

JERZY PĄCZKOWSKI

Akademia Techniczno-Rolnicza
 Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
 ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
 e-mail: paczek@atr.bydgoszcz.pl

Sondy fluorescencyjne jako narzędzie badawcze w chemii polimerów^{*)}

FLUORESCENT PROBES AS A RESEARCH TOOL IN POLYMER CHEMISTRY

Summary — In the review the types of fluorescent probes and their applications in investigations of properties of solid phase polymers and polymerization kinetics are presented. There are described the structures and photo-physical properties of five types of fluorescent probes, using: excimers' formation [Formula (I)]; twisted intramolecular charge transfer (TITC); intramolecular charge transfer (ITC) (including probe "Fluoroprene" [Formula (II)]; and based on 9-acridine derivatives of aromatic amines [Formulas (III)—(IV)] or organic salts [Formulas (VII) and (VIII), Scheme A]; and using an ability of energy transfer between fluorescent molecules.

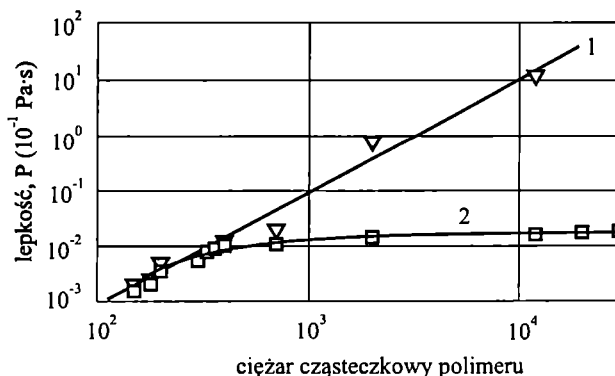
Key words: fluorescent probes, structure, photo-physical properties, polymerization kinetics investigation, polymer properties investigation.

Związki, których właściwości fotofizyczne i fotochemiczne silnie zależą od właściwości fizykochemicznych mikrootoczenia zwane są potocznie sondami spektroskopowymi. Sondy takie pozwalają na badanie specyficznych właściwości układów na poziomie mikroskopowym, w odróżnieniu od technik konwencjonalnych, za pomocą których określa się właściwości makroskopowe.

Związki wielkocząsteczkowe należą do grupy związków, które bardzo często wykazują wyraźne różnice w charakterystyce na poziomie cząsteczkowym i makroskopowym. W opisie właściwości na tych poziomach będziemy posługiwać się pojęciami odpowiednio lepkości lokalnej oraz lepkości makroskopowej. Lepkość lokalna (mikroskopowa) jest funkcją właściwości rozpuszczalnika oraz jego zdolności do oddziaływania z fragmentami łańcucha polimerowego. Lepkość tę mierzy się za pomocą odpowiedniej sondy molekularnej (cząsteczkowej), określając oddziaływanie łańcucha polimerowego z wprowadzoną do roztworu polimeru (lub matrycy polimerowej) cząsteczką czulą na zmianę oddziaływań polimer-rozpuszczalnik (lub oddziaływań tylko łańcucha polimerowego). Lepkość makroskopowa jest natomiast wielkością fizyczną, której wartość może być mierzona konwencjonalnymi technikami wiskozymetrycznymi.

Nishijama i współpr. [1—3] porównali lokalną lepkość mierzoną stopniem depolaryzacji fluorescencji

z lepkością makroskopową stopionego polietylenu (rys. 1). Z rysunku tego wynika, że wartości obu lepkości są zbliżone do osiągnięcia pewnej wartości stopnia polimeryzacji, powyżej której lepkość lokalna jest niezależna od stopnia polimeryzacji. Ponadto autorzy [2] stwierdzili, że lepkość mikroskopowa jest w pewien sposób powiązana ze swobodą poruszania się segmentu polimerowego o ciężarze cząsteczkowym ok. 2000. Wielkość tego segmentu będzie oczywiście znacznie mniejsza w przypadku polimerów usieciowanych.



Rys. 1. Lepkość makroskopowa (1) i lepkość lokalna (2) jako funkcja ciężaru cząsteczkowego stopionych w temp. 150 °C *n*-parafin i polietylenu; według [2]

Fig. 1. Macroscopic viscosity (1) and local viscosity (2) as a function of molecular weight of *n*-paraffins and polyethylene molten at temp. 150 °C (according to [2])

^{*)} Artykuł zawiera materiał przedstawiony w ramach XLVII Zjazdu PTChem, Wrocław, 12—17 września 2004 r.

Sondy spektroskopowe są w ostatnich latach bardzo często wykorzystywane w badaniach fizykochemicznych polimerów, jak również w badaniu kinetyki polimeryzacji wolnorodnikowej. Parametry takie jak wydajność kwantowej fluorescencji [4—9], położenie maksimum fluorescencji [10], polaryzacja fluorescencji [3, 7], wydajność wewnątrzcząsteczkowego [11, 12] oraz międzycząsteczkowego [13] tworzenia ekscymeru powiązane są zazwyczaj ze zmianą lepkości podczas procesu polimeryzacji lub zmianami powodowanymi obecnością rozpuszczalnika w odniesieniu do roztworów polimerów.

W niniejszym artykule przedstawimy przegląd zastosowań fluorescencji stacjonarnej w badaniach właściwości polimerów w fazie stałej oraz w roztworach, a także w badaniach kinetyki polimeryzacji.

Sondy można podzielić ze względu na zasadę działania, wykorzystując:

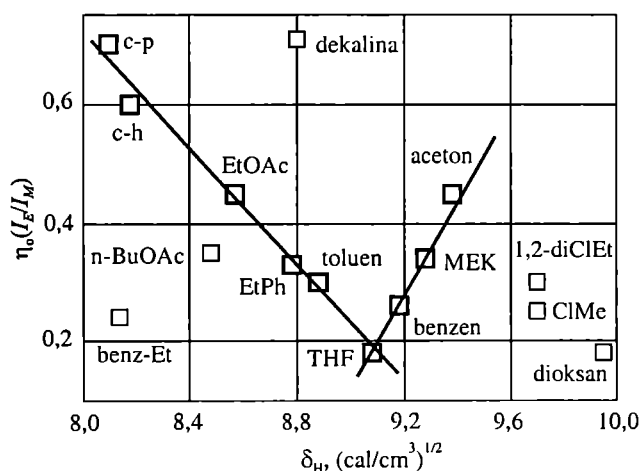
- tworzenie się ekscymerów lub ekscypleksów (*excimer or exciplex type probes*), np. piren;
- podwójną fluorescencję będącą rezultatem istnienia dwu emitujących stanów singletowych cząsteczki (*twisted intramolecular charge transfer — TICT*), np. 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzonitryl lub ester etylowy kwasu 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoesowego;
- proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu (*intramolecular charge transfer — ICT*), najbardziej znane to: amid dansylu, „Fluoroprobe” [1-fenyl-4-(4-cyano-1-naftylometyleno)piperodyna];
- fluorescencję soli wybranych związków organicznych, np. soli stilbazoliowych;
- zdolność przekazywania energii pomiędzy fluoryzującymi cząsteczkami.

