

УДК 541(65+127):539.199:535.37

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СТОЛКНОВЕНИЙ ЗВЕНЬЕВ  
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА МЕТОДОМ  
ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

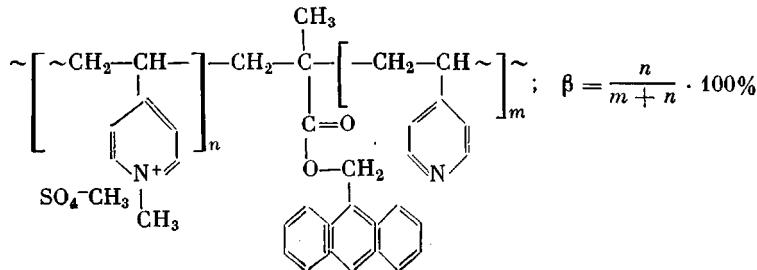
*Готлиб Ю. Я., Павлова Н. Р., Кирич Ю. Э.,  
Кабанов В. А.*

Методом тушения флуоресценции проведено изучение влияния молекулярной массы (ММ) полимеров на основе поли-4-винилпиридида, содержащего флуоресцентную метку (ФМ) (антраценовое кольцо), и кватернизованные пиридиновые кольца в качестве тушителей (Т), на внутримолекулярную подвижность звеньев в клубке. Анализ данных с помощью уравнения Штерна — Фольмера, связывающего изменение времени жизни флуоресценции с константой скорости бимолекулярных столкновений между ФМ и Т  $k_d$ , показывает, что  $k_d$  остается постоянной для клубков с различной ММ при одинаковой степени их кватернизации и не связана со средней плотностью полимерных клубков. Предложена теоретическая схема столкновений для любой пары звеньев в статистически свернутом клубке, получена модифицированная форма уравнения Штерна — Фольмера для внутримакромолекулярных столкновений.

Исследование закономерностей тушения флуоресценции в макромолекулах с флуоресцирующими (ФМ) и тушащими (Т) звеньями,ключенными в одну и ту же полимерную цепь, может дать информацию о частотах внутримолекулярных столкновений определенных функциональных групп в макромолекуле, о локальной концентрации звеньев и о внутримолекулярной подвижности [1, 2, 3].

В данной работе проведено изучение влияния изменения ММ полимеров на основе поли-4-винилпиридида (ПВП), содержащего флуоресцентную метку и кватернизованные пиридиновые кольца в качестве тушителей (ПВП-ФТ), на внутримолекулярную подвижность звеньев в клубке в спирто-водных растворах.

Был синтезирован ряд полимеров ПВП-Ф различной ММ путем радикальной сополимеризации ВП и антраксиметилметакрилата [4]. Содержание последнего в сополимере составляет 1 звено на 1000 звеньев. Каждый меченный сополимер ПВП-Ф был фракционирован на 6 фракций (растворитель — метанол, осадитель — этилапетат). Были исследованы фракции с ММ 7800, 80 000, 320 000, 2 900 000. Фракции ПВП-Ф кватернизовали диметилсульфатом в смеси нитрометана и метанола при комнатной температуре до соответствующих степеней кватернизации  $\beta$ . Степень кватернизации ПВП-ФТ определяли с помощью ИК-спектроскопии по изменению полос 1640 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  и варьировали от 0 до 16%. Полученные полимеры ПВП-ФТ имеют следующее строение:



Измерение среднего времени жизни возбужденного состояния  $\tau_0$  антраценовой группы в полимерах определяли при  $20^\circ$  с помощью фазового флуорометра [1] и импульсного флуорометра [5]. В качестве растворителей для этих полимерных систем применяли 45%-ный водный этанол и 96%-ный этанол, очищенный по методу [6]. Концентрация полимеров в растворах в среднем составляла  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Уменьшение концентрации в 5 раз не изменяет  $\tau$ , что свидетельствует о преимущественном взаимодействии между звеньями-тушителями и звеньями-хромофорами внутри клубков и о незначительном проникновении друг в друга различных клубков при указанных концентрациях.

Измерение вязкости проводили при  $25 \pm 0,1^\circ$  с помощью вискозиметра Убеледе.

