

AGNIESZKA BAJOREK<sup>\*)</sup>, JANINA KABATC, JERZY PĄCZKOWSKI

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

<sup>\*)</sup> e-mail: agab@chem.atr.bydgoszcz.pl

## Barwniki styrylochinoliniowe jako sondy spektroskopowe w procesie polimeryzacji rodnikowej

**Streszczenie** — Omówiono wyniki badań dotyczących 8 związków z grupy soli organicznych typu  $D-\pi-A^+X^-$  składających się z organicznego kationu alkilochinoliniowego (akceptor elektronów  $A^+$ ) połączonego przez system elektronów  $\pi$  z grupą  $N,N$ -dialkiloanilinową (donor elektronów D) oraz nieorganicznego anionu jodkowego ( $X^-$ ). Oceniono wpływ polarności środowiska na właściwości spektroskopowe takich soli użytych jako sondy fluorescencyjne. Zarejestrowano widma absorpcji i fluorescencji w rozpuszczalnikach różniących się polarnością: tetrahydrofuranie (THF) i dimetyloformamidzie (DMF). Zbadano zmiany następujące w widmach fluorescencyjnych tych związków w toku termicznie inicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu, określając w ten sposób ich przydatność do monitorowania przebiegu procesu polimeryzacji w charakterze sond fluorescencyjnych. W celach porównawczych wprowadzono przy tym względny parametr nazwany czułością sondy.

**Słowa kluczowe:** sondy fluorescencyjne, barwniki styrylochinoliniowe, polimeryzacja rodnikowa, czułość względna.

### APPLICATION OF STYRYLQUINOLINIUM DYES AS SPECTROSCOPIC PROBES IN RADICAL POLYMERIZATION PROCESS

**Summary** — The results of investigations concerning the organic salts compounds of  $D-\pi-A^+X^-$  type consisting of organic alkylquinolinium cation (electron acceptor  $A^+$ ), bonded *via*  $\pi$  electrons system with  $N,N$ -dialkylaniline group (electron donor D), and inorganic iodide anion ( $X^-$ ) (Table 1) were discussed. The effect of environment polarity on the spectroscopic properties of such salts used as fluorescent probes was evaluated. Absorption (Fig. 1) and fluorescence spectra (Fig. 2—4) in the solvents differing in polarity: tetrahydrofuran (THF) and dimethylformamide (DMF) were recorded. The changes in the fluorescent spectra of the compounds tested during thermally initiated methyl methacrylate polymerization (Fig. 5—7) were investigated. This way their usability for polymerization process monitoring, as fluorescent probes, has been determined. Comparatively, a relative parameter called probe sensitivity (Table 2) was introduced.

**Key words:** fluorescent probes, styrylquinolinium dyes, radical polymerization, relative sensitivity.

Polimery występują w naszym życiu zarówno w postaci powszechnie wykorzystywanego materiału, z którego wytwarza się przedmioty codziennego użytku, jak i w bardzo wyspecjalizowanych, nowoczesnych dziedzinach. Dlatego też istotne stało się zrozumienie charakteru procesów zachodzących w toku otrzymywania oraz przetwórstwa tej grupy produktów. Interesujące jest w związku z tym poznanie kinetyki i mechanizmów ich syntezy a także towarzyszących tej reakcji efektów cieplnych i fotochemicznych oraz zjawisk takich jak transport małych cząsteczek (wody, rozpuszczalników lub związków chemicznych stosowanych jako dodatki) bądź procesy żelowania.

Spośród służących do takich celów metod badawczych spektroskopia fluorescencyjna stanowi obecnie bardzo ważne narzędzie wykorzystywane do monitorowania zmian przebiegających w polimerach na poziomie mikroskopowym. Podstawowe zalety tej techniki

w porównaniu z metodami konwencjonalnymi to duża czułość i selektywność, krótki czas odpowiedzi (ok.  $10^{-9}$  s), brak konieczności pobierania próbek, nieniszczący charakter pomiaru oraz możliwość ciągłego śledzenia zmian w czasie [1]. Wadą jest jednak ograniczone zastosowanie wynikające z faktu, że wiele materiałów — w tym także polimerów — nie wykazuje fluorescencji lub fluoryzuje bardzo słabo. W takim przypadku jest zatem konieczne wprowadzenie do badanych materiałów specjalnych dodatków, których widma emisyjne odzwierciedlają zachodzące w ich mikrootoczeniu zmiany właściwości takich jak lepkość, polarność, potencjał elektryczny lub pH. Związki używane do tego celu zostały nazwane sondami fluorescencyjnymi i znalazły szerokie zastosowanie w badaniach z zakresu fizyki, chemii, biologii i dziedzin pokrewnych [2].