EKSCYMERY

Piren jest najbardziej znaną sondą, w której wykorzystuje się proces tworzenia ekscymeru. Lokalną polarność środowiska, w którym znajduje się piren określa się mierząc stosunek intensywności pierwszego i trzeciego pasma oscylacyjnego widma emisyjnego pojedynczej cząsteczki pirenu. Z kolei stosunek intensywności emisji ekscymerowej do emisji monomerowej silnie zależy od oddziaływań pomiędzy łańcuchem polimerowym i cząsteczkami rozpuszczalnika. Fluorescencję stacjonarną pirenu wykorzystano m.in. jako czujnik w badaniach

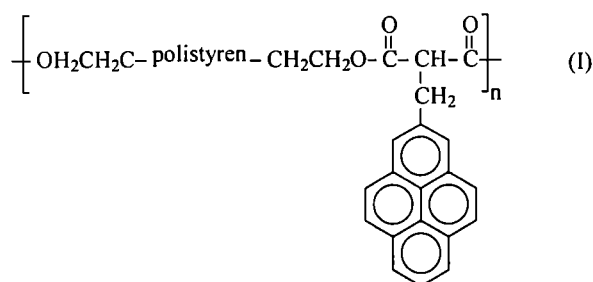
parametru rozpuszczalności δ oraz szybkości cyklizacji polimerów [14]. Przedmiotem badań był znakowany pirenem polistyren [wzór (I)], w którym ciężar cząsteczkowy łańcucha polimerowego, separującego dwie cząsteczki sondy, wynosił ok. 2800.

W widmie polimeru z przyłączonymi do łańcucha cząsteczkami pirenu, po wzbudzeniu obserwuje się pasma odpowiadające intensywności emisji zarówno ekscymerów (I_E), jak i monomerów (I_M). Stosunek intensywności emisji obu wzbudzonych indywiduów silnie zależy od typu rozpuszczalnika tworzącego roztwór polimeru. Wiąże się to z lepkością rozpuszczalnika oraz jego oddziaływaniem z polimerem. Najlepiej te oddziaływania ilustruje zależność $\eta_0(I_E/I_M)$ od parametru rozpuszczania Hilderbranda (δ_H) (rys. 2).



Rys 2. Zależność $\eta_0(I_E/I_M)$ od parametru rozpuszczania Hilderbranda (δ_H). Stężenie pirenu $7 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$ mol/l, η_0 — lepkość czystego rozpuszczalnika; dane na podstawie [14]. Rozpuszczalniki: c-p — cyclopentane, c-h — cyclohexane, EtOAc — ethyl acetate, EtPh — ethylbenzene, benz-Et — ethyl benzoate, n-BuOAc — butyl acetate, THF — tetrahydrofuran, MEK — methyl-ethyl ketone, ClMe — dichloromethane, diClEt — 1,2-dichloroethane

Fig. 2. The dependence of $\eta_0(I_E/I_M)$ on Hilderbrand solubility parameter (δ_H). Pyrene concentration $7 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$ mol/l, η_0 — viscosity of pure solvent; data on the basis of [14]. Solvents: c-p — cyclopentane, c-h — cyclohexane, EtOAc — ethyl acetate, EtPh — ethylbenzene, benz-Et — ethyl benzoate, n-BuOAc — butyl acetate, THF — tetrahydrofuran, MEK — methyl-ethyl ketone, ClMe — dichloromethane, diClEt — 1,2-dichloroethane



Większość danych doświadczalnych można dopasować do dwu zależności liniowych, które przecinają się w $\delta_H = 9,1$. Wartość ta odpowiada wartości parametru rozpuszczalności Hilderbranda w odniesieniu do polistyrenu określonej innymi metodami. Występowanie tego typu zależności tłumaczy się tworzeniem większych (w rozpuszczalnikach o wartości δ_H zbliżonej do wartości tego parametru dla polistyrenu) lub mniejszych (w

przypadku rozpuszczalników słabo oddziaływujących z polistyrenem) kłębków polimerowych łańcucha polimerowego. W kłębkach „ciasnych” prawdopodobieństwo utworzenia ekscymeru jest znacznie większe niż w kłębkach rozwiniętych, o czym świadczy stosunek I_E/I_M . Opisana właściwość pirenu, jako sondy, była i jest wykorzystywana do wielu badań nad roztworami polimerów [15—18] oraz do badań kinetyki polimeryzacji [11—13].

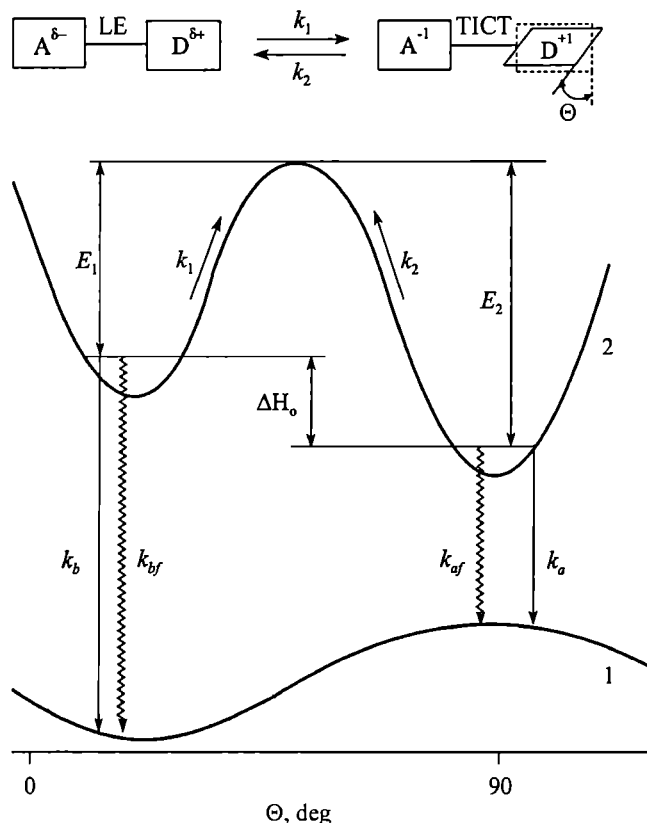
SONDY TYPU TICT — PODWÓJNA FLUORESCENCJA

Związki aromatyczne zawierające w cząsteczce silny donor i akceptor elektronów wykazują często niezwykle właściwości luminescencyjne, takie jak: duże przesunięcie Stokes'a, bądź podwójną fluorescencję. W cząsteczkach sztywnych zwykle obserwuje się duże przesunięcie Stokes'a. Efekt ten jest związany ze znacznym wzrostem momentu dipolowego jaki towarzyszy wzbudzeniu cząsteczki i oddziaływaniami cząsteczek rozpuszczalnika ze wzbudzoną cząsteczką [19—23]. W przypadku cząsteczek elastycznych z możliwością rotacji wokół wiązań, obserwuje się tylko pojedyncze pasmo fluorescencyjne, które prawdopodobnie jest wynikiem istnienia wielu kanałów relaksacji stanu wzbudzonego [24, 25]. Cząsteczki o dużej elastyczności są często wykorzystywane w badaniach systemów polimerowych [26, 27], ze względu na ich dużą czułość na zmiany lepkości i polarności mikrootoczenia [28—30]. Od wielu lat są dobrze znane właśnie takie specyficzne właściwości 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzonitryli oraz 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoesanów alkilowych lub 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoesanów przyłączonych do łańcucha polimerowego poprzez wiązanie estrowe, wykazujących charakterystyczną podwójną fluorescencję.

Podwójna fluorescencja jest związana z istnieniem dwu różnych wzbudzonych stanów singletowych. Wyjaśnienie występowania tego zjawiska zaproponował Grabowski [31—33], który przypisał krótkofalową fluorescencję koplanarnemu singletowemu stanowi wzbudzonemu cząsteczki, a długofalową emisję — wzbudzonemu stanowi singletowemu o prostopadłej strukturze geometrycznej (rys. 3). Jak widać na rys. 3 postać płasko wzbudzonej cząsteczki od prostopadłej oddziela bariera energetyczna (E_1), której wielkość zależy od właściwości fizykochemicznych otoczenia. Pokonanie tej bariery wymaga reorganizacji otoczki solwatacyjnej, a zatem zależy od polarności i lepkości rozpuszczalnika otaczającego wzbudzoną cząsteczkę. Ostatnia właściwość została wykorzystana w badaniach kinetyki polimeryzacji monomerów akrylowych [34].

