ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 5

УДК 541.64:535.37

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДЛЯ ПРОДОЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ «МЕЧЕНЫХ» МАКРОМОЛЕКУЛ (ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ)

Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский

Предложена теория поляризованной люминесценции (ПЛ) для макромолекул с люминесцирующей группой-меткой (ЛМ), встроенной в основную цепь, для продольной составляющей осциллятора излучения. Теория построена для динамической вязкоупругой модели макромолекулы, учитывающей жесткость цепи на изгиб (модель Ониши – Херста – Харриса – Саймона). Получена теоретическая зависимость деполяризации люминесценции $1/P$ от отношения (τ_ϕ/τ^*) (где τ_ϕ – длительность люминесценции, τ^* – величина, пропорциональная времени вращательной диффузии кинетической единицы, не включенной в цепь) или от параметра T/η (T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя). Значения величины $1/P$ и форма кривых $1/P$ (τ_ϕ/τ^*) (или $1/P(T/\eta)$) оказываются зависящими (при заданных размерах и коэффициенте трения кинетической единицы) от числа кинетических единиц $\nu=A/l$, содержащихся в статистическом сегменте цепи (от относительной термодинамической жесткости цепи). Из сопоставления теории с экспериментальными данными по ПЛ полиметилметакрилата с ЛМ в основной цепи в смешанном растворителе метилацетат – триацетин следует, что наилучшее согласие теории с опытом имеет место, если принять, что размеры и гидродинамический поперечник кинетической единицы для движения основной цепи ПММА практически близки или даже больше, чем размеры статистического сегмента (~шесть мономозвеньев).

Сложность процессов внутримолекулярной подвижности в основной цепи не дает возможности выбрать заранее наилучшую упрощенную динамическую модель для макромолекулы заданного химического строения. Макромолекуле с преимущественным поворотно-изомерным механизмом релаксации следовало бы противопоставить дискретную решеточную модель [1, 2]. Если скорость релаксации в основном определяется континуальными безбарьерными стадиями движения (накоплением колебательных смещений [3, 4], кооперативным движением по многочастичным эквипотенциальным поверхностям [5]), то предпочтительнее использовать континуальные вязкоупругие модели (модели Каргина – Слонимского [6, 7], Ониши [8], Херста – Харриса [9], Саймона [10] и др.). Выбор кинетической модели зависит также от пространственных и временных масштабов изучаемого релаксационного процесса.

В работах Ануфриевой и др. [11–13] по поляризованной люминесценции (ПЛ) полиметилметакрилата (ПММА) с люминесцирующей меткой (ЛМ) в основной цепи полимера было показано, что времена релаксации τ_w пропорциональны вязкости растворителя η при заданной температуре T. Эти времена определяют наклон линейного участка зависимости обратной поляризации $1/P$ от T/η при достаточно больших T/η. Поскольку оказалось, что температурная зависимость τ_w определяется только температурной зависимостью вязкости η (т. е. $\tau_w \sim c\eta$) и не содержит вклада, определяемого барьерами внутреннего вращения, то авторами [12] был сделан вывод о безбарьерном механизме движения в основной цепи ПММА. В противоположность этому времена релаксации, связанные в той или иной мере с движением бокового радикала ([14, 15], а также [11–13]), характеризуются температурной зависимостью, отличающейся от температурной зависимости $\eta(T)$. В этом случае энергия активации $U=d\ln\tau/d(1/RT)$ превышает энергию активации вязкого течения U_η, тогда как для движения в основной цепи ПММА $U\approx U_\eta$. (В работе [16] было показано также, что и для меченой полиамидокислоты с ЛМ в основной цепи в диметилформамиде (ДМФА) и в смешанных растворителях (ДМФА – глицерин) времена релаксации

пропорциональны вязкости растворителя η, и их температурная зависимость совпадает с температурной зависимостью $\eta(T)$. Теория ПЛ для этой системы будет обсуждена нами в дальнейшем.)

Теоретические конформационные расчеты [17, 18] свидетельствуют о большой заторможенности поворотной изомеризации в основной цепи ПММА. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что сложное движение в основной цепи ПММА контролируется вязкостью растворителя, а не барьерами внутреннего вращения и для его описания может быть использована вязкоупругая модель полимерной цепи. Недавно было предложено несколько вариантов таких моделей, учитывающих статистическую жесткость цепи на изгиб [8–10].