Wiele procesów przebiegających z udziałem polimerów powoduje zmiany lepkości albo polarności lokalne-

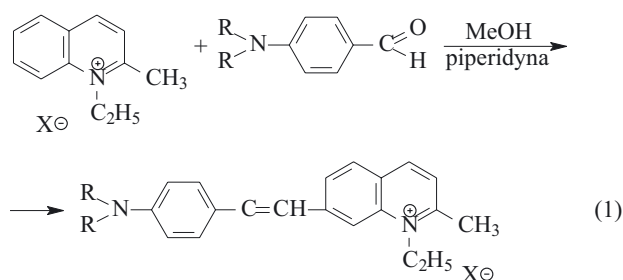
go otoczenia użytej cząsteczki-sondy, co wywiera wpływ na wydajność kwantową [3—8], położenie maksimum [9] oraz polaryzację fluorescencji [10, 11], wydajność wewnątrzcząsteczkowego [12, 13] oraz międzycząsteczkowego [14] tworzenia ekscymeru, a także na zmiany stosunku intensywności fluorescencji dwu emitujących stanów singletowych cząsteczki [TICT (*Twisted Intramolecular Charge Transfer probes*) [15—19]. Obszerne informacje dotyczące sond fluorescencyjnych można znaleźć w specjalistycznej monografii poświęconej tej problematyce [20].

Reakcje polimeryzacji to procesy skomplikowane, w których monomer lub mieszanina monomerów ulega przekształceniu w długi łańcuch polimeru na drodze różnych mechanizmów. Towarzyszy temu z reguły zmiana lepkości, czyli zjawisko, na które są czułe sondy spektroskopowe.

W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badań dotyczących wybranych związków z grupy barwnych soli organicznych. Przedmiotem naszych prac były barwniki styrylochinoliniowe [21], stanowiące sondy typu D- $\pi$ -A<sup>+</sup>X<sup>-</sup> [16]. Składają się one z organicznego kationu N-alkilochinoliniowego — akceptora elektronów — połączonego poprzez system elektronów  $\pi$  z grupą N,N-dialkiloanilinową będącą donorem elektronów oraz z nieorganicznego anionu X<sup>-</sup> (w naszym przypadku jonu jodkowego). Oceniono wpływ polarności środowiska na właściwości spektroskopowe tych związków i możliwości ich wykorzystania do monitorowania procesu polimeryzacji. Jako reakcja modelowa, w toku której następuje przekształcenie ciekłego monomeru w sztywny szklisty materiał, posłużyła inicjowana termicznie rodnikowa polimeryzacja w masie metakrylanu.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wszystkie badane przez nas związki syntetyzowano wg następującego równania:



a ich budowa została potwierdzona metodami spektroskopii <sup>1</sup>H-NMR i UV-VIS [22].

Do badań spektroskopowych użyto rozpuszczalników (tetrahydrofuranu — THF i dimetyloformamidu — DMF) firmy Aldrich. Elektronowe widma absorpcji badanych związków zarejestrowano spektrofotometrem UV-VIS „MultiSpec-1501 SHIMADZU”. Pomiar i rejestrację widm fluorescencji sond przeprowadzono przy użyciu spektrofluorymetru „F-4500” firmy Hitachi.

Do badań kinetyki polimeryzacji przygotowywano roztwory inicjatora (azobisizobutyronitrylu) w metakrylanie metylu o stężeniu 1 % mas. W tak otrzymanym roztworze rozpuszczano wybraną sondę w takiej ilości, aby wartość absorpcji przy długości fali wzbudzenia jej fluorescencji wynosiła 0,3 j.u.

Przygotowaną mieszaninę rozlewano do 12 próbek ze szkła pyreksowego średnicy 12 mm i po zabezpieczeniu korkami umieszczano w termostacie wodnym w temp. 55 °C (próbki nie były odtleniane). Próbkę porównawczą umiejscowiano w lodzie, pozostałe, w celu przerwania polimeryzacji, przenoszono w odstępach co 15—20 minut do pojemnika z lodem. Po zakończeniu procesu i ustabilizowaniu temperatury każdej próbki (20 °C) rejestrowano widma fluorescencji.

#### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

##### Widma absorpcyjne UV

Badane przez nas związki (tabela 1) różnią się rodzajem grupy N-alkiloaminowej, która w zależności od budowy — powoduje ograniczenie lub nawet eliminację swobodnej rotacji elektronodonorowego fragmentu cząsteczki.

Jak już wspomniano, oceniane układy mają strukturę typu D- $\pi$ -A<sup>+</sup>X<sup>-</sup> i przypominają typowe sondy z przeniesieniem ładunku typu D- $\pi$ -A. Ta specyficzna asymetryczna budowa określa charakter ich elektronowych widm absorpcyjnych, w których obserwujemy dwa pasma (rys. 1). Pierwsze z nich, długofalowe, mieści się w zakresie 532—580 nm (THF) lub 522—574 nm (DMF) i odpowiada wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku (S<sub>0</sub> → CT) z wolnej pary elektronowej atomu azotu na dodatni atom azotu w pierścieniu chinolinowym. Drugie, mniej intensywne pasmo krótkofalowe, jest zlokalizowane w przedziale 296—342 nm i wiąże się z przejściem typu  $\pi$ - $\pi^*$ .

Porównując widma absorpcyjne badanych związków we wspomnianych rozpuszczalnikach można zauważyć wzrost intensywności pasma długofalowego (pasma CT) z jednoczesnym zmniejszeniem się intensywności pasma krótkofalowego oraz tylko nieznaczny efekt hypsochromowy położenia pasma CT spowodowany większą polarnością rozpuszczalnika (por. krzywą 2 w DMF z krzywą 1 w THF).

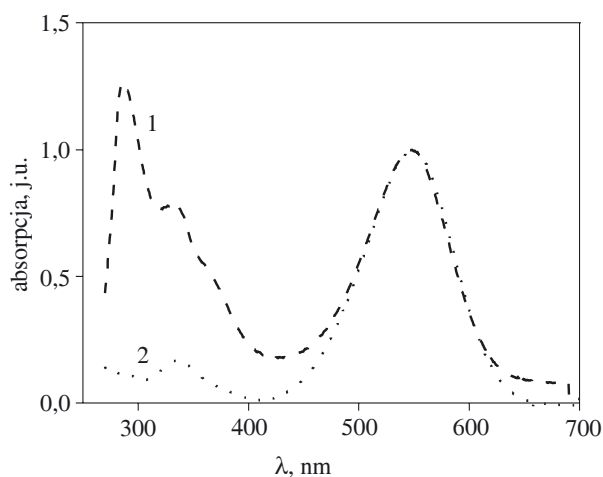
Analiza zarejestrowanych elektronowych widm absorpcyjnych i właściwości spektroskopowych badanych barwników zebranych w tabeli 1 pozwala na stwierdzenie, że położenie i intensywność pasma CT zależy od struktury barwnika oraz polarności użytego rozpuszczalnika.

##### Widma fluorescencji

Podobne wyniki przedstawione przez nas w [23] dotyczyły grupy barwników styrylopirydyniowych różniących się od związków użytych w niniejszej pracy je-

**Tabela 1.** Budowa oraz wybrane właściwości spektroskopowe i fotochemiczne badanych sond spektroskopowych  
**Table 1.** Structures and selected spectroscopic and photochemical properties of spectroscopic probes tested

Symbol	Budowa	Rozpuszczalnik	Absorpcja $\lambda_{ab}$ , nm	Fluorescencja $\lambda_{fl}$ , nm	Przesunięcie Stokesa, $\text{cm}^{-1}$	Molowy wsp. absorpcji $\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$
H-1		THF	296 538	616	2365	20 964
		DMF	325 526	652	3673	53 503
H-2		THF	297 532	616	2153	36 628
		DMF	334 522	658	3411	89 020
H-3		THF	298 548	630	2391	33 912
		DMF	332 538	650	3202	10 800
H-7		THF	297 546	619	2176	8217
		DMF	333 538	658	3385	130 270
H-8		THF	296 548	630	2934	29 718
		DMF	322 538	664	4092	65 571
H-9		THF	296 560	644	2319	30 326
		DMF	332 548	667	3272	118 060
H-10		THF	296 559	638	2231	12 293
		DMF	336 547	662	3166	60 803
H-11		THF	298 580	652	1899	14 283
		DMF	342 574	683	2786	137 571