Rysunek 4 przedstawia zmiany intensywności fluorescencji 4-(*N*-piperydino)benzoesanu butylu obserwowane podczas termicznie inicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu.

Szczegółową analizę zmiany stosunku intensywności fluorescencji krótkofalowej (I_{LE}) do intensywności fluo-

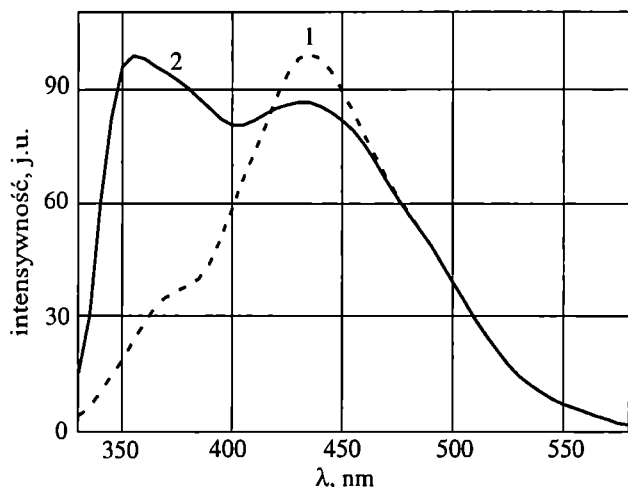


Rys. 3. Schemat wyjaśniający zjawisko TICT w cząsteczce zawierającej grupę elektronoakceptorową (A) i elektronodonorową (D). Krzywe energii potencjalnej: 1 — stan podstawowy, 2 — stan wzbudzony, LE — lokalne wzbudzenie, k_1 — stała charakteryzująca szybkość tworzenia stanu TICT ze stanu LE, k_2 — stała charakteryzująca szybkość tworzenia stanu LE ze stanu TICT, k_{bf} — stała szybkości bezpromienistego zaniku stanu LE, k_b — stała szybkości zaniku fluorescencji ze stanu LE, k_{af} — stała szybkości bezpromienistego zaniku stanu TICT, k_a — stała szybkości fluorescencji ze stanu TICT, E_1 i E_2 — energia aktywacji, odpowiednio stanu LE i TICT, ΔH_0 — różnica energii pomiędzy najniższymi poziomami oscylacyjnymi stanów LE i TICT

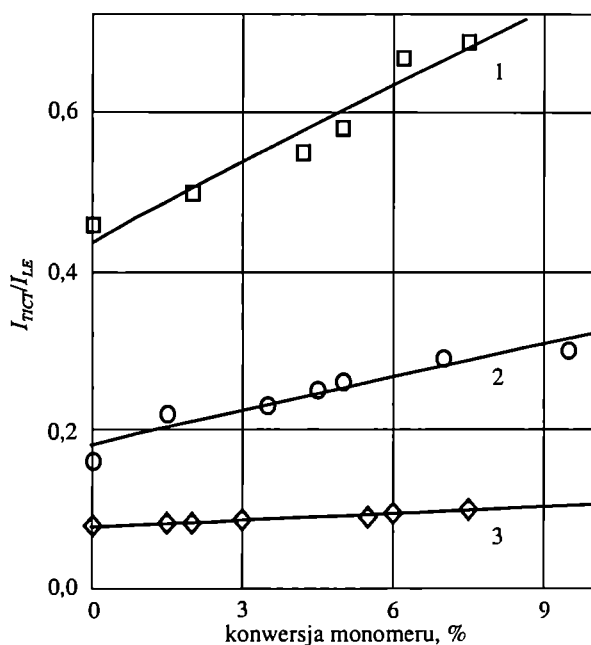
Fig. 3. Scheme describing TICT phenomenon in the molecule containing electronaccepting (A) and electrondonating (D) groups. Potential energy curves: 1 — ground state, 2 — excited state, LE — local excitation, k_1 — constant describing the rate of TICT state formation from LE state, k_2 — constant describing the rate of LE state formation from TICT state, k_{bf} — rate constant of radiationless decay of LE state, k_b — rate constant of fluorescence decay from LE state, k_{af} — rate constant of radiationless decay of TICT state, k_a — rate constant of fluorescence decay from TICT state, E_1 and E_2 — activation energies of LE and TICT states, respectively, ΔH_0 — energy difference between the lowest vibrational energy levels of LE and TICT states

orescencji stanu skróconego TICT (I_{TICT}) przy użyciu różnego rodzaju sond przedstawia rys. 5.

Retting [35—37] po raz pierwszy opisał wykorzystanie specyficznych właściwości luminescencyjnych po-



Rys. 4. Widmo fluorescencyjne 4-(*N*-piperydino)benzoianu butylu ($\lambda_{wz} = 300$ nm) przed (1) i po 50 min (2) termicznie inicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu w temp. 60 °C
Fig. 4. Fluorescent spectrum of butyl 4-(*N*-piperidine) benzoate ($\lambda_{wz} = 300$ nm) before polymerization (1) and after 50 minutes (2) of thermally initiated polymerization of methyl methacrylate at temp. 60 °C



Rys. 5. Zmiana stosunku intensywność fluorescencji stanu TICT/intensywność fluorescencji stanu LE (I_{TICT}/I_{LE}) w funkcji konwersji monomeru w termicznie inicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu. Sondy: 1 — 4-(*N*-piperydino)benzoian butylu, 2 — metakrylan 2-[[4-*N,N*-dimetyloamino]benzoyl]oksyetylu (sonda wbudowująca się w łańcuch polimeru), 3 — 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoian butylu
Fig. 5. Change of the ratio of fluorescence intensities of TICT and LE states (I_{TICT}/I_{LE}) versus monomer conversion, during thermally initiated polymerization of methyl methacrylate. Probes: 1 — butyl 4-(*N*-piperidine)benzoate, 2 — 2-[[4-*N,N*-dimethylamino]benzoyl]oxyethyl methacrylate (the probe introduced into a polymer chain), 3 — butyl 4-(*N,N*-dimethylamino)benzoate

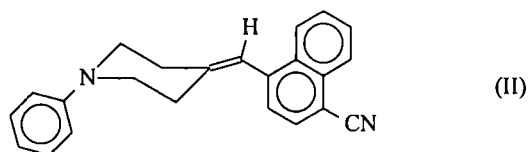
chodnych 4-(*N,N*-dialkiloamino)benzoianowych do badań właściwości roztworów polimerów. Związki z ugrupowaniem 4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoianowym, kowalencyjnie przyłączone do łańcucha polimeru posłużyły do badania wpływu łańcucha polimerowego na tworzenie otoczki solwatacyjnej w roztworach polimerów [38—43].

WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWE PRZENIESIENIE ELEKTRONU

Sondy fluorescencyjne, w których wykorzystuje się właściwości stanu wzbudzonego cząsteczki powstałego w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu (ICT) (np. duży moment dipolowy), są sondami solwatochromowymi. Sondy takie stanowią cząsteczki zbudowane z silnej grupy elektronoakceptorowej (A) i grupy elektronodonorowej (D) połączonych odpowiednim fragmentem cząsteczki (S), dzięki któremu donor oraz akceptor elektronu są utrzymywane w odpowiedniej odległości i orientacji w stosunku do siebie (D-S-A). Klasyczne sondy tego typu to grupa *p*-(*N,N*-dialkiloamino)benzylidenomalononitryli [4—6] oraz 4-(dialkiloamino)-4'-nitrostilbeny [44, 45].

