости

Уравнение Фокса – Флори

сферы Φ растет

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{R_g^3}{M} \right)$$

Φ – константа, зависящая от гидродинамических характеристик и сегментной плотности

Характеристические параметры макромолекулы

Осмометрическая сжимаемость ($dc/d\pi$) в статистической термодинамике

$$\frac{R_{\theta=0}}{K_c} = RT \frac{\partial c}{\partial \pi}$$

где R_{θ} – радиус при θ угле рассеяния

K_c – константа для светорассеяния

Для разбавленных растворов осмометрическое давление можно записать в виде вириального ряда, ограниченного вторым вириальным коэффициентом A_2

$$\frac{K_c}{R_{\theta=0}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c = \frac{1}{M_w} [1 + 2A_2M_wc]$$

31 *Характеристические параметры макромолекулы*

Второй вириальный коэффициент можно записать как функцию радиуса инерции, ММ и коэффициента взаимопenetрования двух макромолекул (Ψ)

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \left(\frac{R_g^3}{M^2} \right) \Psi$$

Как и для характеристической вязкости A_2 можно записать для жесткой сферы через ее радиус

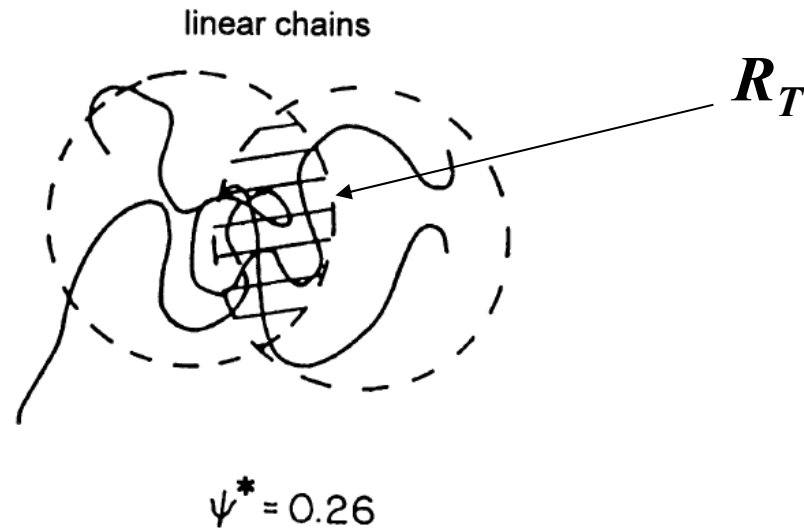
$$A_2 = \frac{16\pi}{3} N_A \frac{R^3}{M^2}$$

В результате получим

$$\Psi^* = 0.752 \frac{R_{eq}^3}{R_g^3}$$

где R_{eq} – эквивалентный термодинамический радиус

32 *Характеристические параметры макромолекулы*



В термодинамически хорошем растворителе Ψ будет стремиться к постоянному значению Ψ^ . Ψ^* определяется сегментным взаимодействием. С увеличением плотности макромолекулы, а соответственно и разветвленности Ψ^* возрастает*

Разветвленные поликарбоксисиланы

Уравнение Куна – Марка – Хауинка для $[\eta]$ и R_h

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (1)$$

$$R_h = K_{Rh} M^b \quad (2)$$

Таблица 2. Значения показателей степени в уравнениях (1) и (2)

Полимер	Растворитель	a	b
ПКС-А	Гексан	0.27	0.41
ПКС-У	Гексан	0.39	0.44

Для линейных гибкоцепных полимеров в хороших растворителях $a = 0,6 - 0,8$, $b = 0,55 - 0,65$

Table 2. Radii and dimensional ratios formed with the molecular parameters of Table 1