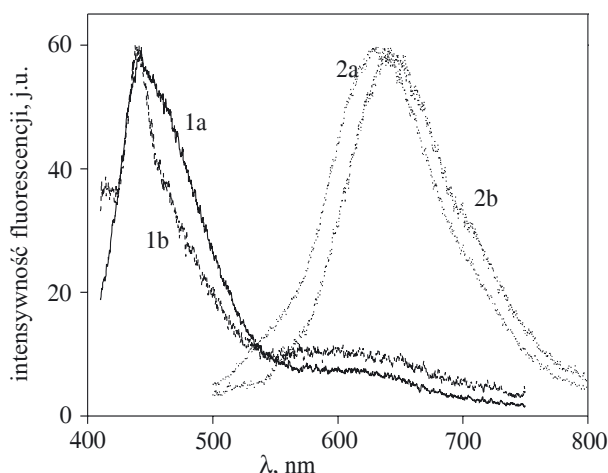


*Rys. 1. Znormalizowane widma absorpcji związku H-10 (por. tabela 1) w rozpuszczalnikach o różnej polarności: 1 — THF, 2 — DMF. Pojęcie „znormalizowane widma” zastosowane w rys. 1—5 dotyczy widm sprowadzonych do takiej samej wartości intensywności*

*Fig. 1. Normalized absorption spectra of H-10 compound (see Table 1) in the solvents differing in polarity: 1 — in THF, 2 — in DMF. In this and the next figures the term „normalized spectra” concerns the spectra reduced to the same value of intensity*

dynie obecnością grupy pirydiniowej w miejscu grupy chinoliniowej. W solach styrylochinoliniowych podstawniki elektrodonorowy i elektroakceptorowy występują także na przeciwległych końcach układu sprzężonego, można więc było się spodziewać (opierając się na opisanych w [23] właściwościach zbliżonych pod względem budowy związków styrylopirydyniowych), że również ich cechą charakterystyczną powinna być słaba fluorescencja.

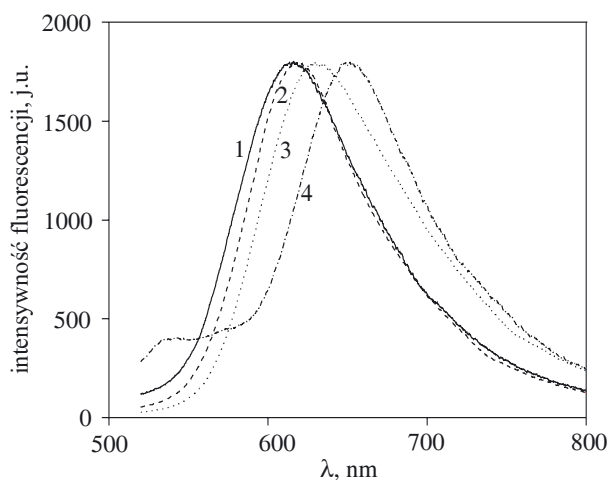
Podobnie jak w przypadku widm absorpcyjnych, w widmach fluorescencyjnych badana obecnie seria barwników wykazuje istnienie dwu pasm. Wzbudzenie fluorescencji w zakresie długości fal charakterystycznych dla przejścia CT daje emisję długofalową o przesunięciu Stockesa 2000—4000  $\text{cm}^{-1}$  (por. tabela 1). Wartość ta świadczy o emisji ze stanu CT. Natomiast wzbudzenie przy długości fali charakteryzującej w barwniku przejście  $\pi \rightarrow \pi^*$  daje inne niż spodziewane pasmo fluorescencyjne z maksymalnym przesunięciem w kierunku fal długich o ok. 2000—3000  $\text{cm}^{-1}$ . Dowodzi to emisji ze stanu, w którym zachodzi skręcenie grupy chinoliniowej wokół wiązania pojedynczego. Zgodnie ze schematem energetycznym wg Jagera [21] jest to konformer o najniższym poziomie energii stanu wzbudzonego.