Sonda „Fluoroprobe”

Bardzo interesującą sondą typu D-S-A jest 1-fenyl-4-(4-cyano-1-naftylometyleno)piperydyna [„Fluoroprobe”, wzór (II)]. [25, 26, 46, 47]. Związek ten wykazuje fluorescencję typu *charge-transfer* o wydajności kwantowej ok. 0,5 i charakteryzuje się niezwykle silnym efektem solwatochromowym, co czyni „Fluoroprobe” niezwykle interesującą sondą pozwalającą na określenie

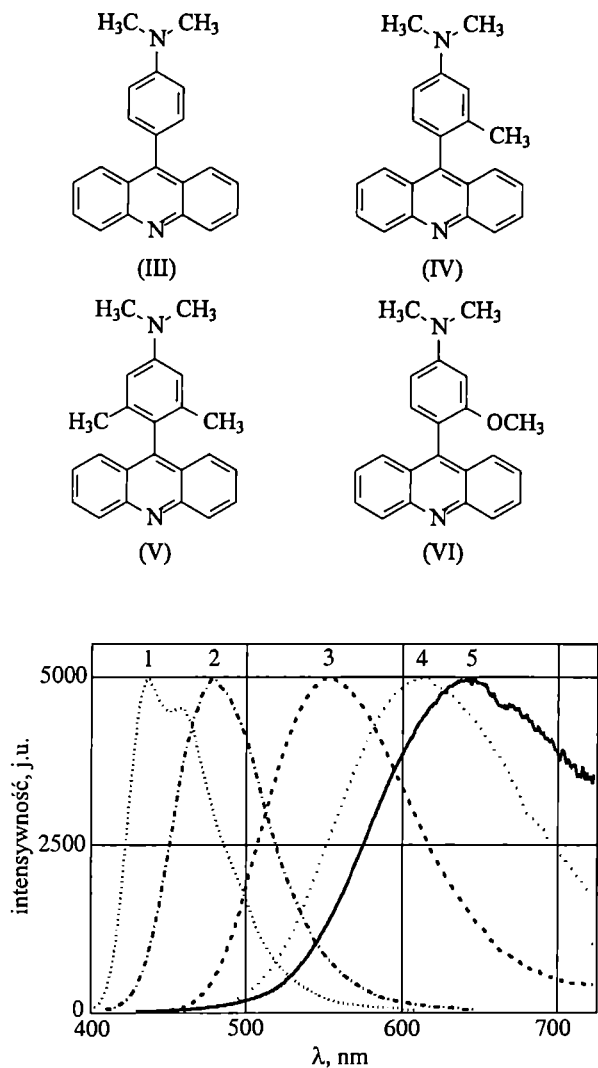


zmian lepkości i polarności zachodzących w roztworach polimerów. Sonda ta była z powodzeniem stosowana w badaniach kinetyki inicjowanej radiacyjnie polimeryzacji [48—50].

Dobrze znanymi sondami typu D-S-A, stosowanymi do badania kinetyki polimeryzacji są także: 2-dimetyloamino-7-nitrofluoron, amid dansylu, pochodne karbazolu i 9,9'-diantrylu oraz pochodne stilbenu i kumaryny.

Sondy typu 9-akrydynowych pochodnych amin aromatycznych

Dobre wyniki sond typu D-S-A uzyskuje się przy użyciu związków na podstawie 9-akrydynowych pochodnych amin aromatycznych [51] o wzorach:

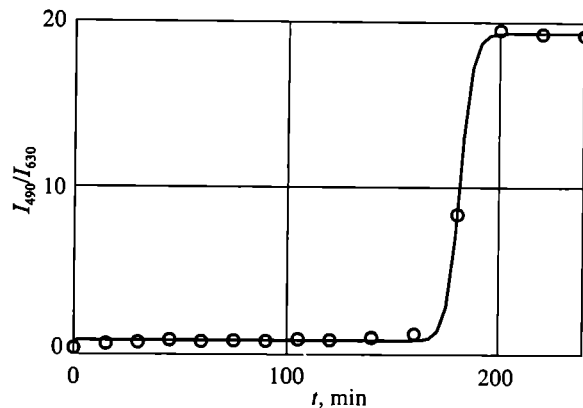


Rys. 6. Znormalizowane widmo fluorescencyjne 4-(9-akrydyl)-N,N-dimetyloaniliny (temperatura pokojowa); rozpuszczalnik: 1 — metylocykloheksan, 2 — eter n-butyłu, 3 — tetrahydrofuran, 4 — acetonitryl, 5 — dimetyloformamid

Fig. 6. Normalized fluorescent spectrum of 4-(9-acrydyl)-N,N-dimethylaniline measured at room temperature in the solvent: 1 — methylcyclohexane, 2 — n-butyl ether, 3 — tetrahydrofurane, 4 — acetonitrile, 5 — dimethylformamide

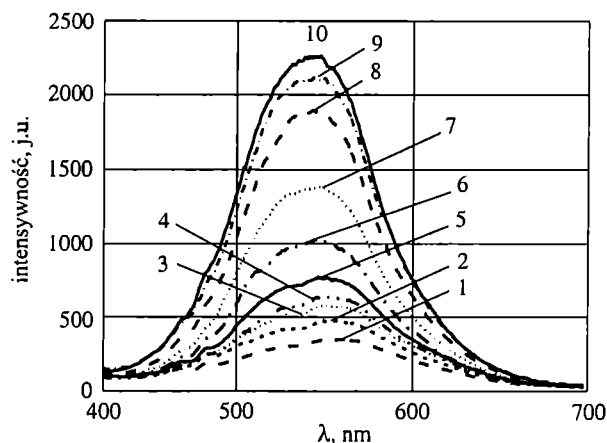
Związki te emitują jedno szerokie pasmo fluorescencji o dużym przesunięciu Stockes'a, którego wielkość w dużym stopniu zależy od polarności rozpuszczalnika (rys. 6).

Podczas polimeryzacji monomerów monowinylo- wych, w przypadku małych stopni konwersji monome- ru, można zauważyć niewielki wzrost intensywności fluorescencji. Jednakże w miarę postępu polimeryzacji, podczas przejścia mieszaniny polimeryzującej w sztyw- ną matrycę polimerową, następuje gwałtowny wzrost intensywności fluorescencji, której towarzyszy dodatko- wo wyraźne przesunięcie hypsochromowe maksimum fluorescencji. Jednoczesne występowanie wzrostu inten- sywności fluorescencji oraz przesunięcia hypsochromo- wego wykorzystano do oceny postępu polimeryzacji.



Rys. 7. Zależność stosunku intensywności fluorescencji o dłu- gości fali 490 i 630 nm (I_{490}/I_{630}) od czasu (t) w termicznie inicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu; sonda — 4-(9-akrydyl)-3,5,N,N-tetrametyloanilina

