

ELWIRA K. WRÓBLEWSKA¹⁾, JACEK A. SOROKA¹⁾, ZBIGNIEW ROSŁANIEC²⁾

Barwniki solwatochromowe w badaniach struktury polimerów

CZ. II. PROFILE DYFUZJI W WYBRANYCH KOPOLI(ESTROETERACH)^{*)}

SOLVATOCHROMIC DYES IN THE INVESTIGATIONS OF POLYMERS' STRUCTURES. PART II. DIFFUSION PROFILES IN SELECTED COPOLY(ESTERETHERS)

Summary — The results of investigations of internal structure of Elitel type copoly(esterethers) were presented. Analysis of microscopic images of the section of polymer granule dyed with solvatochromic merocyanine [Formula (I), Fig. 1] allowed determining the dependence of color intensity versus distance from the surface *i.e.* diffusion profiles (Fig. 2—4) which were matched with theoretical curve resulting from 2nd Fick's law [equation (2)]. This way obtained diffusion coefficients (Table 1—3) show that dye penetration in polymer is non-homogeneous (occurring of two types of diffusion channels) and dependent on weight part of elastic segments in macromolecule.

Key words: copoly(esterethers), solvatochromic dyes, diffusion profiles, polymer polarity.

Termoplastyczne blokowe elastomery kopoli(estroerowe) są produktem polikondensacji aromatycznych kwasów dikarboksylowych lub ich diestrów, oligoeterodioli albo dimerycznych kwasów tłuszczowych oraz małowcząsteczkowych glikoli alifatycznych. Makrocząsteczki tego typu są zbudowane z występujących przemiennie, wzajemnie niemieszających się obszarów segmentów sztywnych i giętkich. Segmenty (bloki) sztywne stanowią domeny o budowie krystalicznej (faza krystaliczna), rozproszone statystycznie w matrycy utworzonej z segmentów giętkich (faza amorficzna). Chemiczna budowa segmentów giętkich wpływa na takie cechy tworzywa jak odporność na hydrolizę i niską temperaturę oraz właściwości elastyczne. Natomiast segmenty sztywne (złożone z reszt oligoestrowych) działają jako miejsca fizycznego usieciowania, kształtując wytrzymałość, twardość, odporność na wysoką temperaturę i na działanie rozpuszczalników, a także charakterystykę przetwórczą omawianych produktów [1—6].

Strukturę termoplastycznych kopoli(estroeterów), odpowiedzialną za ich właściwości, badano różnymi metodami stosowanymi w ocenie niejednorodności polimerów, m.in. metodą mikroskopii, wąsko- i szerokoką-

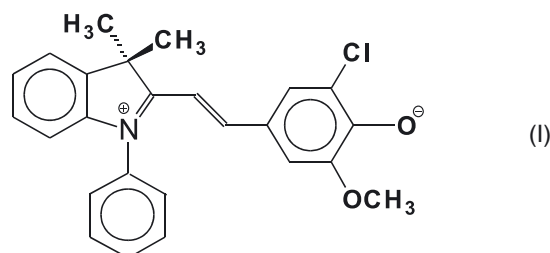
towego rozproszenia promieni rentgenowskich, spektroskopii w podczerwieni, kalorymetrii różnicowej, pomiaru dynamicznych właściwości mechanicznych, magnetycznego rezonansu jądrowego, spektrometrii ESR z użyciem techniki sondy spinowej oraz rozchodzenia się fal ultradźwiękowych [7].

Biorąc pod uwagę szczególne cechy i właściwości kopoli(estroeterów) można przypuszczać, że zastosowanie opracowanej przez nas [8—10] nowej metody badania nanostruktury tworzyw sztucznych na drodze oceny postępu dyfuzji barwników solwatochromowych pozwoli na uzyskanie dodatkowych informacji o budowie wewnętrznej tych kopolimerów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wytypowano trzy ze znanych kopoli(estroeterów) o nazwie handlowej „Elitel” produkcji firmy Elana SA, Toruń. Były to odpowiednio „Elitele”: 4440



¹⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zakład Analizy Instrumentalnej, 71-065 Szczecin, al. Piastów 42, e-mail: mamunit@ps.pl

²⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, 70-310 Szczecin, al. Piastów 19.