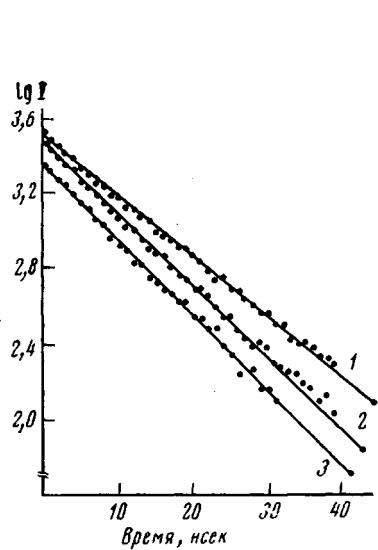


Рис. 1

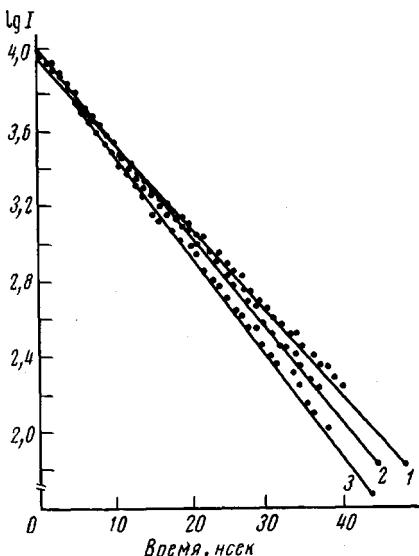


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика затухания флуоресценции ПВП-Ф различной молекулярной массы в 45%-ном этаноле;  $M=7800$  (1),  $320\ 000$  (2),  $2\ 900\ 000$  (3)

Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции ПВП-ФТ в 45%-ном этаноле;  $\beta$ , %: 4 (1), 6 (2), 8 (3)

На рис. 1 и 2 приведена кинетика затухания флуоресценции метки в ПВП-Ф и ПВП-ФТ с разной  $\beta$ . Видно, что кинетика флуоресценции антраценового кольца в ПВП-Ф и в ряде ПВП-ФТ подчиняется экспоненциальному закону затухания ( $I(t)=I_0 e^{-(t/\tau_0)}$ ). Из прямых рис. 1 можно оценить константы скорости затухания или  $\tau=1/k_f$ .

В таблице представлены значения  $\tau_0$  ПВП-Ф с различной ММ, определенные на фазовом и импульсном флуорометрах.

Из таблицы следует, что значение  $\tau_0$  почти не зависит от ММ полимера в интервале от  $50\ 000$  до  $3 \cdot 10^6$ . Незначительное повышение  $\tau_0$  заметно только для ПВП-Ф с малой ММ. Падение  $\tau$  по мере увеличения степени кватернизации ПВП-Ф, т. е. с ростом концентрации звеньев-тушителей внутри клубка, свидетельствует о динамическом характере тушения ФМ кватернизованными пиридиновыми кольцами внутри молекулярного клубка (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные, касающиеся зависимости  $\tau$  от концентрации тушителя, удобно анализировать при помощи уравнения Штерна – Фольмера [7, 8]

$$\tau_0/\tau = 1 + \epsilon \tau_0 Z = 1 + \tau_0 Z_{\text{eff}} = 1 + \frac{\tau_0}{(\tau_{\text{ст}})_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

где  $Z$  — среднее число столкновений между данным звеном ФМ и звеньями Т внутри макромолекулярного клубка,  $\varepsilon \leq 1$  — эффективность столкновения ( $\varepsilon Z = Z_{\text{эфф}}$ );  $\tau_{\text{ст}} = \frac{1}{Z_{\text{эфф}}}$  — среднее время ожидания одного эффективного столкновения, приводящего к тушению данного ФМ.

При тушении малыми частицами, в среднем однородно распределенными по раствору,

$$Z = k_d [T], \quad (2)$$

где  $k_d$  — константа скорости двойных столкновений ФМ и Т, отнесенная к  $[M] = 1$  и  $[T] = 1$ .

В этом случае имеем обычную форму управления Штерна — Фольмера

$$\tau_0/\tau = 1 + K_s [T], \quad (3)$$

где  $K_s = \tau_0 k_d \varepsilon$  — константа Штерна — Фольмера.