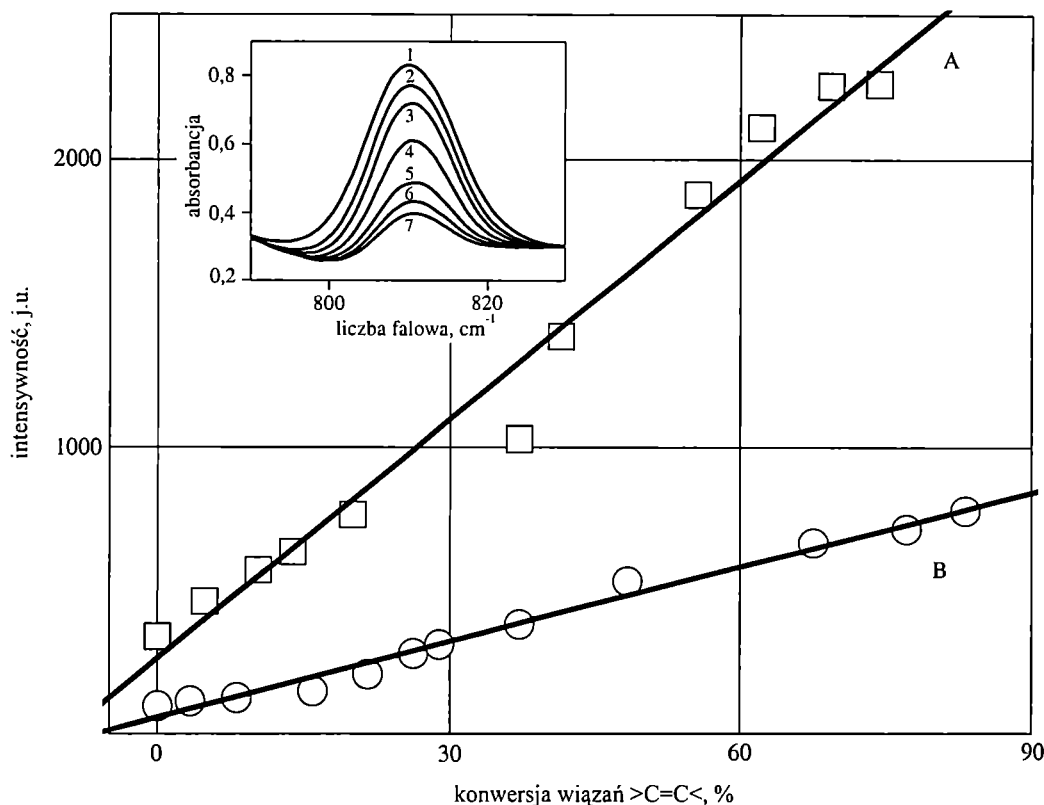
Fig. 7. Time dependence of fluorescence intensity ratio at 490 and 630 nm (I_{490}/I_{630}) during thermally initiated polymeriza- tion of methyl methacrylate; probe — 4-(9-acrydyl)-3,5,N,N-tetramethylaniline



Rys. 8. Widmo fluorescencyjne sondy 4-(9-akrydyl)-3-me- toksy-N,N-tetrametyloaniliny w polimeryzacji triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA) i 1-metylo-2-pirolidonu (MP) (TMPTA:MP = 9:1) w przypad- ku różnych stopni polimeryzacji (stopień polimeryzacji wy- znaczono metodą FT-IR): 1 — 0 %, 2 — 10,3 %, 3 — 13,8 %, 4 — 19,9 %, 5 — 37,2 %, 6 — 41,5 %, 7 — 55,7 %, 8 — 62,2 %, 9 — 69,3 %, 10 — 74,3 %

Fig. 8. Fluorescent spectrum of 4-(9-acrydyl)-3-methoxy-N,N-tetramethylaniline probe recorded during polymerization of 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol triacrylate (TMPTA) with N-methyl-2-pyrrolidone (MP) (TMPTA:MP = 9:1) for different polymerization degree (degree of polymeriza- tion was established using FT-IR method): 1 — 0 %, 2 — 10.3 %, 3 — 13.8 %, 4 — 19.9 %, 5 — 37.2 %, 6 — 41.5 %, 7 — 55.7 %, 8 — 62.2 %, 9 — 69.3 %, 10 — 74.3 %

Najlepszym sposobem prezentacji tej zależności okazał się pomiar stosunku intensywności fluorescencji zareje- strowany w odniesieniu do dwu różnych długości fal [52] (rys. 7).



Rys. 9. Zależność intensywności fluorescencji sond ICT w polimeryzacji mieszaniny TMPTA:MP (9:1) od konwersji wiązań $>C=C<$. Sonda ICT: A — 4-(9-akrydino)-3-metoksy-N,N-tetrametyloanilina ($\lambda = 545$ nm), B — 4-(9-akrydino)-3,N,N-trimetyloanilina ($\lambda = 540$ nm). Wstawka: Zmiany absorbancji pasma drgań rozciągających wiązania $>C=C<$ w TMPTA w zakresie IR. Konwersja wiązań $>C=C<$ w TMPTA: 1 — 0 %, 2 — 15,8 %, 3 — 28,9 %, 4 — 37,2 %, 5 — 48,4 %, 6 — 67,5 %, 7 — 77,1 %

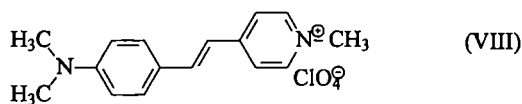
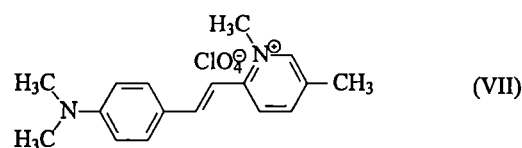
Fig. 9. Dependence of fluorescence intensity of ICT probes on conversion of $>C=C<$ bonds in the polymerizing of TMPTA-MP (9:1) mixture. ICT probe: A — 4-(9-acrydin)-3-methoxy-N,N-tetramethylaniline ($\lambda = 545$ nm), B — 4-(9-acrydin)-3,N,N-trimethylaniline ($\lambda = 540$ nm). Insert: absorbance changes of $>C=C<$ stretching vibration bands of TMPTA in IR range. Conversion of $>C=C<$ bonds in TMPTA: 1 — 0 %, 2 — 15.8 %, 3 — 28.9 %, 4 — 37.2 %, 5 — 48.4 %, 6 — 67.5 %, 7 — 77.1 %

Zmiany fluorescencji tego typu sond są bardziej przydatne do analizy ilościowej polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych. Na przykład właściwości 4-(9-akrydino)-3-metoksy-N,N-tetrametyloaniliny jako sondy wykorzystano do analizy polimeryzacji mieszaniny triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propan-1,3-diolu (TMPTA) i 1-metylo-2-pirolidionu (MP) (rys. 8).

Intensywność fluorescencji w tym przypadku wzrasta liniowo wraz ze stopniem przereagowania wiązań podwójnych monomeru (rys. 9).

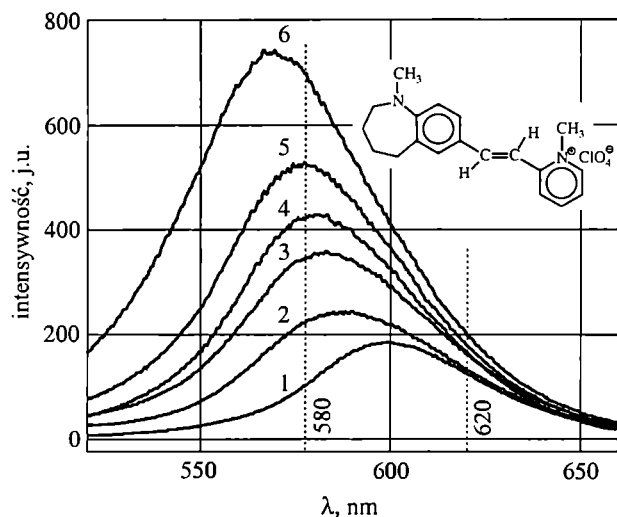
SOLE ORGANICZNE

Kolejny rodzaj sond fluorescencyjnych to sole organiczne typu D- π -A $^+X^-$ [wzory (VII) i (VIII)]. Budowa tych sond jest zbliżona do budowy sond typu D-S-A, jednakże ich właściwości fotofizyczne są odmienne. Wykazują one również przesunięcie hypsochromowe maksimum fluorescencji podczas polimeryzacji, z tym, że położenie maksimum fluorescencji tylko nieznacznie zależy od polarności środowiska. Dlatego też sondy typu D- π -A $^+X^-$ należą do sond niesolwatochromowych. Sole



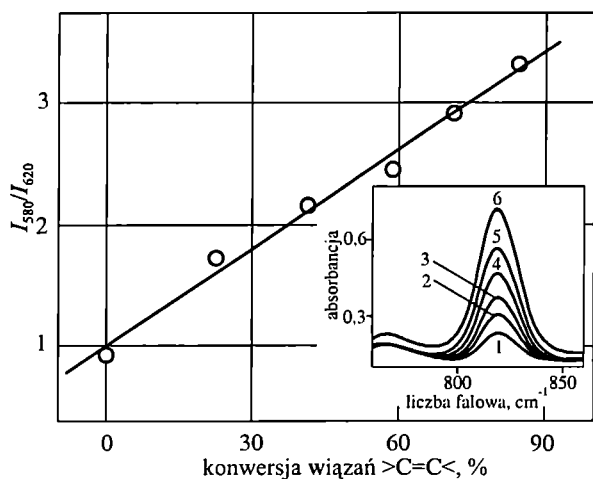
stilbazoliowe z powodzeniem stosowano w analizie procesu utwardzania żywic epoksydowych [53], a także do badań kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji monoakrylanów i multiakrylanów [54–56].