Rys. 2. Znormalizowane widma fluorescencji (temperatura pokojowa) związku H-2 odpowiadające różnym długościom fali wzbudzenia oraz polarnościami rozpuszczalnika: 1 — wzbudzenie 390 nm, 2 — wzbudzenie 480 nm; a — THF, b — DMF

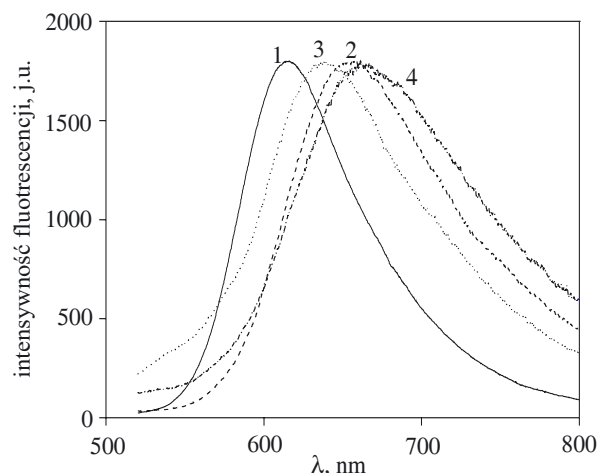
Fig. 2. Normalized fluorescence spectra of H-2 compound (at room temperature) corresponding to various excitation wavelengths and solvent polarity: 1 — excitation 390 nm, 2 — excitation 480 nm, a — THF, b — DMF

Z punktu widzenia zastosowania badanych związków w charakterze sond fluorescencyjnych ważne jest jednak poszerzone zazwyczaj pasmo fluorescencji ze stanu CT. W przypadku bowiem tych związków fluorescencja może pochodzić z trzech różniących się geometrycznie stanów wzbudzonych o zbliżonych energiach [24] (rys. 2). Położenie maksimum fluorescencji ze stanu CT zależy od budowy sondy i występuje w zakresie 615—652 nm w roztworze THF (krzywa 2a) i 650—682 nm w roztworze DMF (krzywa 2b). Widma fluores-



Rys. 3. Znormalizowane widma fluorescencji (temperatura pokojowa,  $\lambda_{wzb.} = 480$  nm) wybranych sond w THF: 1 — H-1; 2 — H-2; 3 — H-8; 4 — H-11

Fig. 3. Normalized fluorescence spectra (at room temperature, excitation  $\lambda_{wzb.} = 480$  nm) of selected probes in THF: 1 — H-1, 2 — H-2, 3 — H-8 and 4 — H-11



Rys. 4. Wpływ polarności rozpuszczalnika na znormalizowane widma fluorescencji (temperatura pokojowa) wybranych sond: 1 — H-2 w THF; 2 — H-2 w DMF; 3 — H-10 w THF; 4 — H-10 w DMF

Fig. 4. Effect of the solvent polarity on normalized fluorescence spectra (at room temperature) of selected probes: 1 — H-2 in THF, 2 — H-2 in DMF, 3 — H-10 in THF, 4 — H-10 in DMF

cencji w THF wybranych barwników różniących się rodzajem podstawnika przedstawia rys. 3.

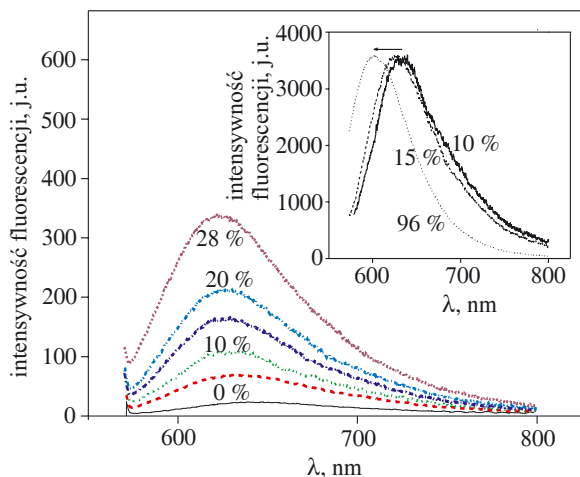
Stwierdziliśmy przy tym, że rodzaj rozpuszczalnika wpływa na położenie pasma fluorescencji omawianych sond w znacznie mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku poprzednio badanych przez nas związków (rys. 4). Ten brak wyraźnej solwatochromii można wyjaśnić faktem, że w ujęciu elektrostatycznym stan podstawowy i w pełni zrelaksowany stan wzbudzony są w przybliżeniu równoważne, w związku z czym polarność rozpuszczalnika nie wpływa w istotny sposób na długość fali emisji sondy [22]. Analiza porównawcza elektronowych widm absorpcyjnych i emisyjnych typu CT wykazuje, że widma fluorescencji nie są lustrzanym odbiciem widm absorpcji. Duże przesunięcie Stockesa (ok.  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) w polarnym rozpuszczalniku może świadczyć o tym, że fluorescencja pochodzi ze stanu wzbudzonego, charakteryzującego się znaczną wewnątrzcząsteczkową separacją ładunku elektronowego, a więc większym — w stanie wzbudzonym — momentem dipolowym.