Возможность использования (3) для расчета внутримакромолекулярных столкновений не является тривиальной. Дело в том, что обычное (для

#### Времена жизни флуоресценции ПВП-Ф $\tau_0$ и значения характеристической вязкости полимеров с различной молекулярной массой

Молекулярная масса ПВП-Ф	( $\tau_0 \pm 0,3$ ), нсек		[ $\eta$ ], д.л/г	
	этанол		этанол	
	45%-ный	96%-ный	45%-ный	96%-ный
7800	13,5; 12,0 *	10,4	0,07	0,083
65 000	9,6	8,9	—	—
80 000	10,3 *	7,4 *	—	0,47
320 000	10,7	9,5	—	—
2 900 000	10,2; 9,1 *	9,0	5,3	6,15

\* Измерено на фазовом флуорометре.

малых молекул) определение средней концентрации Т по клубку привело бы к уравнению (4)

$$[T] = n_T / V(M), \quad (4)$$

где  $n_T$  — число звеньев Т в макромолекуле, а  $V(M)$  — средний объем макромолекулы, зависящий от ее молекулярной массы. Для статистически свернутых клубков [9]

$$V \approx 0,36 M [\eta] / \Phi, \quad (5)$$

где  $\Phi$  — постоянная Флори.

Если ввести мольный процент тушителя в макромолекуле  $\gamma_T$ , то

$$n_T \approx \frac{M}{M_0} \gamma_T, \quad (6)$$

где  $M$  и  $M_0$  — молекулярные массы полимера и его звена соответственно. Если бы для звеньев Т в макромолекуле было бы применимо уравнение (2) с константой двойных столкновений  $k_d$ , не зависящей от  $[T]$ , то из уравнений (1), (2), (4) и (6) следовало бы соотношение Штерна — Фольмера в форме

$$\tau_0 / \tau = 1 + \frac{\varepsilon \tau_0 k_d}{0,36 [\eta]} \cdot \frac{\Phi}{M_0} \gamma_T = 1 + K_s \gamma_T \quad (7)$$

Величина

$$K_s = \tau_0 \frac{\varepsilon k_d \Phi}{0,36 M_0} \cdot \frac{1}{[\eta]} \approx \tau_0 \frac{\varepsilon k_d \Phi}{0,36 M_0} \bar{\varepsilon} \quad (8)$$

при данном  $\gamma_t$  должна была бы оказаться функцией от  $M$  (или от средней весовой концентрации звеньев в клубка —  $\bar{c}$ ), так как [9]

$$\bar{c} \approx \frac{1}{[\eta]} \quad (9)$$

На рис. 3 представлены экспериментальные данные в координатах  $\tau_0/\tau$  от  $\gamma_t$  — мольной концентрации тушителя в ПВП-ФТ разной молекулярной массы. Из приведенных данных следует, что, несмотря на изменение  $M$  в 370 раз и соответствующее изменение  $[\eta]$  в 75 раз, величина  $K_s/\tau_0$  (или отношение  $k_d/[\eta]$  из уравнений (7), (8)) остается практически неизменной. Этот важный результат указывает на отличие закономерностей кинетики столкновений звеньев Т с ФМ-группами в макромолекуле от закономерностей столкновений того же количества малых молекул Т, равномерно распределенных по объему макромолекулярного клубка.

Действительно, звенья Т, по разному удаленные по цепи от данного звена ФМ, не эквивалентны друг другу по вероятности столкновения с Ф [10]. Закономерности взаимной диффузии и частоты столкновений двух ( $j$ -го и  $k$ -го) звеньев цепи (несущих на себе группы Т и ФМ) определяются сложным микроброуновским движением клубка, зависят от положения Т и ФМ (от  $j$  и  $k$ ) на цепи, от кинетической и термодинамической жесткости, от гидродинамической проницаемости цепи и других факторов [11]. Точное решение [12] найдено лишь для столкновений концевых звеньев в упрощенной «односегментальной» гантельной модели цепи.

Между тем, как будет показано ниже, можно развить простую теоретическую схему столкновений для любой пары звеньев в статистически свернутом клубке, получить корректное обобщение уравнения Штерна — Фольмера для внутримакромолекулярных столкновений и провести сопоставление с опытом.