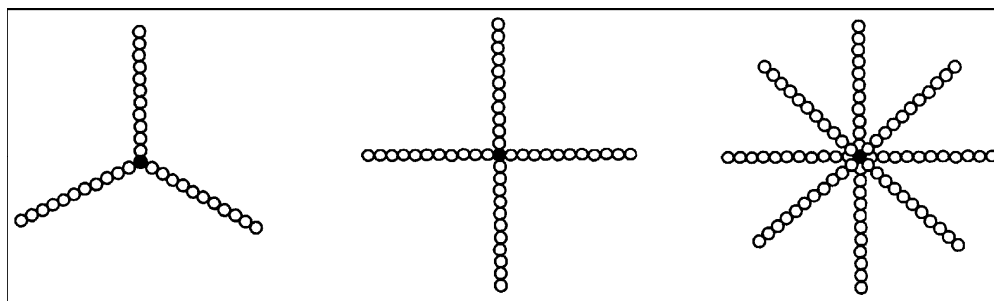
Quantity	Methods
$R_g \equiv [\langle S^2 \rangle_z]^{1/2}$	static LS, angular dependence
$R_T \equiv [(3/16\pi N_A)(A_2 M_w^2)]^{1/3}$	static LS, concentration dependence
$R_h \equiv kT/(6\pi\eta_0 D_z)$	dynamic LS at $c=0$ and $\theta=0$
$R_\eta \equiv \{(3/10\pi N_A)[\eta]M_w\}^{1/3}$	viscometry/static LS
$\rho \equiv R_g/R_h$	static LS/dynamic LS
$V_T \equiv R_T/R_h$	static LS/dynamic LS
$A_2 M_w / [\eta]$	static LS/viscometry

For linear chains the relationships between the various parameters are as follows:

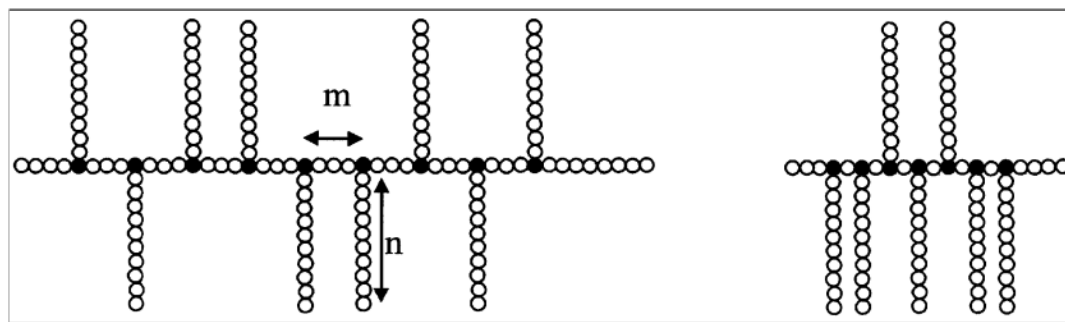
$$\psi_{lin}^* = 0.26 = 0.752 \frac{R_T^3}{R_g^3} \text{ or } \frac{R_T}{R_g} = \sqrt[3]{0.3457} = 0.701$$