Основные задачи настоящей работы следующие: 1) разработка некоторых вопросов теории ПЛ для продольной (вдоль цепи) составляющей осциллятора излучения; 2) определение из экспериментальных данных по ПЛ значений параметров кинетических единиц для ПММА в рамках принятой модели.

Вязкоупругие модели, учитывающие жесткость на изгиб, кинетическая единица и статистический сегмент. В вязкоупругих моделях цепочка разбивается на элементарные участки, причем распределенное вдоль реальной цепи внешнее трение предполагается сосредоточенным в шарике-бусине. Основным собственно кинетическим параметром модели является коэффициент трения бусины ζ. Более строго следует считать, что каждый элементарный участок цепи моделируется гантелью с коэффициентом трения для каждой полубусины на концах гантели $\zeta/2$.

При сопоставлении цепочки из элементарных участков полубусины соседних гантелей дают целую бусину с коэффициентом трения ζ. Это обстоятельство надо принимать во внимание при моделировании неоднородных цепей. За кинетическую единицу в рассматриваемой модели цепи естественно принять участок между соседними бусинами (точнее полубусинами) — гантель, проекция которой на оси координат может изменяться независимо от проекций соседних участков. Размеры такого участка — кинетической единицы в реальной цепи, как уже отмечалось, заранее определить трудно и желательно иметь теоретический способ нахождения или оценки кинетической единицы из экспериментальных данных.

Далее в вязкоупругих моделях вводится квазиупругая потенциальная энергия взаимодействия бусин, позволяющая имитировать в среднем эффекты статистической жесткости, существующие в реальных цепях, из-за жесткости отдельных связей, валентных углов, стерических взаимодействий и других факторов, ограничивающих внутреннее вращение и допустимый конформационный набор цепей.

В известной модели Каргина — Слонимского — Рауза кинетическая единица совпадает со статистическим сегментом цепи. Действительно, вводимая там квазиупругая потенциальная энергия (для x-ых проекций)

$$V_{(\text{К–С–Р})} = \frac{1}{2} K \sum_j (x_j - x_{j-1})^2 = \frac{1}{2} K \sum_j U_j^2; \quad U_j = x_j - x_{j-1} \qquad (1)$$

такова, что ориентации разных элементов оказываются статистически независимыми

$$\langle U_j U_k \rangle = \langle U_j^2 \rangle \delta_{jk} = \frac{kT}{K} \delta_{jk} \qquad (2)$$

Ясно, что применение этой модели оправдано либо для тех цепей, у которых жесткие кинетические единицы действительно свободно сочленены друг с другом, либо же для столь крупномасштабных (длинноволновых) движений, характерные масштабы которых больше, чем размеры статистического сегмента, который в свою очередь больше, чем реальные кинетические единицы. Возможно, что первый случай имеет место для неструктурированных полиамидокислот в растворе [16, 19]. Если требуется анализ ситуаций, когда кинетическая единица меньше размеров ста-

тистического сегмента, то вводится модифицированная потенциальная энергия (по Ониши — Херсту — Харрису)

$$V_{\text{Х-Х}} = \frac{1}{2}\left\{K\sum_j (x_j - x_{j-1})^2 + K_1\sum_j (2x_j - x_{j-1} - x_{j+1})^2\right\} \qquad (3)$$

или по Саймону

$$V_{\text{С}} = \frac{1}{2}\left\{K'\sum_j (x_j - x_{j-1})^2 - K_1'\sum_j (x_j - x_{j-2})^2\right\} \qquad (4)$$

Дополнительные квазиупругие взаимодействия V_1 (или V_1') учитывают конечную жесткость цепи на изгиб, в силу чего ориентации разных элементов перестают быть независимыми и

$$\langle U_j U_k\rangle \neq 0, \text{ если } U_j \neq U_k \qquad (5)$$

Следует отметить, что в работе Саймона вводятся также члены, учитывающие жесткость цепи на закручивание, которые мы в рассматриваемом приближении опускаем. Теперь кинетическая единица в модели по-прежнему задается коэффициентом трения ζ и средними размерами (длиной участка) l, которые получаем из условия

$$l^2 = \langle (x_{j+1} - x_j)^2 + \ldots (z_{j+1} - z_j)^2\rangle \equiv 3\langle U_j^2\rangle = \varphi(K, K_1) \qquad (6)$$