### Monitorowanie procesu polimeryzacji

Podstawowym celem podjętych przez nas badań było ustalenie przydatności soli styrylochinoliniowych do monitorowania procesu polimeryzacji. Cel ten zrealizowaliśmy rejestrując zmiany widm fluorescencji sond w toku termicznie inicjowanej polimeryzacji metakrylanu metylu (MMA). Wszystkie badane barwniki są dobrze rozpuszczalne zarówno w monomerze, jak i w polimerze. W trakcie przebiegu procesu nie obserwowano agregacji cząsteczek-sond ani ich wytrącania. W miarę postępu polimeryzacji MMA następował wzrost inten-

sywności fluorescencji sond, połączony z przesuwaniem się maksimum emisji w kierunku fal krótszych (rys. 5).

Jak widać, w odniesieniu do niskich stopni przereagowania ( $\leq 30\%$ ) monomeru nie następuje wyraźne zwiększenie intensywności fluorescencji sondy. Duży natomiast wzrost, z jednoczesnym zaznaczonym przesunięciem pasma w kierunku fal krótszych, obserwuje się w obszarze przechodzenia polimeru w sztywny żel (konwersja  $>80\%$ ). Zachodzące na tym etapie gwałtowne

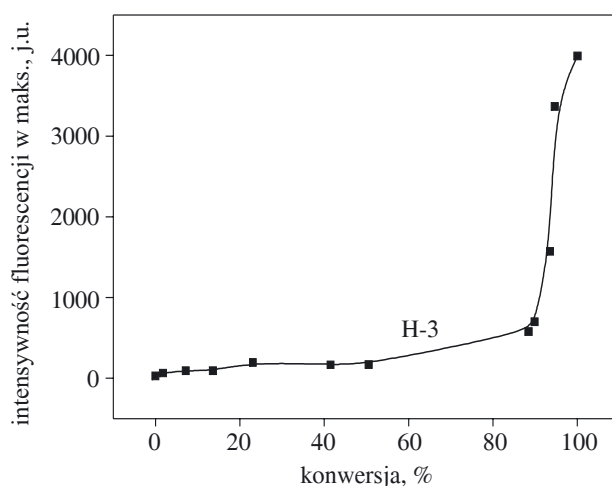


Rys. 5. Zmiany w widmie fluorescencji związku H-10 zarejestrowane w trakcie polimeryzacji metakrylanu metylu w warunkach niskich stopni konwersji (podanych na krzywych). Wkładka (widmo znormalizowane) ilustruje przesunięcie hipsochromowe w przypadku konwersji wynoszącej 96%

Fig. 5. Changes in fluorescent spectrum of H-10 compound recorded during the process of methyl methacrylate polymerization at low conversion degrees (given at the curves). An insert (normalized spectra) illustrates the hypsochromic shift for the conversion equal 96%

nie zmiany są spowodowane autoakceleracją procesu polimeryzacji pod koniec reakcji, kiedy to stopień przemiany monomeru jest wysoki. Przyspieszenie reakcji powoduje duży wzrost ciężaru cząsteczkowego polimeru i jego lepkości, co prowadzi do znacznego usztywnienia tego otoczenia cząsteczki sondy; spowodowanego zmniejszeniem ruchliwości makrocząstek i ich giętkich fragmentów. W wyniku tego reorganizacja środowiska sondy niezbędna do stabilizacji stanu wzbudzonego nie zachodzi w pełni w czasie trwania tego stanu. Emisja cząsteczki sondy odbywa się więc ze stanu tylko częściowo zrelaksowanego, o większej energii, co prowadzi do hipsochromowego przesunięcia maksimum fluorescencji.