Прежде всего следует обратить внимание на то, что за время жизни ФМ в возбужденном состоянии ( $\tau_\Phi \approx (7-10) \cdot 10^{-9}$  сек.) среднее квадратичное смещение звена ( $\sqrt{\langle \delta r^2 \rangle}$ )<sub>Ф</sub> цепи (в том числе и звена с Т) оказывается сравнимым с размерами статистического сегмента цепи

$$(\sqrt{\langle \delta r^2 \rangle})_{\Phi} \cong \sqrt{6 D_{\text{лок}} \tau_\Phi} \quad (10)$$

Коэффициент взаимной мелкомасштабной локальной диффузии звеньев цепочки  $D_{\text{лок}}$  может быть оценен из данных поляризованной люминесценции или диэлектрической релаксации по временам внутримолекулярной подвижности карбоцепных полимеров, например для ПС [13, 14], поли-(*n*-хлор)-стирола [15, 16], близких по строению к ПВП. Так, для ПС с меткой в основной цепи в толуоле ( $\eta = 0.6 \text{ спуаз } 25^\circ$ ) из данных по ПЛ  $\tau_w \approx 9 \cdot 10^{-9}$  сек. [13, 14], для поли-(*n*-хлор)-стирола в толуоле из данных по диэлектрической релаксации  $\tau_{\text{диэл}} = 4 \cdot 10^{-9}$  сек. ( $20^\circ$ ) [15]. Для растворителей, используемых в настоящей работе, вязкость растворителя еще

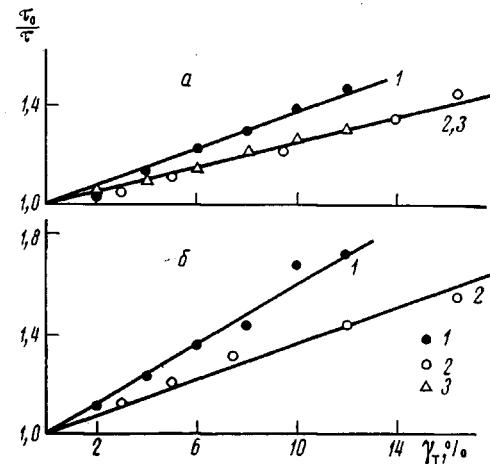


Рис. 3. Зависимость  $\tau_0/\tau$  для хромофора в ПВП-ФТ от мольного процента тушителя в макромолекуле в 45%-ном (а) и в 96%-ном этаноле (б);  $M=7800$  (1), 80 000 (2), 2 900 000 (3)

выше ( $\eta_{45\% \text{с,н,он}} = 2,9$  спуз и  $\eta_{\text{с,н,он}} = 1,2$  спуз), и, следовательно, времена элементарных перестроек будут еще выше [13, 14]

$$\tau_w = \text{const} \frac{\eta}{T} \quad (11)$$

и могут составить  $\tau_w (20-30) \cdot 10^{-9}$  сек.

Хотя мы не знаем точных размеров кинетических единиц и смещений при элементарных перескоках, теоретические соображения и оценки [17] приводят к значениям  $\delta r \leq A$  (где  $A$  – размер статистического сегмента цепи). Но тогда значения

$$D_{\text{лок}} \leq \frac{A^2}{6\tau_w}, \quad (12)$$

где для полистирола  $A \approx 20 \text{ \AA}$  [9].

Для более крупномасштабных типов взаимных смещений звеньев цепи величина  $D_{\text{лок}}$  будет еще меньше. Из уравнений (10), (11) вытекает существенный для дальнейших рассуждений вывод о том, что за времена, близкие к  $\tau_\phi$ , звенья макромолекулы с  $T$  успевают подойти к звену с  $\Phi$  лишь с расстояний порядка размеров статистического сегмента цепи.