Zależności przedstawione na rysunku 10 i 11 wskazują na możliwość stosowania techniki sond spektroskopowych do badań kinetyki polimeryzacji. Mechanizm tłumaczący zachowanie się tych sond zakłada, że w stanie podstawowym ładunek dodatni zlokalizowany jest na atomie azotu pirydyny, zaś w stanie wzbudzonym przemieszcza się w kierunku grupy dimetyloaminowej i ostatecznie zlokalizowany jest na atomie azotu tej gru-



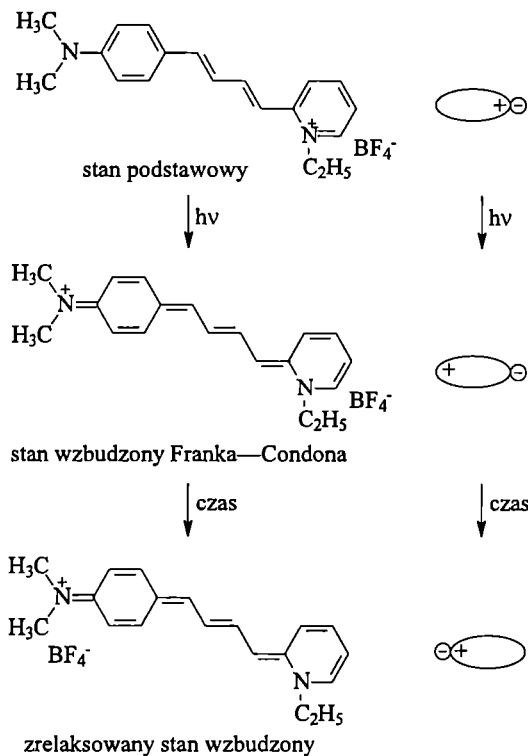
Rys. 10. Widmo fluorescencyjne sondy typu $D-\pi-A^+X^-$ (struktura przedstawiona na rysunku) w polimeryzacji mieszaniny TMPTA:MP (9:1) w przypadku różnych stopni polimeryzacji (stopień polimeryzacji wyznaczono metodą FT-IR; dane z pracy [56]): 1 — 0 %, 2 — 22,5 %, 3 — 41,3 %, 4 — 58,7 %, 5 — 71,2 %, 6 — 84,5 %

Fig. 10. Fluorescent spectrum of $D-\pi-A^+X^-$ type probe (structure shown in Figure) recorded during the polymerization of TMPTA:MP (9:1) mixture for different polymerization degree (degree of polymerization was established using FT-IR method; data from [56]): 1 — 0 %, 2 — 22.5 %, 3 — 41.3 %, 4 — 58.7 %, 5 — 71.2 %, 6 — 84.5 %



Rys. 11. Zmiana stosunku intensywności fluorescencji o długości fali 580 i 620 nm (I_{580}/I_{620}) od konwersji wiązań $>C=C<$ TMPTA w mieszaninie TMPTA:MP (9:1); sonda — typu $D-\pi-A^+X^-$. Wstawa: Zmiana absorbancji wiązań $>C=C<$ TMPTA (liczba falowa = 810 cm^{-1}); dane z pracy [56]. Numery krzywych patrz rys. 9

Fig. 11. Dependence of the ratio of fluorescence intensity at 580 and 620 nm (I_{580}/I_{620}) on conversion of $>C=C<$ TMPTA bonds in TMPTA-MP (9:1) mixture; probe — $D-\pi-A^+X^-$ type. Insert: absorbance changes of $>C=C<$ bonds of TMPTA (wave number 810 cm^{-1}); data from [56]. Curves numbers as in Fig. 9



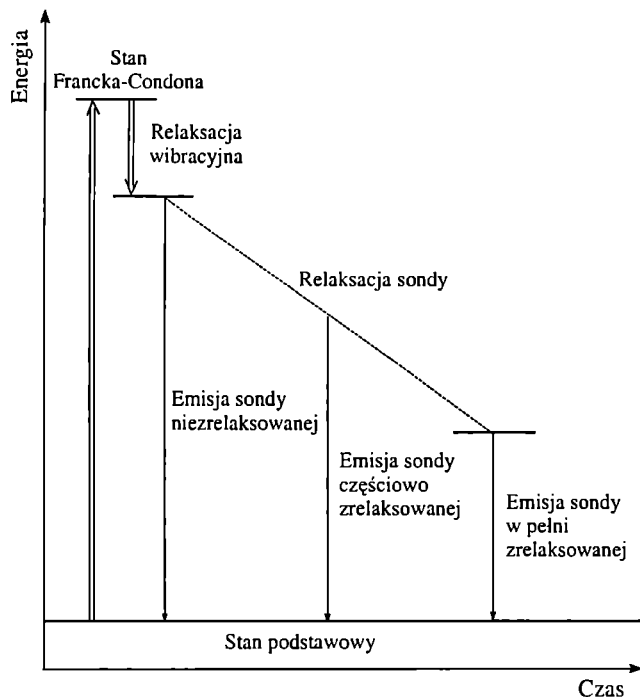
Schemat A. Mechanizm działania sondy typu soli organicznych [23]

Scheme A. Mechanism of organic salt type probe operation [23]

py (schemat A). Zakłada się również, że ładunek dodatni grupy dimetyloaminowej stabilizowany jest głównie przez przemieszczający się anion, zaś stabilizacja przez rozpuszczalnik odgrywa tutaj mniej znaczącą rolę [54].

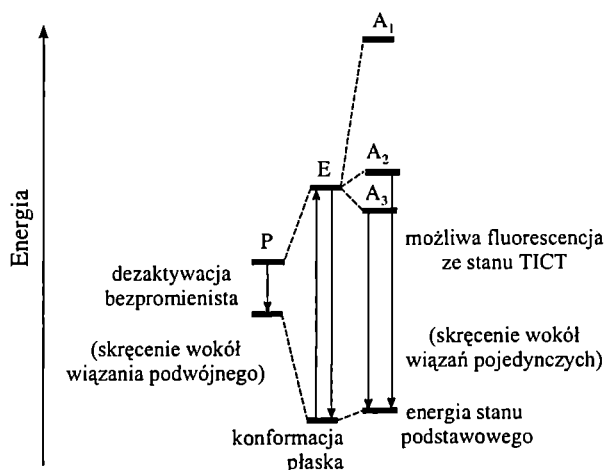
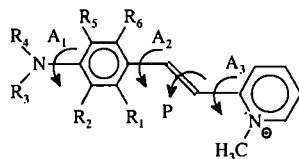
Brak występowania zjawiska solwatochromii tłumaczy się, z elektrostatycznego punktu widzenia tym, że stan podstawowy i w pełni zrelaksowany stan wzbudzony są w przybliżeniu równoważne, dlatego polarność rozpuszczalnika nie wpływa znacząco na długość fali emisji sondy. Kontrolowanie stopnia „usztynwienia” środowiska polega na tym, że ze wzrostem „usztynwienia” anion nie jest w stanie podążyć za kationem (który tworzy się w wyniku ICT), wtedy stan wzbudzony jest stabilizowany w mniejszym stopniu. Podobnie jak w przypadku sond ICT, wzbudzona cząsteczka sondy nie zdąży w ciągu istnienia (życia) stanu wzbudzonego ulec pełnej relaksacji, zatem emituje ze stanu częściowo zrelaksowanego (o wyższej energii), co powoduje przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal krótszych (rys. 12).