Усреднение $\langle \ldots \rangle$ в уравнении (6) ведется по статистическому ансамблю с энергией (уравнения (3) или (4)). В то же время статистические свойства модели определяются либо из выражения для среднего квадрата длины (при $N \gg 1$)

$$\langle h^2\rangle = 3\left\langle \left(\sum_j U_j\right)^2 \right\rangle = N\Psi(K, K_1), \qquad (7)$$

либо на основе вычисления средних косинусов углов между разными элементами с помощью усреднения (5). (φ и Ψ в выражениях (6) и (7) — функции от K и K_1.) Отсюда можно найти и длину статистического сегмента A (или персистентную длину $a = {}^1/_2 A$) для изучаемой модели, если учесть [20], что для длинных (гауссовых) цепей из элементов — кинетических единиц

$$\langle h^2\rangle = NAl, \qquad (8)$$

где l вычисляется из соотношения (6). Сопоставление уравнений (7) и (8) дает искомые выражения для $A(K, K_1)$.

Для дальнейшего анализа удобно ввести величину, которая будет определять число кинетических единиц, содержащихся в статистическом сегменте

$$\nu = \frac{A}{l} \qquad (9)$$

Величину ν можно назвать относительной (по отношению к кинетической единице) термодинамической жесткостью цепи. Для цепей свободно-сочлененных из жестких элементов (кинетических единиц) $\nu = 1$. Величину ν, как мы увидим ниже, можно найти из экспериментальных данных по форме кривых $1/P(T/\eta)$, а задача теории сведется к установлению зависимости между поляризацией люминесценции, коэффициентом трения кинетической единицы ζ и относительной жесткостью (или числом кинетических единиц в сегменте) ν. Поскольку величина A обычно известна из независимых некинетических экспериментов (из гидродинамических (вйзкозиметрических) измерений, светорассеяния, динамического

двойного лучепреломления и др.), то определив ν из кинетических свойств, мы можем дать оценку величины кинетической единицы l.

Статистические свойства и спектр времен релаксации используемых вязкоупругих моделей. Расчеты и усреднение с потенциальными функциями (3) и (4) приводят к следующим выражениям для $\langle h^2\rangle$ (уравнение (7)) и l^2 (уравнение (8)) как функциям от силовых постоянных K, K_1 или K', K_1' (при $N\gg 1$)

$$\langle h^2\rangle = N\frac{3kT}{K} \equiv NAl \qquad (10); \qquad l^2 = \frac{3kT}{\sqrt{K^2+4KK_1}} \qquad (11)$$

для модели Херста — Харриса — Ониши, и

$$\langle h^2\rangle = N\frac{3kT}{K'-4K_1'} \qquad (12); \qquad l^2 = \frac{3kT}{\sqrt{(K')^2-4K'K_1'}} \qquad (13)$$

для модифицированной модели Саймона (без упругости на кручение).

Из выражений (10), (11) или (12), (13) находим искомое число кинетических единиц в сегменте ν как функцию от K и K_1 (K', K_1')

$$\nu = \frac{A}{l} = \frac{\langle h^2\rangle}{Nl^2} = \begin{cases} \sqrt{1+\dfrac{4K_1}{K}} & \text{для модели Херста — Харриса} \quad (14) \\ \dfrac{1}{\sqrt{1-\dfrac{4K_1'}{K'}}} & \text{для модели Саймона} \quad (15) \end{cases}$$