Note: The numerical values differ for other architectures

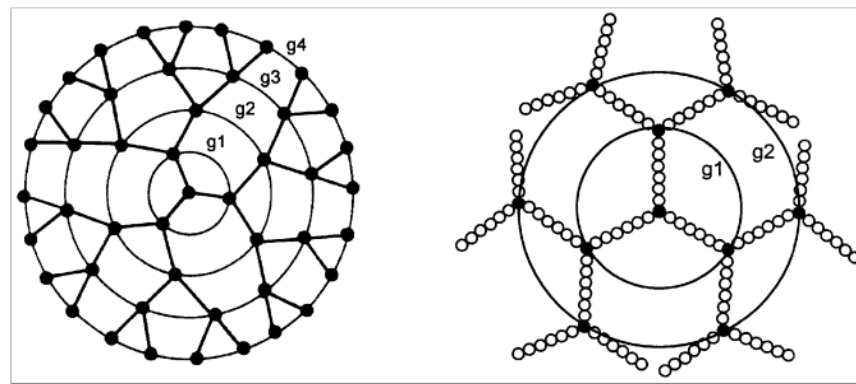
Регулярные разветвленные полимеры



Regular star molecules, $f = 3, 4, 8$



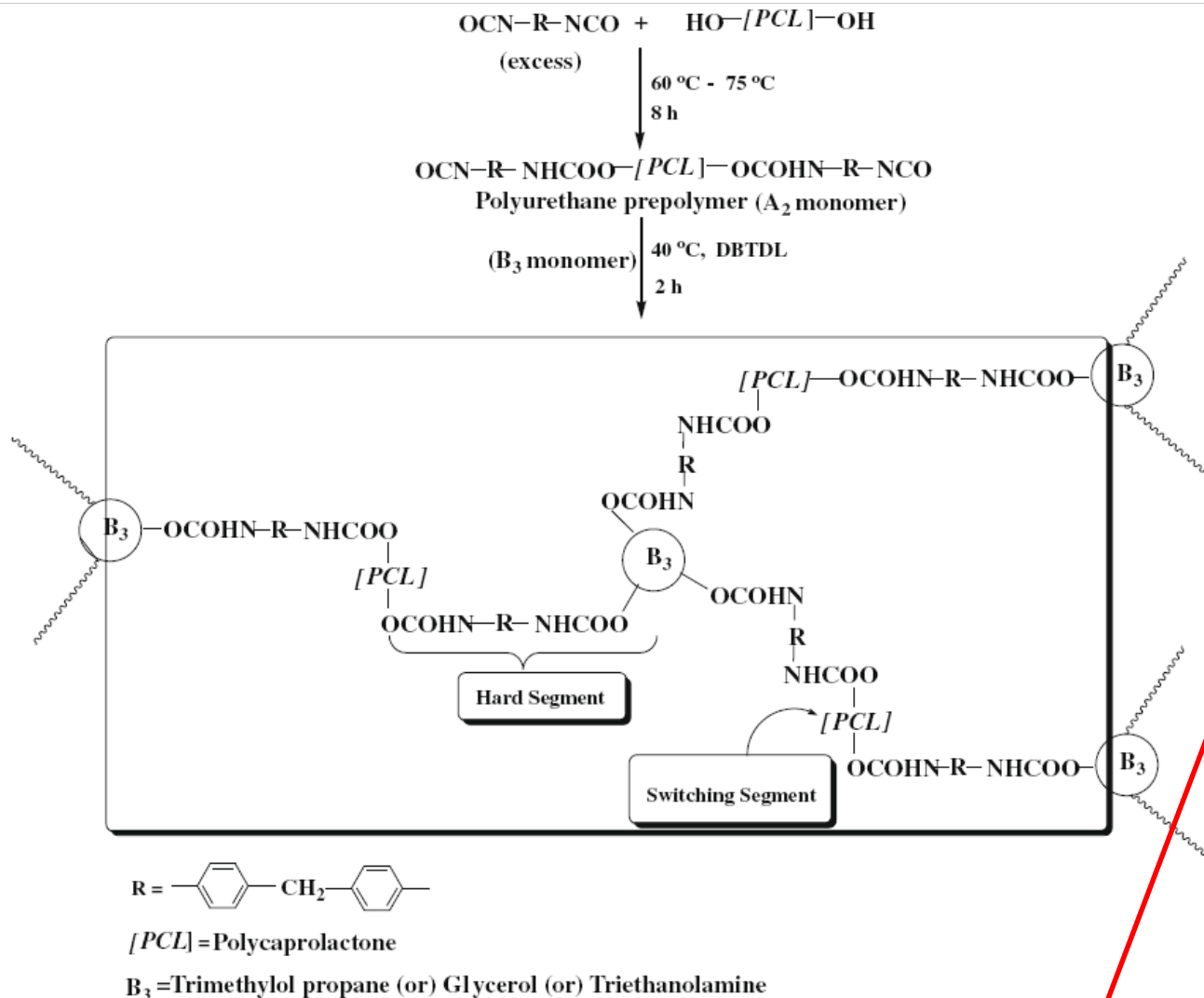
Regular comb molecules



Dendrimers

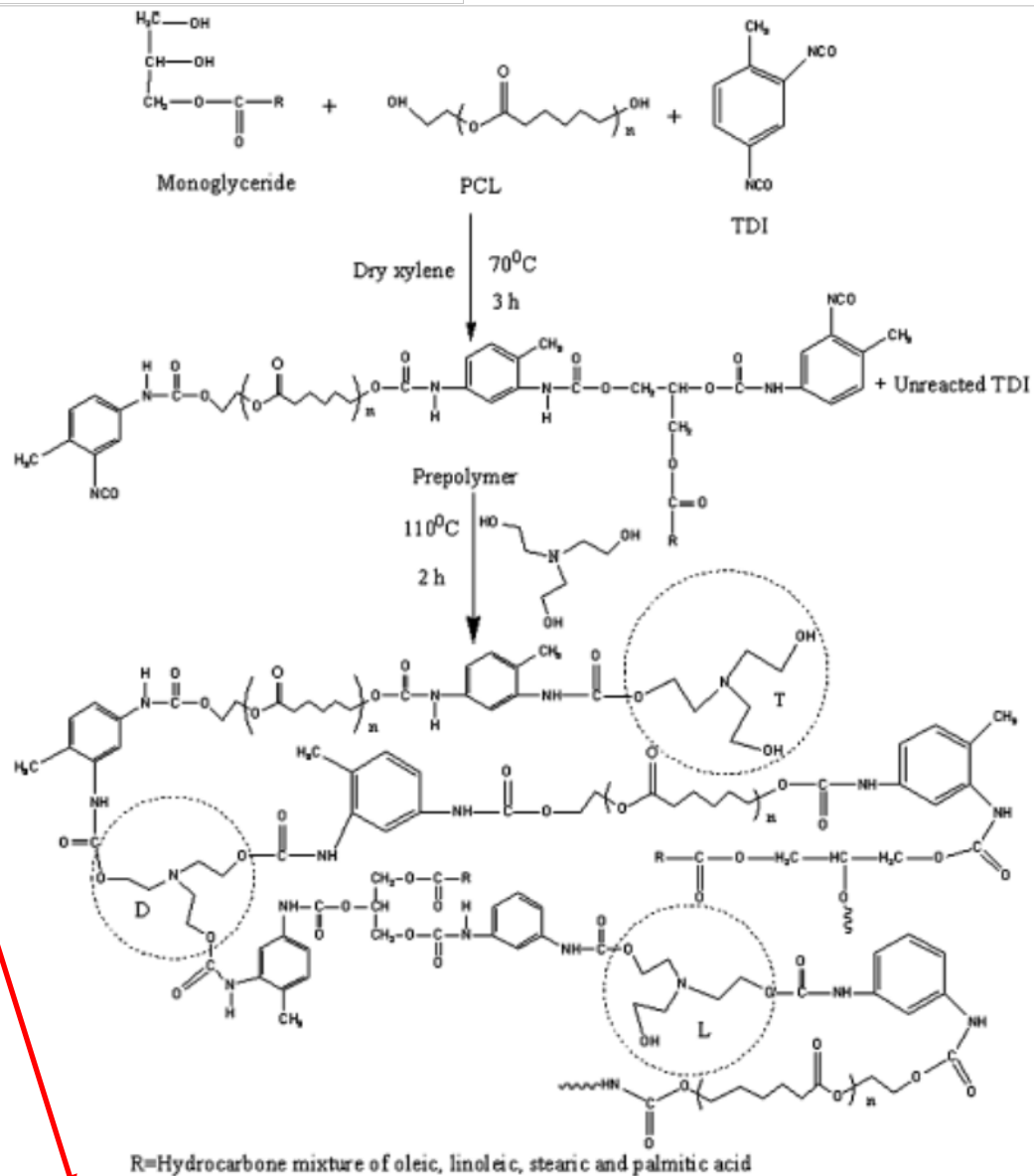
Синтез разветвленных полимеров на основе бинарных смесей мономеров

Scheme 1. Synthesis of hyperbranched segmented shape-memory polyurethanes via A₂ + B₃ approach.



Scheme 1. Synthesis of hyperbranched segmented shape-memory polyurethanes via A₂ + B₃ approach.

Scheme 1 Synthesis of hyperbranched polyurethane



Scheme 1 Synthesis of hyperbranched polyurethane

Методология синтеза дендримеров