В то же время известно, что для статистически свернутых клубков распределение взаимных расстояний  $r_{jk}$  между  $j$ -м и  $k$ -м звеном, если  $j-k$  больше числа звеньев в сегменте, имеет форму гауссового распределения

$$f(r_{jk}) = \frac{3}{2\pi \langle r_{jk}^2 \rangle^{1/2}} \exp\left(-\frac{r_{jk}^2}{2\langle r_{jk}^2 \rangle}\right), \quad (13)$$

где  $\langle r_{jk}^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между  $j$ -м и  $k$ -м звеном;

$$\langle r_{jk}^2 \rangle = (|j-k|) Al_0, \quad (14)$$

где  $A$  – длина сегмента,  $l_0$  – размер звена, функция  $f(r_{jk})$  характеризует локальную плотность (концентрацию) звеньев  $j$  по отношению к заданному звену  $k$  [9]. Для звеньев, удаленных друг от друга по цепи более чем на размеры сегмента, полуширина функции  $f(r_{jk})$

$$\sqrt{\langle r_{jk}^2 \rangle} > A \quad (15)$$

и, следовательно, для расстояний  $\delta r \approx A$  относительные изменения (градиент)  $f(r_{jk})$  невелики. Но это означает, что локальная концентрация звеньев  $k$  (например, тушителя) вблизи выделенного ( $j$ -го) звена ФМ практически неизменна в пределах области, откуда в основном приходят звенья  $T$ , тушащие флуоресценцию ФМ за  $t \sim \tau_\phi$ . Звенья  $T$ , оказавшиеся вдоль цепи ближе к ФМ, чем размеры сегмента, либо вообще не могут столкнуться со звеном  $T$  из-за жесткости короткого участка цепи, либо если они окажутся случайно внутри сферы с радиусом тушения ( $R_0 \sim 5-7 \text{ \AA}$ ) [18], будут гасить флуоресценцию сразу и не дадут вклада в  $\tau$ .

Для расстояний  $r_{jk} \leq A$  (при  $\sqrt{\langle r_{jk}^2 \rangle} > A$ ) локальная концентрация  $j$ -го звена с  $T$  по отношению к  $k$ -му звену с  $\Phi$  равна

$$f_{jk}(0) = v_{\text{лок}(k-j)}(0) = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{\langle r_{jk}^2 \rangle^{1/2}} = \frac{3}{2\pi (Al_0)^{1/2} (|j-k|)^{1/2}} \quad (16)$$

Теперь используем известное соотношение Смолуховского для средней частоты диффузионных столкновений в среде с постоянной в среднем по пространству концентрацией частиц [19], примененное еще Вавиловым [20] для описания тушения флуоресценции. Для среднего числа столкновений для данной пары звеньев ( $j, k$ ) получаем

$$Z(|j-k|) = 4\pi R_0 v_{\text{лок}} (|j-k|) D_{\text{лок}} \quad (17)$$

Если принять (12), то

$$Z_{(j-k)} \approx \frac{2}{3} \pi R_0 v_{\text{лок}}(|j-k|) \frac{A^2}{\tau_w(\eta/T)} \quad (18)$$

Поскольку в цепочке имеется много звеньев с Т, то полное число столкновений для данного звена с ФМ будет

$$Z_j = 4\pi R_0 D_{\text{лок}} \sum_k v_{\text{лок}}(|j-k|), \quad (19)$$

где суммирование ведется по всем звеньям Т. Если звенья Т статистически распределены по цепи, то удобно ввести фактор  $\delta_k$ , равный 1, если на данном звене есть Т, и равный 0, если Т нет. Тогда

$$Z_j = 3 \frac{4\pi R_0 D_{\text{лок}}}{2\pi (Al_0)^{1/2}} \sum_{k \neq j} \frac{\delta_k}{(|k-j|)^{1/2}}, \quad (20)$$

где суммирование ведется по всем звеньям при условии, что

$$|k-j| > S_{\text{мин}} \approx A/l_0$$

Теперь следует провести усреднение по различным цепям, в которых на данном ( $k-j$ ) месте может либо находиться Т, либо «пустое» нетушащее звено. Тогда при данной мольной доле тушащих звеньев  $\gamma_T$

$$\langle \delta_k \rangle = \frac{\gamma_T}{N} = \gamma_T \quad (21)$$

Теперь

$$\langle Z_j \rangle = 4\pi R_0 D_{\text{лок}} \gamma_T \langle \rho_{\text{лок}}^j \rangle, \quad (22)$$

где  $\langle \rho_{\text{лок}}^j \rangle$  есть полная локальная концентрация всех звеньев макромолекулы вблизи данного  $j$ -го звена.