Важным статистическим параметром моделей является средний косинус угла между соседними кинетическими единицами $-\xi=\langle\cos(e_je_{j+1})\rangle$, мерой которого является отношение $\langle U_jU_{j+1}\rangle/\langle U_j^2\rangle$

$$\xi = \frac{\langle U_jU_{j+1}\rangle}{\langle U_j^2\rangle} \qquad (16)$$

Расчеты приводят к

$$\xi = \begin{cases} 1+\dfrac{K}{2K_1}-\dfrac{K}{2K_1}\sqrt{1+\dfrac{4K_1}{K}} & (17) \\ \dfrac{K'}{2K_1'}\left(1-2\dfrac{K_1'}{K'}-\sqrt{1-\dfrac{4K_1'}{K'}}\right) & (18) \end{cases}$$

Примечательно, что для обоих типов моделей оказывается

$$\nu = \frac{A}{l} = \frac{1+\xi}{1-\xi}, \qquad (19)$$

что действительно имеет место для моделей цепи из жестких элементов длиной l с заторможенностью внутреннего вращения, зависящей только от угла между соседними элементами.

Уравнения движения для рассматриваемых моделей имеют обычный вид [6, 7]

$$\zeta x_j + \frac{\partial V}{\partial x_j} = 0 \qquad (20)$$

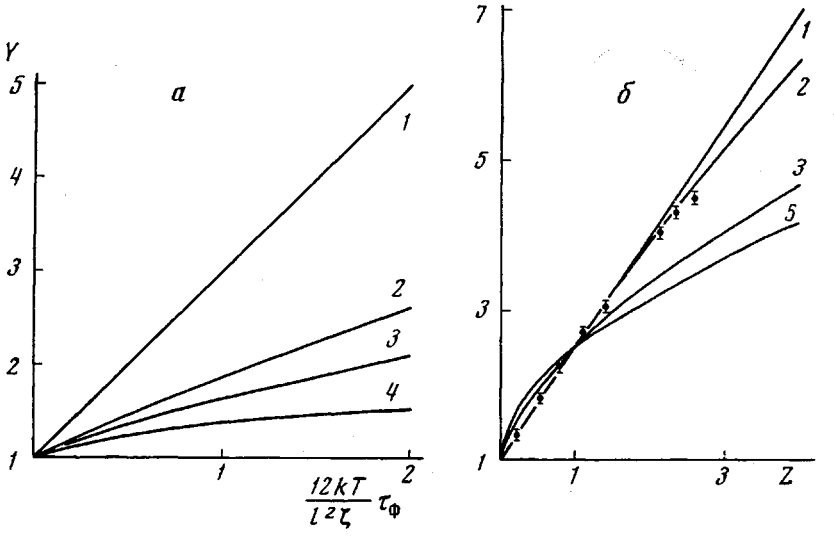
Отсюда с помощью обычной процедуры находим спектр времен релаксации (для x_j или U_j) $\tau(\psi, K, K_1)$ или $\tau(\psi, K', K_1')$, где ψ — волновое число.

Оказывается, что если K и K_1 и, соответственно, K' и K_1' выразить через инвариантные относительно вида модели параметры A и l, то разли-

чавшиеся первоначально по форме $\tau(\psi, K, K_1)$ и $\tau(\psi, K', K_1')$ примут одинаковый вид

$$\frac{1}{\tau(\psi)} = \lambda(\psi) = \frac{12kT}{l^2\zeta}\nu\sin^2\frac{\psi}{2}\left[1-\left(1-\frac{1}{\nu^2}\right)\cos^2\frac{\psi}{2}\right] \qquad (21)$$

Таким образом, модели Херста — Харриса и Саймона, описывающие статистически эквивалентные цепи из жестких звеньев — кинетических единиц длиной l и со статистическим сегментом A, равным νl, эквивалентны и по своим релаксационным свойствам друг другу.



Зависимость относительной деполяризации люминесценции Y от величины $\frac{12kT}{l^2\zeta}\tau_\Phi$ (*а*) и Z (*б*) для свободной, не связанной с цепью кинетической единицы (*1*); для свободно-сочлененной цепи $A/l=1$ (*2*) и для модели Херста – Харриса – Саймона при $A/l=2$ (*3*); 4,5 (*4*) и 3 (*5*). Точки – экспериментальные данные [25]