Drugi z mechanizmów wyjaśniających obserwowane właściwości fotofizyczne omawianych soli organicznych przebiega według modelu zakładającego możliwość wystąpienia fluorescencji z trzech różniących się geometrycznie stanów wzbudzonych. Zgodnie z tym modelem fluorescencja może pojawić się jednocześnie ze stanów oznaczonych jako E, A₂, i A₃ na rys. 13, przy czym wszystkie możliwe procesy rozpoczynają się z po-



Rys. 12. Przebieg emisji sondy z różniących się energetycznie stanów wzbudzonych w środowisku utrudniającym szybką relaksację („usztynwionym”)

Fig. 12. Course of emission of the probe from energetically different excited states in a medium hindering the fast relaxation (“stiffened”)



Rys. 13. Rozkład energii różnych konformacji cząsteczki sondy typu soli organicznych w stanie podstawowym i wzbudzonym [57]; oznaczenia patrz tekst

Fig. 13. Energy diagram for various conformations of molecule of organic salt type probe in the ground and excited states [57]; denotations — see text

czątkowo osiągniętego stanu wzbudzonego charakteryzującego się płaską konformacją (stan E) i są związane

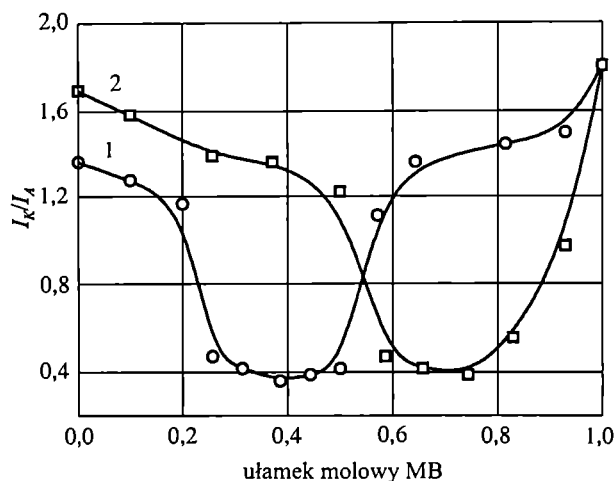
z rotacjami wokół poszczególnych wiązań w cząsteczce (stany A_1 , A_2 i A_3). W wyniku rotacji wokół wiązania podwójnego powstaje płaski izomer (P), który ze względu na małą różnicę energii pomiędzy stanem wzbudzonym i odpowiadającym mu stanem podstawowym nie wykazuje emisji [57].

Z obliczeń chemiczno-kwantowych i z badań przeprowadzonych w przypadku soli pirydyniowych wynika, że jedynie stany energetyczne powstałe w wyniku skrócenia cząsteczki w stanie wzbudzonym wokół wiązań pojedynczych, sąsiadujących z olefinowym wiązaniem podwójnym, mają energie zbliżone do energii stanu wzbudzonego o konformacji płaskiej. Stan osiągnięty na drodze skrócenia cząsteczki wokół wiązania podwójnego wykazuje małą energię, natomiast cząsteczka ze skróconym wiązaniem grupy dimetyloaminowej ma zbyt dużą energię, aby osiągnięta została na drodze aktywacji termicznej. W konsekwencji tego emisja jest możliwa tylko ze stanów wzbudzonych powstałych po skróceniu cząsteczki wokół wiązań pojedynczych, sąsiadujących z wiązaniem podwójnym. Z kolei emisja ze stanu powstałego w wyniku skrócenia wokół wiązania podwójnego nie zachodzi z powodu zbyt małej różnicy energetycznej pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym powstałego izomeru. W tym przypadku utrata energii przez cząsteczkę zachodzi z udziałem procesów nieemisyjnych.

Ze względu na zbliżone energie wszystkich trzech emitujących stanów wzbudzonych sole te charakteryzują się jednym, poszerzonym pasmem fluorescencji, przesuwającym się hipsokromowo, którego intensywność wzrasta w ciągu trwania polimeryzacji.

PRZEKAZYWANIE ENERGII POMIĘDZY FLUORYZUJĄCYMI CZĄSTECZKAMI

Innym podejściem do problematyki sond fluorescencyjnych jest wykorzystanie procesu przekazywania energii pomiędzy fluoryzującymi cząsteczkami. Metoda ta polega na znakowaniu makrocząsteczek dwoma równymi fluoroforami, z których jeden jest donorem, a drugi akceptorem energii w procesie jej bezpromienistego przekazywania [58, 59]. Proces ten może posłużyć do oceny odległości między łańcuchami w związkach wielocząsteczkowych. Przykładem takiego zastosowania fluorescencji są badania wzajemnego przenikania się fragmentów łańcuchów polimerowych, z których jeden znakuje się cząsteczkami antracenu (akceptor energii), a drugi cząsteczkami karbazolu (donor energii) [60]. Z podstaw fotochemii wiadomo, że bezpromieniste przenoszenie energii jest efektywne tylko wtedy, gdy spełnione zostają warunki określone równaniem Föстера oraz w przypadku układów polimerów stałych, gdy donor i akceptor znajdują się w odpowiedniej odległości od siebie (w tzw. sferze wygaszania) [61]. Spadek lub wzrost intensywności emisji cząsteczki donora energii w stosunku do intensywności emisji akceptora energii



Rys. 14. Zależność stosunku intensywności fluorescencji donora (karbazol)/akceptor (antracenu) energii (I_K/I_A) mieszaniny (50:50) homopolimeru znakowanego antracenu z kopolimerem metakrylan metylu/metakrylan butylu (MM/MB) znakowanym karbazolem od ułamka molowego MB; homopolimer: 1 — poli(metakrylan etylu) (PME), 2 — poli(metakrylan propylu) (PMP). Dane według [60]

Fig. 14. Dependence of fluorescence intensity ratio of energy donor (carbazole) and energy acceptor (anthracene) (I_K/I_A) for the mixture (50:50) of anthracene labelled homopolymer with carbazole labelled copolymer of methyl methacrylate/butyl methacrylate (MM/MB), on MB molar fraction: 1 — poly(ethyl methacrylate) (PME), 2 — poly(propyl methacrylate) (PMP). Data according to [60]

świadczy o zwiększaniu lub zmniejszaniu wzajemnych odległości pomiędzy donorem i akceptorem energii, a zatem o zwiększaniu lub zmniejszaniu się wzajemnych odległości pomiędzy fragmentami łańcuchów, do których przyłączone zostały cząsteczki donora i akceptora energii.

Wyniki badań fluorescencyjnych przedstawione na rys. 14 wskazują, że minimum stosunku I_K/I_A występuje dla ułamka molowego metakrylanu butylu w kopolimerze metakrylan metylu/metakrylan butylu (MM/MB) równego ok. 0,4 w przypadku mieszaniny z PME (krzywa 1) i 0,7 w odniesieniu do mieszaniny z PMP (krzywa 2). Minimum to wskazuje na to, że dla tych udziałów MM w MM/MB uzyskuje się najlepszą mieszalność badanych polimetakrylanów z kopolimerem. Minima te występują dokładnie dla tych udziałów, w odniesieniu do których przewidywana jest maksymalna mieszalność na podstawie analizy gęstości energii kohezji [60].