Usztywnienie otoczenia wzbudzonej cząsteczki sondy ogranicza również możliwość rotacji jej poszczególnych fragmentów; zmniejsza to udział utraty energii na drodze bezpromienistej na korzyść fluorescencji, efektem czego jest wspomniany już wzrost intensywności

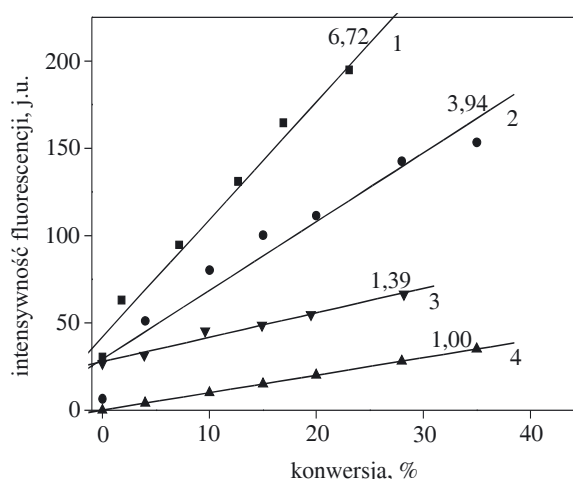


Rys. 6. Zależność intensywności fluorescencji sondy H-3 w punkcie maksimum fluorescencji od stopnia konwersji metakrylanu metylu

Fig. 6. Dependence of fluorescence intensity of H-3 probe at fluorescence maximum on degree of methyl methacrylate conversion

emisji. Rysunek 6 przedstawia zmianę intensywności fluorescencji w odniesieniu do wybranej długości fali podczas termicznie inicjowanej polimeryzacji MMA [23, 25] z charakterystycznym skokiem w obszarze przechodzenia ciekłego polimeru w sztywny żel.

Zmiana fluorescencji w trakcie trwania polimeryzacji zależy od wielu czynników. Jednym z nich jest budowa chemiczna związku stanowiącego sondę; zatem aby porównać wszystkie różnorodne chemicznie badane sub-



Rys. 7. Zależność intensywności fluorescencji (w odniesieniu do długości fali odpowiadającej maksimum fluorescencji każdej użytej sondy o różnej budowie chemicznej), służąca do obliczenia współczynnika czułości sondy (liczby na prostych)

Fig. 7. Dependence of fluorescence intensity (related to the wavelength corresponding with fluorescence maximum for each probe) of the probes of various chemical structures, useful for calculation of the probe sensitivity factor (numbers on the lines): 1 — H-3, 2 — H-7, 3 — H-9, 4 — H-8

stancje wprowadziliśmy względny parametr nazwany „czułością sondy”, będący współczynnikiem kierunkowym prostej opisującej zależność intensywności emisji sondy od stopnia przereagowania MMA w obszarze małych (<30 %) stopni konwersji (rys. 7). W tym przedziale konwersji istotny wpływ na czułość wywiera jeszcze polarność środowiska. Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że względne wartości czułości sond zmieniają się od 1 (H-8) do 7,66 (H-2). Tak więc zwiększenie wymiaru podstawionej grupy aminowej (por. tabela 1) powoduje zmniejszenie czułości sondy w warunkach małych stopni konwersji (0—30 %). Jednocześnie stosunek intensywności emisji w polimerze (stopień przemiany 100 %) i monomerze — czyli stosunek  $I_{100\%}/I_0\%$  — wzrasta wraz ze zwiększaniem wymiaru fragmentu elektronodonorowego w cząsteczce, co może świadczyć o tym, że wpływ na stabilizację stanu wzbudzonego w coraz większym stopniu wywiera uzależnione od lepkości środowiska przemieszczanie się anionu a nie polarność tego środowiska.