Ввиду быстрой сходимости ряда [20] величина  $Z_j$  практически не зависит от  $j$ , кроме крайних звеньев цепи, находящихся на расстоянии  $A$  от концов цепи.

Поскольку звено ФМ может оказаться в разных местах макромолекулы, то следует усреднить  $\langle Z_j \rangle$  по всем положениям звена в цепи, что дает

$$\langle Z \rangle = Z = 4\pi R_0 D_{\text{лок}} \gamma_T \rho_{\text{лок}}, \quad (23)$$

где

$$\rho_{\text{лок}} = (1/N) \sum_{j=1}^N \langle \rho_{\text{лок}}^j \rangle \quad (24)$$

для длинных цепей не будет зависеть от ММ.

Подставляя  $Z$  в (1), получаем модифицированное уравнение Штерна — Фольмера для внутримолекулярного тушения

$$\tau_0/\tau - 1 = 4\pi e R_0 D_{\text{лок}} \gamma_T \rho_{\text{лок}} \tau_0 \quad (25)$$

Таким образом, согласно уравнению (25), для достаточно длинных цепей в отличие от уравнения (7) и (8) отношение  $\tau_0/\tau$  уже не должно зависеть от молекулярной массы при заданной мольной доле  $\gamma_T$  звеньев тушителя в цепи, что в действительности и наблюдается на опыте. Поскольку  $\gamma_T \rho_{\text{лок}} = \rho_{\text{лок}(T)}$  локальная концентрация звеньев тушителя вблизи заданного звена с ФМ, то уравнение (25) фактически сводится к простому соотношению

$$\tau_0/\tau - 1 = 4\pi e R_0 D_{\text{лок}} \rho_{\text{лок}(T)} \tau_0 \quad (26)$$

Именно потому, что вероятность столкновения  $j$ -го с  $k$ -м звеном зависит от  $(j-k)$  и падает с ростом  $(k-j)$ , общее число столкновений  $Z$  оказывается независящим от молекулярной массы макромолекулы. Хотя вывод, приведенный выше, относился к макромолекулам в идеальном растворителе, все основные выводы о форме зависимости  $\tau_0/\tau$  от  $\rho_{лок}$  и  $D_{лок}$  будут тем более относиться и к хорошим растворителям [21], где вероятность столкновений еще быстрее спадает с ростом  $(j-k)$ . Изменение качества растворителя (при переходе от хорошего к  $\theta$ -растворителю) будет приводить, во-первых, к росту локальной концентрации  $\rho_{лок}$  и, во-вторых, к убыткам локальной подвижности (или величины  $D_{лок}$ ) [21].

Мерой изменения качества растворителя является изменение характеристической вязкости полимеров  $[\eta]$ . Как следует из таблицы, увеличение  $[\eta]$  при переходе от 45%-ного этанола к 92%-ному этанолу невелико (15–20%), поэтому можно ожидать, что соответствующее влияние на эффективность тушения будет незначительным. В то же время при переходе от 45%-ного этанола к спирту сильно изменяется другой параметр, влияющий на времена локальной подвижности,—вязкость растворителя  $\eta$  (от 2,9 *спуаз* для 45%-ного до 1,2 *спуаз* для 96%-ного этанола).

Согласно [13, 14], времена  $\tau_w \sim \eta/T$ , тогда из уравнения (12)  $D_{лок} \sim T/\eta$ . Полученные в настоящей работе экспериментальные данные (рис. 3) показывают, что действительно в 96%-ном этаноле частота столкновений приблизительно в 2 раза больше, чем в 45%-ном. Факторами, приводящими к отклонению от точной пропорциональности между  $Z$  и  $T/\eta$  ( $\eta$  падает в 2,4 раза, при этом  $Z$  уменьшается в 2 раза, рис. 3) могут быть например, упомянутые выше незначительное влияние качества растворителя на  $\tau_0$  (и  $D_{лок}$ ) и  $\rho_{лок}$  или же некоторое отличие между элементарными поступательными и ориентационными перегруппировками.