Przedstawione powyżej podejście zastosowania fluorescencji stacjonarnej znalazło zastosowanie w wielu badaniach związanych z problematyką mieszalności polimerów, kompleksowania polimerów poprzez tworzenie wiązań wodorowych bądź problematyki tworzenia błonek polimerowych z lateksu [62—66].

Wiele istotnych informacji o właściwościach układów polimerowych uzyskuje się również wykorzystując

tw. fluorescencję czasowo-rozdzielczą, co ze względu na obszerność zagadnienia może stanowić odrębną publikację.

LITERATURA

- [1] Nishijama Y., Mito Y.: *Rep. Progr. Polym. Phys. JPN* 1967, **10**, 139. [2] Nishijama Y.: *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. Ed.* 1970, **31**, 353. [3] Nishijama Y.: „Fluorescence Methods for Studying Molecular Motion” w „The Solid State of Polymer” (red. Geil. P. H., Bear E., Wada Y.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1974. [4] Loutfy R. O.: *Macromolecules* 1981, **14**, 270. [5] Loutfy R. O.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Ed.* 1982, **20**, 825. [6] Loutfy R. O.: *Pure Appl. Chem.* 1986, **58**, 1239. [7] Cho D., Mattice W. L., Porter L. J., Hemingway R. W.: *Polymer* 1989, **30**, 1955. [8] Kamat P. V.: *Anal. Chem.* 1987, **59**, 1636. [9] Kamat P. V., Gupta S. K.: *Polymer* 1988, **29**, 1329. [10] Van Ramesdonk H. J., Vos M., Verhoeven J. W., Mohlman G. R., Tissink N. A., Meesen A. W.: *Polymer* 1990, **23**, 689. [11] Wang F. W., Lowry R. E., Grant W. H.: *Polymer* 1984, **25**, 690. [12] Wang F. W., Lowry R. E., Fanconi B. M.: *Polymer* 1986, **27**, 1529. [13] Valdes-Aguilera O., Pathak C. P., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1990, **23**, 689. [14] Li X.-B., Winnik M. A., Guillet J. E.: *Macromolecules* 1983, **16**, 992. [15] Redpath A. E. C., Winnik M. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1982, **104**, 5604. [16] Winnik M. A., Redpath A. E. C., Svirskaya P., Mar A.: *Polymer* 1983, **24**, 473. [17] Winnik M. A., Li X.-B., Guillet J. E.: *Macromolecules* 1984, **17**, 699. [18] Svirskaya P., Danhelka J., Redpath A. E. C., Winnik A.: *Polymer* 1983, **24**, 319. [19] Lippert E.: *Z. Naturforsch.* 1995, **10a**, 541. [20] Lippert E.: *Z. Electrochem.* 1967, **61**, 692. [21] Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M.: *Bull. Chem. Soc. JPN.* 1957, **29**, 962. [22] Bilot L., Kawski A.: *Z. Naturforsch.* 1962, **17a**, 621. [23] Kawski A.: *Acta Phys. Pol.* 1966, **29**, 507. [24] Abdel-Mottabed M. S. A., Louthfy R. O., Lapouyade R.: *J. Photochem. Photobiol.* 1989, **48**, 87. [25] Hermant R. M.: „Highly Fluorescent Donor-Acceptor Systems; Fundamentals and Applications”, praca doktorska, Uniwersytet Amsterdamski, Amsterdam 1990. [26] van Ramesdonk H. J., Vos M., Verhoeven J. W., Möhlmann G. R., Tissink N. A., Meesen A. W.: *Polymer* 1987, **28**, 951. [27] Pączkowski J., Neckers D. C.: *J. Photochem. Photobiol. A.* 1991, **62**, 173. [28] Safarzadeh-Amiri A., Thomson M., Krull U.: *J. Photochem. Photobiol.* 1989, **48**, 87. [29] Pączkowski J.: *Polimery* 1989, **34**, 499. [30] Pączkowski J.: *Macromolecules* 1991, **24**, 2172. [31] Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R.: *Chem. Phys. Lett.* 1973, **19**, 315. [32] Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D. J., Bauman W.: *Nouv. J. Chimie* 1979, **3**, 443. [33] Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Rettig W.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 3899. [34] Pączkowski J., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1991, **24**, 3013. [35] Rettig W.: *J. Lumin.* 1980, **26**, 21. [36] Rettig W.: *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 1970. [37] Wermuth G., Rettig W., Lippert E.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981, **85**, 164. [38]

Hayashi R., Tazuke S., Frank C.: *Macromolecules* 1987, **20**, 123. [39] Tazuke S., Kun Guo R., Hayashi R.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1046. [40] Tazuke S., Kun Guo R., Hayashi R.: *Macromolecules* 1989, **22**, 729.

[41] Bajorek A., Pączkowski J.: *Macromolecules* 1998, **31**, 86. [42] Bajorek A., Pączkowski J.: *Polimery* 2000, **45**, 792. [43] Bajorek A., Pączkowski J.: *Polimery* 2001, **46**, 29. [44] Shin D. M., Whitten D. G. J.: *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 2944. [45] Jager W. F., Sarker A. M., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1999, **32**, 8791. [46] Hermant R. M., Bakker N. A. C., Scherer T., Krijnen B., Verhoeven J. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1990, **112**, 1214. [47] Jenneskens L. W., Verhey H. J., van Ramesdonk H. J., Verhoeven J. W.: *Macromolecules* 1992, **25**, 6365. [48] Scheaken T. C., Warman J. M.: *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 6145. [49] Warman J. M., Abellon R. D., Verhey H. J., Verhoeven J. W., Hofstraat J. W.: *J. Phys. Chem.* 1997, **101**, 4913. [50] Frahn M. S., Abellon R. D., Jager W. F., Luthjens L. H., Warman J. M.: *Nuclear Instrum. Meth. B.* 2001, **185**, 241.

[51] Bajorek A., Ciepluch M., Pączkowski J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 2002, **40**, 3481. [52] Pączkowski J., Neckers D. C.: *Chemtrack. Macromol. Chem.*

1992, nr 3, 75. [53] Strehmel B., Younes V., Strehmel V., Wartewig S.: *Prog. Coll. Polym. Sci.* 1992, **90**, 1. [54] Jager W. F., Kudasheva D., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7351. [55] Jager W. F., Volkers A. A., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8153. [56] Wróblewski S., Trzebiatowska K., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Gawinecki R., Pączkowski J.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 1909. [57] Strehmel B., Seifert H., Rettig W.: *J. Phys. Chem.* 1997, **101**, 2232. [58] Morawetz H.: *J. Fluorescence* 1989, **43**, 59. [59] Morawetz H.: *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* 1999, **37**, 1725. [60] Amrani F., Hung J. M., Morawetz H.: *Macromolecules* 1980, **13**, 649.

[61] Praca zbiorowa: „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie” (red. J. Pączkowski), Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003. [62] Mikes F., Morawetz H., Dennis K. S.: *Macromolecules* 1980, **13**, 969. [63] Mikes F., Morawetz H., Dennis K. S.: *Macromolecules* 1984, **17**, 60. [64] Chen Ch.-T., Morawetz H.: *Macromolecules* 1989, **22**, 159. [65] Wang Y., Morawetz H.: *Macromolecules* 1989, **22**, 164. [66] Zhao Ch.-L., Wang Y., Hruska Z., Winnik M. A.: *Macromolecules* 1990, **23**, 4082.