^{*)} Cz. I — por. [9].

(partia 734), 4450 (partia 190/4B) oraz 4455 (partia 1028), w których udział segmentów giętkich wynosił odpowiednio 40, 50 i 55 % mas. Tworzywa w postaci granulatu barwiono solwatochromową merocyjaniną (I), generowaną *in situ* w środowisku alkalicznym z nadchloranu 1-fenylo-2-[2-(3-chloro-4-hydroksy-5-metoksyfenylo) etenylo]-3,3-dimetylo-3H-indoliowego [10–13], wykonywując jej nasycony roztwór w *o*-dichlorobenzenu.

Metodyka badań

Roztwór barwnika (I) wprowadzano do granulatu tworzywa metodą spęcznieniowo-dyfuzyjną. Proces barwienia prowadzono w temp. 30 °C, 40 °C oraz 50 °C utrzymywanej z dokładnością $\pm 0,5$ °C. Zarówno granulaty, jak i roztwór barwnika przed rozpoczęciem procesu termostatowano przez 15 minut w zadanej temperaturze. Proces równoczesnego spęczniania i barwienia prowadzono w ciągu 80 minut, przy czym jego postęp obserwowano w stałych odstępach czasu — co 10 minut. Granulat wyjmowany z roztworu barwiącego osuszano bibułą i pozostawiano najpierw w temperaturze pokojowej ($25 \pm 1,0$ °C) na ok. 24 h w celu odparowania rozpuszczalnika. Następnie tworzywo krojono w plastry grubości $1,0 \pm 0,2$ mm, po czym umieszczano pod obiektywem mikroskopu optycznego („Nicon Eclipse E600”) wyposażonego w kamerę (CCD „Multi System Color”) i fotografowano cyfrowo w białym świetle odbitym.

Uzyskane na tej drodze barwne obrazy przekroju polimeru analizowano komputerowo za pomocą programu „Adobe Photoshop 7.0”. Tak otrzymano profil dyfuzji, czyli zależność intensywności zabarwienia w funkcji odległości od powierzchni granulki w głąb. Ze względu na trudne do uniknięcia defekty powierzchni pierwotny obraz uśredniano. Zastosowano procedurę rozmycia typu Gaussa z zadaniem promieniem (8.0), liczoną w pikselach obrazu.

Stężenie barwnika w poszczególnych miejscach polimeru wyznaczano z cyfrowego obrazu w postaci CMYK (Cyan-Magenta-Yellow-Black) na podstawie intensywności składowych barwy M (Magenta) — purpurowej, charakterystycznej dla barwnika w otoczeniu polarnym i C (Cyan) — niebieskozielonej, typowej dla barwnika w otoczeniu niepolarnym. W ten sposób uzyskiwano wspomniane uprzednio profile dyfuzji dotyczące wybranych składowych barwy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1 przedstawiono wybrany obraz mikroskopowy przekroju granulki „Elitelu 4440” barwionej merocyjaniną w temp. 30 °C po 10 min trwania barwienia.

Do profili dyfuzji uzyskanych na drodze komputerowej analizy barwy mikrofotografii przekrojów granulki dopasowywaliśmy się równaniem regresji nieliniowej, wynikającym ze scałkowanej postaci II prawa Ficka



Rys. 1. Mikrofotografia (powiększenie 67 \times) próbki „Elitelu 4440” rozmyta gaussowsko (promień 8 pikseli) po 10 min barwienia w temp. $30 \pm 0,5$ °C

Fig. 1. Microscopic image of Elitelu 4440 sample, Gaussian diffused (radius of 8 pixels, temp. $30 \pm 0,5$ °C) after dyeing for 10 min (magnification 67 \times)