Поляризованная люминесценция. Вычисление поляризации люминесценции P для «продольного» осциллятора излучения, ориентированного вдоль оси кинетической единицы в рассматриваемой модели проводится с помощью известных соотношений [11, 21] и приближений, развитых, использованных и обсужденных в работах Валя [21] и авторов [22]. Как показано в [11, 22], величина $Y=f(P)$ выражается через квадрат коррелятора $\langle U_j(0)U_j(t)\rangle=G(t)$

$$Y = (1/P + 1/3)\Big/\left(\frac{1}{P_0}+\frac{1}{3}\right) = 1\Big/\frac{9}{l^4}\frac{1}{\tau_\Phi}\int_0^\infty e^{-t/\tau_\Phi}G^2(t)\,dt, \qquad (22)$$

где U_j — проекция кинетической единицы с ЛМ на ось координат.

На рисунке, *а* представлено полученное в результате расчета на принятой вязкоупругой модели семейство кривых для фактора деполяризации люминесценции $Y=(1/P+1/3)/(1/P_0+1/3)$ (ср. [21]) как функции от параметра τ_Φ/τ^* для макромолекул с различным значением $\nu=A/l$. Здесь P — поляризация, P_0 — предельная поляризация люминесценции [11], τ_Φ — время жизни осциллятора в возбужденном состоянии, $\tau=\zeta l^2/12kT$. Заметим, что время вращательной диффузии гантели, соответствующей не включенной в цепь кинетической единице длиной l с коэффициентом трения окаймляющих ее полубусин $\zeta/2$, равно $\tau_0=\zeta l^2/8kT$, т. е. $\tau^*=2/3\tau_0$. Прямая линия *1* на рисунке, *а* как раз отвечает зависимости $Y(\tau_\Phi/\tau^*)$ для «свободной», не включенной в цепь кинетической единицы.

Для перехода к обычным координатам T/η следует использовать соотношение Стокса

$$\zeta=\beta\pi\eta b, \tag{23}$$

где b – гидродинамический радиус сегмента, $\beta=6$ или 4, в зависимости от того, происходит ли прилипание или проскальзывание на границе частицы (ср. [23]).

Из рисунка, *а* видны следующие основные качественные закономерности.

1. Даже свободное сочленение кинетических единиц в цепь (кривая *2*) уменьшает деполяризацию люминесценции и соответственно увеличивает время вращательной диффузии заданной кинетической единицы с ЛМ из-за частичного увеличения «хвостов» цепи.

2. Увеличение относительной термодинамической жесткости цепи при заданной кинетической единице и в заданном растворителе (при $\tau^*=\text{const}$), т. е. рост числа ν кинетических единиц, содержащихся в статистическом сегменте, приводит к усилению корреляции между движением кинетической единицы и движением «хвоста» цепи (ср. [3]) и к дальнейшему уменьшению деполяризации люминесценции.

3. Увеличение относительной термодинамической жесткости цепи ведет ко все большему искривлению зависимости Y от τ_ϕ/τ^* или Y от T/η.

Динамическая взаимосвязь и статистическая корреляция кинетических единиц цепочки приводит к появлению спектра времен релаксации, входящего в корреляторы $G(t)$ и в $G^2(t)$ [22]. При этом в соответствии с общей теорией релаксационных свойств макромолекул с ограниченной термодинамической гибкостью ([3, 5]) этот спектр тем шире, чем больше относительная термодинамическая жесткость макромолекулы, т. е. чем больше ν.

Такой вывод был сделан ранее [5] применительно к диэлектрической релаксации одиночного диполя, встроенного в цепь, т. е. к ситуации, которая близка по физическому смыслу к рассмотренной выше, и соответствует коррелятору $G(t)$ (а не G^2/t). В то же время из общей теории поляризованной люминесценции [11, 21, 24] вытекает, что большее уширение релаксационного спектра должно вести ко все большему искривлению зависимости $Y(\tau_\phi/\tau^*)$ (или $Y(T/\eta)$).