**T a b e l a 2.** Wyznaczone wartości czułości sond oraz stosunek intensywności emisji w polimerze ( $I_{100\%}$ ) i monomerze ( $I_0\%$ ) badanych związków

**T a b l e 2.** Probes' sensitivity values determined and ratios of emissions intensities in polymer ( $I_{100\%}$ ) and monomer ( $I_0\%$ ) for the compounds investigated

Symbol	H-1	H-2	H-3	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11
Czułość, j.u.	7,30	7,66	6,72	3,94	1,00	1,39	1,18	1,01
$I_{100\%}/I_0\%$	28,5	36,8	51,5	65,7	75,6	187,6	257,8	291,1

## WNIOSKI

Zbadane przez nas sole styrylochinoliniowe wykazują właściwości słabo solwatochromowe. Zmiana polarności rozpuszczalnika nie wpływa więc w istotny sposób na położenie maksimum w widmach ich absorpcji i fluorescencji. Natomiast na położenie pasma CT i położenie maksimum fluorescencji z tego stanu wpływa chemiczna budowa cząsteczki sondy.

Wyznaczone przesunięcie Stockesa zwiększa się ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, co wskazuje na występowanie procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu, a wynosząca ok.  $3000\text{ cm}^{-1}$  wartość tego przesunięcia może świadczyć o tym, że stanem emitującym jest stan CT.

Ustalono, że sole styrylochinoliniowe mogą być wykorzystywane jako sondy do monitorowania przebiegu procesu polimeryzacji rodnikowej. W miarę postępu takiej polimeryzacji metakrylanu metylu zauważono wyraźny wzrost intensywności fluorescencji badanych związków połączony z przesuwaniem się maksimum emisji w kierunku fal krótszych. Czulość omawianych sond zależy od wymiaru fragmentu elektrodonorowego.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2005—2007 jako projekt badawczy PB 3 T09B 101 28.

## LITERATURA

- Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C.: *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 4314.
- Hangland R. P.: „Molecular Probes. Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals” Molecular Probes. Inc. Eugene, OR 1989.
- Loutfy R. O.: *Macromolecules* 1981, **14**, 270.
- Loutfy R. O.: *J. Polym. Sc. Phys. Ed.* 1982, **20**, 825.
- Loutfy R. O.: *Pure Appl. Chem.* 1986, **58**, 1239.
- Cho D., Mattice W. L., Porter L., Hemingway R. W.: *Polymer* 1989, **30**, 1955.
- Kamat P. V.: *Anal. Chem.* 1987, **59**, 1636.
- Kamat P. V., Gupta S. K.: *Polymer* 1988, **29**, 1329.
- Van Ramesdonk H. J., Vos M., Verhoeven J. V., Mohlman G. R., Tissink N. A., Meesen A. W.: *Polymer* 1990, **31**, 689.
- Nishijama Y.: *J. Polym. Sci.; Part C* 1970, **31**, 353.
- Nishijama Y.: „Fluorescence Methods for Studying Molecular Motion” w pracy zbiorowej „The Solid State of Polymer” (red. Geil P. H., Baer E., Wada Y.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1974.
- Wang F. W., Lowry R. E., Grant W. H., Franconi B. M.: *Polymer* 1984, **25**, 690.
- Wang F. W., Lowry R. E., Franconi B. M.: *Polymer* 1986, **27**, 1529.
- Valdes-Aquilar O., Pathak C., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1990, **23**, 689.
- Bajorek A., Pączkowski J.: *Macromolecules* 1998, **31**, 86.
- Bajorek A., Pączkowski J.: *Polimery* 2000, **45**, 792.
- Bajorek A., Pączkowski J.: *Polimery* 2001, **46**, 29.
- Bajorek A., Ciepluch M., Pączkowski J.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2002, **40**, 3481.
- Pączkowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 520.
- Strehmel B.: „Fluorescence Probes for Material Science” w pracy zbiorowej „Advanced Functional Molecules and Polymers” t. 3 „Electronic and Photonic Properties” (red.: Nalwa H. S.), Overseas Publishers Association 2001, rozdz. 7.
- Jager W. F., Kudasheva D., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7351.
- Gawinecki R., Trzebiatowska K.: *Polish J. Chem.* 2001, **75**, 231.
- Bajorek A., Trzebiatowska K., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Gawinecki R., Pączkowski J.: *J. Fluorescence* 2004, **14**, 293.
- Strehmel B., Seifert H., Rettig W.: *J. Phys. Chem.* 1997, **101**, 2232.
- Kabac J., Jędrzejewska B., Pączkowski J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 207.

Otrzymano 13 VII 2006 r.