[8–10], z uwzględnieniem dwóch równoległych kanałów dyfuzji:

$$c = c_1 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}} e^{-y^2} dy \right] + c_2 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}} e^{-y^2} dy \right] \quad (1)$$

które można zapisać w skrócie w postaci

$$c = a_0 + a_1 \operatorname{erf}(a_2 x) + a_3 \operatorname{erf}(a_4 x) \quad (2)$$

gdzie: $\operatorname{erf}(ax) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ax} e^{-y^2} dy$ — funkcja błędu (error function);

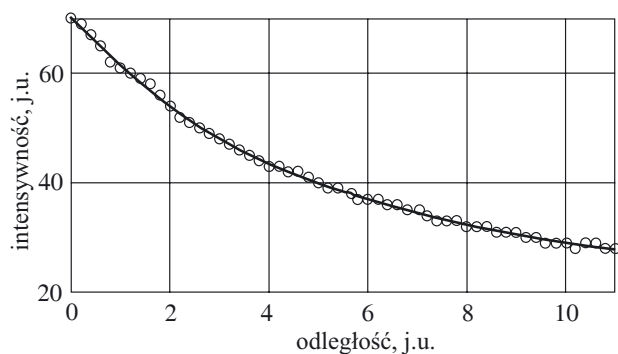
a_1 i a_3 — współczynniki odpowiadające stężeniom c_1 i c_2 pozwalające na określenie udziałów kanałów wnikania barwnika w sumarycznym procesie dyfuzji; D_1 i D_2 — współczynniki dyfuzji; a_2 i a_4 — współczynniki zawierające pełną informację o współczynnikach dyfuzji D_1 i D_2 .

Wartości D_1 i D_2 oblicza się ze wzoru:

$$D_i = \frac{1}{4a_i^2 t} \quad (3)$$

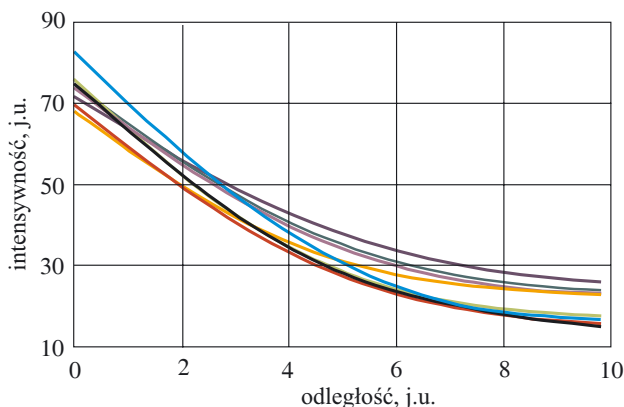
gdzie: t — czas trwania procesu dyfuzji równy czasowi barwienia.

Do danych doświadczalnych dopasowywaliśmy się więc funkcją określoną równaniem (2), stosując nieliniową metodę najmniejszych kwadratów, zawartą w pakiecie programów „Medson M48”. Rysunek 2 przedstawia jako przykład obraz profilu dyfuzji nr 1 (patrz tabela 1) dotyczący granulki „Elitelu 4440”, uzyskany po 10 min barwienia. Kółkami zaznaczono punkty doświadczalne, linia ciągła odpowiada krzywej teoretycznej wyznaczonej z dopasowanego równania. Na rysunku 3 zebrano



Rys. 2. Profil dyfuzji 1 (wg tabeli 1) barwnika (I) w „Elitelu 4440” w temp 30 °C po 10 min barwienia. Krzywa ciągła opisana równaniem (2), kółka — dane doświadczalne; 1 j.u. odległości = 0,12 mm

Fig. 2. Diffusion profile 1 of a dye (I) in Elitel 4440 at temp. 30 °C after dyeing for 10 min. Full line described with equation (2), wheels — experimental data. 1 a.u. of length equal 0.12 mm



Rys. 3. Profile dyfuzji o numerach 1—8 wg tabeli 1 barwnika (I) w „Elitelu 4440” dotyczące różnych czasów barwienia w temp 30 °C (odstępów 10-minutowych, całkowity czas barwienia 80 min); 1 j.u. odległości = 0,12 mm