Анализ теоретических закономерностей в области достаточно больших T/η, когда $\tau_\phi>\tau^*$, приводит для свободно-сочлененной цепи к асимптотической форме

$$Y\sim(\tau_\phi/\tau^*)/\ln(\tau_\phi/\tau^*) \tag{24}$$

Этот результат означает, что при больших T/η кривые $Y(T/\eta)$ не имеют линейной асимптоты, как это бывает при ограниченных или быстро спадающих по интенсивности для больших τ релаксационных спектрах [21, 24]. Отсутствие линейной асимптоты при $T/\eta\to\infty$ не дает возможности строго определить по ее наклону средневзвешенное время релаксации τ_w [11, 21, 24], характеризующее вклад больших времен в поляризацию люминесценции. Поскольку наблюдаемая на опыте кривая $Y(T/\eta)$ ограничена некоторым конечным интервалом значений T/η и Y, то практически в качестве τ_w берется $\tau_{w\text{эксп}}(T/\eta)$, определенное из наклона касательной к кривой $Y(T/\eta)$ при наибольшем достижимом на опыте T/η. Эта величина может быть определена и на основе развитой теории. Таким образом, определенные τ_w растут с ростом ν (при данном T/η).

В то же время начальный наклон кривых $Y(T/\eta)$ (при $T/\eta\to0$) оказывается независящим от $\nu=A/l$. Это свидетельствует о том, что среднее обратное время релаксации [11, 21, 24]; в основном определяемое вкладом малых времен в релаксационный спектр, не зависит от относительной термодинамической жесткости.

Сопоставление теории с опытом. При анализе экспериментальных данных, сопоставлении теории с опытом и нахождении размеров кинетической единицы l (или ν) мы не имеем возможности непосредственно использовать теоретические кривые рисунка, *а*, поскольку в τ^* входят заранее неизвестные величины $\zeta(l)$ и l, или b и l (уравнение (23)). Не зная b и l, нельзя теоретические кривые перестроить в экспериментальных координатах $Y—T/\eta$. Однако оказывается возможным сопоставление формы экспериментальных и теоретических зависимостей в приведенных координатах, исключающих неизвестный масштабный фактор на оси абсцисс. Для этого введем новую безразмерную переменную

$$Z=\frac{[\tau_\Phi/\tau^*(T/\eta)]}{[\tau_\Phi/\tau^*(T/\eta)_0]}=\frac{(T/\eta)}{(T/\eta)_0}, \qquad (25)$$

где за $(T/\eta)_0$, при котором $Z=1$, принимается такое значение T/η (или τ_Φ/τ^*), для которого Y равно некоторому заданному фиксированному значению $Y=Y_0>1$. В новых координатах все зависимости пересекаются в $Y=Y_0$ при $Z=1$.

Переход к новым координатам позволяет более наглядно сопоставлять форму различных теоретических кривых семейства $Y(T/\eta)$ (для разных $\nu=A/l$) (рисунок, *б*) и сравнивать их с экспериментальными.

На рисунке, *б* представлены экспериментальные данные [11, 25] для меченого ПММА с ЛМ в основной цепи в смешанном растворителе метилацетат — триацетин и семейство теоретических кривых в приведенных координатах. За Y_0 выбрано $Y=2{,}5$, чему отвечает $T/\eta=300\cdot10^2$. Из сравнения экспериментальной и теоретических кривых следует вывод о том, что наилучшее совпадение теории с экспериментом получается при предположении о том, что $\nu\cong1$ (т. е. $l\cong A$). Таким образом, размеры кинетической единицы, определенные в рамках вязкоупругой модели цепи, обладающей жесткостью на изгиб, оказываются того же порядка, что и размеры статистического сегмента. Напомним, что статистический сегмент ПММА, величина которого оценивается из данных по светорассеянию, двойному лучепреломлению и др., содержит шесть монозвеньев ПММА ([20], стр. 287). Такой средний размер кинетической единицы, учитывая значительную заторможенность внутреннего вращения в ПММА [17, 18], не следует считать чрезмерно большим. Необходимо отметить, что полученный вывод о том, что $\nu\approx1$ и $l\approx A$, означает, что поскольку кинетическая единица сравнима по размерам со статистическим сегментом, то соответственно и соседние кинетические единицы являются также и статистически независимыми, и макромолекула проявляет себя (в данной модели) в релаксационных свойствах как «свободно-сочлененная» цепь (из кинетических единиц).