Использование соотношений (12) и (25) и рис. 3 дает возможность оценить  $\rho_{лок}$ . Для расчета применяется  $R_0 = (5-7) \cdot 10^{-8}$  см [18] (радиус тушения),  $A \approx 20$  Å (статистический сегмент для ПС) [9],  $\tau_w \approx 20-30$  мсек (внутримолекулярная вращательная подвижность звеньев цепи в растворах с  $\eta=2-3$  *спуаз*). Значение  $\rho_{лок}$ , оцененное таким образом, близко к 1 моль/л. Поскольку локальные диффузионные движения звеньев макромолекулы могут носить анизотропный характер, то фактор «б» в уравнении (12) должен быть уменьшен до 2–4 для одномерных или двумерных движений соответственно. Тогда значение  $\rho_{лок}$  будет соответствовать 0,5–0,7 моль/л.

В работе [2] с помощью метода парамагнитных меток было найдено, что  $\rho_{лок} \approx 0,3-0,4$  моль/л для этого класса полимеров. При дальнейшем уточнении теории и оценки  $\rho_{лок}$  следовало бы учесть столкновения звеньев ФМ со звеньями Т, находящимися к моменту возбуждения ФМ на расстояниях, превышающих  $16D_{лок}\tau_\phi$ . Средние времена ожидания для столкновений, удаленных по цепи звеньев, значительно превосходили бы  $\tau_w$  и  $\tau_\phi$ . Однако для гауссовых клубков при случайном распределении ФМ и Т на цепи сравнительный вклад столкновений «с далеких расстояний» будет мал.

Величина  $D_{лок}$  включает в себя коэффициент взаимной диффузии ФМ и Т. Учет этого фактора может привести к увеличению  $D_{лок}$  в 2 раза и соответствующему уменьшению  $\rho_{лок}$  по сравнению со значениями, приведенными выше.

Непосредственное определение  $\tau_w$  для ПВП позволило бы получить более точные оценки для  $D$  и  $\rho_{лок}$ . Однако анализ экспериментальных данных по размерам ПВП (ср. [9]), сравнение конформационных свойств и внутримолекулярной подвижности полимеров с фенильными ядрами в боковых цепях говорят в пользу сделанных в работе сопоставлений и оценок.

Сравнение теоретических оценок и данных [21–23] указывает на близкое соответствие значений  $\rho_{лок}$ , полученных разными методами. Зна-

чение  $\rho_{\text{лок}}$  практически не зависит от молекулярной массы макромолекулы и для полимеров с большой молекулярной массой превышает среднюю плотность полимерных клубков ( $\bar{c} \sim 1/[\eta]$ ), которая для изученных полимеров с  $M=80\,000$  и  $2\,900\,000$  составляет  $0,2$ ;  $0,016$  моль/л соответственно, вычисленных по уравнению Флори — Фокса [9].

Авторы выражают благодарность М. Г. Кузьмину за полезные советы и предоставленную возможность работы на импульсном флуорометре и М. Г. Krakovjakу (ИВС АН СССР, Ленинград) за предоставление антилметилметакрилата.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, Н. Р. Павлова, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 218, 863, 1974.
2. Yu. E. Kirsh, N. R. Pavlova, V. A. Kabanov, Europ. Polymer J., 11, 495, 1975.
3. S. Tazuke, J. Matsuyama, Macromolecules, 8, 280, 1975.
4. М. Г. Krakovjak, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1127, 1972.
5. М. Г. Кузьмин, Н. А. Садовский, Химия высоких энергий, 9, № 4, 1975.
6. А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. O. Stern, M. Volmer, Phys. Z., 20, 183, 1919.
8. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», 1967.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. Г. Morawetz, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
11. G. Wilemski, M. Fixman, J. Chem. Phys., 60, 886, 878, 1974.
12. S. Sunagawa, M. Doi, Polymer J., 7, 604, 1975.
13. Е. В. Ануфриева, Сб. Спектроскопические методы исследования полимеров, «Знание», 1975.
14. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Krakovjak, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., A9, 2267, 1967.
16. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
17. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, Высокомолек. соед., A17, 1169, 1975.
18. H. Knibble, D. Rehm, A. Weller, Ber. Buns. Gesellsch., 72, 257, 1968.
19. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Изд-во иностр. лит., 1947.
20. S. J. Wavilow, Z. Phys., 52, 665, 1929.
21. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
22. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кирш, К. И. Замараев, Высокомолек. соед., A17, 1618, 1975.
23. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.