Fig. 3. Diffusion profiles No. 1—8 (according to Table 1) of a dye (I) in Elitel 4440 concerning different dyeing times at temp. 30 °C (10 min intervals, total dyeing time 80 min). 1 a.u. of length equal 0.12 mm

profile dyfuzji o numerach 1—8 wg tabeli 1 barwnika (I), dotyczące barwienia „Elitelu 4440” w temp. 30 °C po kolejnych odstępach 10-minutowych (całkowity czas barwienia równy 80 min).

Uzyskane profile dyfuzji wyraźnie wskazują na złożony proces wnikania barwnika do wnętrza granulki polimeru. Można wyodrębnić dwa obszary leżące w przedziałach 0—2 i 2—10 jednostek umownych (j.u. = 0,12 mm) i wnoszące znaczny wkład w obydwa człony równoległej dyfuzji określonej równaniem (2). Świadczyć to może o istnieniu co najmniej dwóch głównych dróg penetracji barwnika, różniących się współczynnikami dyfuzji. Dalsza analiza uzyskanych wyników pozwoliła — na podstawie argumentów nieelementarnej

funkcji *erf* dopasowanych metodą nieliniową najmniejszych kwadratów — na obliczenie współczynników dyfuzji:

$$D = \frac{0,64}{4 \cdot a^2 \cdot p^2 \cdot 3600 \cdot t} = 4,44 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{p^2} \cdot \frac{1}{a^2 \cdot t} \quad (4)$$

gdzie: D — współczynnik dyfuzji w cm^2s^{-1} , a — współczynnik a_2 lub a_4 z dopasowania funkcji (2), p — powiększenie = 66,67 (suma powiększenia obiektywu kamery i ekranu monitora), t — czas procesu w h .

Wartości liczbowe współczynników dyfuzji dotyczących „Eliteli” 4440, 4450 oraz 4455 barwionych w ciągu 80 minut solwatochromową merocyjaniną (I) w temp. 30, 40 lub 50 °C (barwa purpurowa) zebrano w tabelach 1—3.

T a b e l a 1. Współczynniki dyfuzji (D) dotyczące „Elitelu 4440”, domena purpury, temp. 30, 40 i 50 °C

T a b l e 1. Diffusion coefficient (D) of Elitel 4440, domain of purple, temp. 30, 40 or 50 °C

| Profil dyfuzji | Czas min | 30 °C | | 40 °C | | 50 °C | |
|----------------|----------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| | | $D_1 \cdot 10^{10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D_2 \cdot 10^{11}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D_1 \cdot 10^{10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D_2 \cdot 10^{11}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D_1 \cdot 10^{10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D_2 \cdot 10^{11}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 1 | 10 | 5,759 | 4,795 | 4,168 | 2,523 | 4,446 | 6,923 |
| 2 | 20 | 2,067 | 1,515 | 2,385 | 1,846 | 2,518 | 2,266 |
| 3 | 30 | 1,138 | 1,164 | 1,293 | 0,678 | 1,371 | 2,037 |
| 4 | 40 | 0,018 | 2,326 | 0,968 | 0,877 | 0,834 | 0,459 |
| 5 | 50 | 3,049 | 0,953 | 1,527 | 1,163 | — ^{a)} | — ^{a)} |
| 6 | 60 | 2,889 | 1,142 | 0,753 | 0,459 | — ^{a)} | — ^{a)} |
| 7 | 70 | 1,607 | 0,808 | 0,495 | 1,123 | 2,893 | 2,027 |
| 8 | 80 | 0,446 | 0,252 | 0,371 | 0,338 | — ^{a)} | — ^{a)} |

^{a)} Wyniki trudne do interpretacji ze względu na zbyt duże stężenie barwnika i wiążące się z nim interferencje odcieni.