Следующий этап сравнения теории и опыта сводится уже не к сопоставлению формы кривых в безразмерных приведенных переменных, а связан с сопоставлением численных значений Y (или деполяризации) при заданном T/η, или, что то же самое, с выбором определенного масштабного фактора на оси абсцисс. Это сопоставление дает возможность оценить гидродинамический поперечник b кинетической единицы, входящий в ζ (уравнение (23)) и в τ^*. Если принять $l=A$, и сравнить $Y_{\text{эксп}}$ и $Y_{\text{теор}}$ при $T/\eta=780\cdot10^2$, то полагая $\beta=6$ в уравнении (23) (случай «прилипания»), мы находим в $b\sim1{,}2$ $l=1{,}2$ A (если $\beta=4$, то соответственно в $b\cong1{,}8$ A). Легко видеть, что при заданном $Y_{\text{эксп}}=Y_{\text{теор}}$ и фиксированном T/η произведение $\zeta l^2=\text{const}$, $bl^2=\text{const}$ или $b=\text{const}/l^2$. Отсюда следует, что выбор меньших значений l/A и l привел бы к большим значениям b/l, что не является физически оправданным. Действительно, гидродинамический поперечник b может быть скорее всего $\sim A$ или даже менее A.

Таким образом, построенная теория в рамках вязкоупругой модели цепи позволяет оценить хорошо согласующиеся друг с другом значения

размеров гидродинамического поперечника кинетической единицы в меченом ПММА, которые оказываются того же порядка, что и длина A статистического сегмента ПММА. Заметим, что предположение о том, что $l>A$ в рамках нашей модели также соответствовало бы модели гауссовых субцепей (кривая *2*, рисунок, *а*). При этом значение величины гидродинамического поперечника кинетической единицы оказалось бы меньше, чем A, что является физически оправданным. Приведенная выше оценка размеров кинетической единицы является в этом смысле нижним пределом. Поэтому мы полагаем, что учет наличия люминесцирующей группы, встроенной в сегмент, не сильно повлияет на выводы настоящей работы. Некоторые изменения в значениях найденных из опыта параметров могут быть получены, если учесть эффект внутренней вязкости в цепи, что будет предметом обсуждения в дальнейшем.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский,* Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 283.
2. *Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский,* Высокомолек. соед., *А11*, 2400, 1969.
3. *Ю. Я. Готлиб,* Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 263.
4. *Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов,* Сб. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, «Наука», 1972, стр. 215.
5. *Ю. Я. Готлиб,* Диссертация, 1970.
6. *В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский,* Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
7. *В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский,* Докл. АН СССР, *62*, 239, 1948.
8. *T. Onishi,* J. Phys. Soc. Japan, *13*, 1439, 1958.
9. *R. A. Harris, J. E. Hearst,* J. Chem. Phys., *44*, 2595, 1966.
10. *E. Simon,* J. Chem. Phys., *52*, 3879, 1970.
11. *Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов,* Высокомолек. соед., *А14*, 1430, 1972.
12. *Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Т. В. Шевелева,* Докл. АН СССР, *194*, 1108, 1970.
13. *Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева,* Изв. АН СССР, серия физич., *34*, 518, 1970.
14. *Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов,* Высокомолек. соед., *8*, 692, 1966.
15. *A. M. North, P. J. Phillips,* Trans. Faraday Soc., *63*, 1537, 1967.
16. *Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Ф. С. Флоринский, Т. В. Шевелева,* Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1973, стр. 164.
17. *Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб,* Высокомолек. соед., *А9*, 580, 1967.
18. *Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб,* Высокомолек. соед., *А10*, 339, 1968.
19. *Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов,* Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1973, стр. 134.
20. *В. Н. Цветков, С. Я. Френкель, В. Е. Эскин,* Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
21. *P. Wahl,* Theses Strasbourg, 1962.
22. *Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. Д. Торчинский, Г. В. Шевелева, Б. В. Шестопалов,* Высокомолек. соед., *А14*, 2538, 1973.
23. *А. Г. Ламб,* Гидродинамика, Гостехиздат, 1947.
24. *G. Weber,* Biochem. J., *51*, 155, 1952.
25. *Т. В. Шевелева,* Диссертация, 1973.