T a b e l a 2. Współczynniki dyfuzji (D) dotyczące „Elitelu 4450”, domena purpury, temp. 30, 40 i 50 °C

T a b l e 2. Diffusion coefficient (D) of Elitel 4450, domain of purple, temp. 30, 40 or 50 °C

| Profil | Czas min | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
|--------|----------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| | | $D \cdot 10^{10}$, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D \cdot 10^{10}$, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D \cdot 10^{10}$, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 1 | 10 | 3,372 | 2,732 | 2,367 |
| 2 | 20 | 1,560 | 1,038 | 1,053 |
| 3 | 30 | 0,786 | 0,817 | 1,241 |
| 4 | 40 | 0,751 | 0,812 | 0,654 |
| 5 | 50 | 0,594 | 0,536 | 1,117 |
| 6 | 60 | 0,433 | 0,599 | — ^{a)} |
| 7 | 70 | 0,423 | 0,761 | — ^{a)} |
| 8 | 80 | 0,384 | 0,915 | — ^{a)} |

^{a)} Wyniki trudne do interpretacji ze względu na zbyt duże stężenie barwnika i wiążące się z nim interferencje odcieni.

Zgodność danych doświadczalnych z przewidywanymi przez równanie (2) jest dobra. Współczynniki korelacji (R) przekraczały tu nawet wartość 0,99. Odchylenia standardowe wahały się w przypadku „Elitelu 4440” w przedziale 0,41—0,97 ($R = 0,9985$ —0,9996), „Elitelu

T a b e l a 3. Współczynniki dyfuzji (D) dotyczące „Elitelu 4455”, domena purpury, temp. 30, 40 i 50 °C

T a b e l e 3. Diffusion coefficient (D) of Elitel 4455, domain of purple, temp. 30, 40 or 50 °C

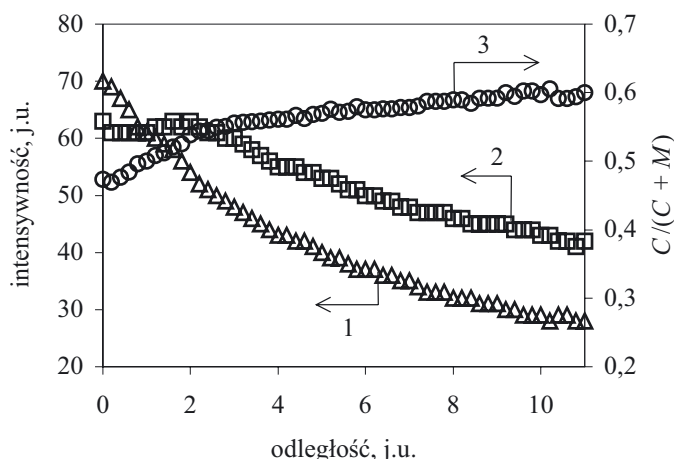
| Profil | Czas min | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
|--------|-------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| | | $D \cdot 10^{10}, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D \cdot 10^{10}, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $D \cdot 10^{10}, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 1 | 10 | 2,543 | 2,042 | 0,338 |
| 2 | 20 | 0,842 | 0,872 | 0,207 |
| 3 | 30 | 0,718 | 0,709 | 0,147 |
| 4 | 40 | 0,520 | 0,630 | 0,114 |
| 5 | 50 | 0,357 | 0,598 | 0,091 |
| 6 | 60 | 0,359 | 0,482 | — ^{a)} |
| 7 | 70 | 0,268 | 0,403 | — ^{a)} |
| 8 | 80 | 0,279 | — ^{a)} | — ^{a)} |

^{a)} Wyniki trudne do interpretacji ze względu na zbyt duże stężenie barwnika i wiążące się z nim interferencje odcieni.

4450” w przedziale 0,66—2,2 ($R = 0,9951—0,9993$), a „Elitelu 4455” w przedziale 0,93—2,86 ($R = 0,9944—0,9983$). W przypadku profili dotyczących próbek barwionych dłużej i w wyższej temperaturze błędy dopasowania osiągały duże wartości. Jest to skutek zbyt dużego stężenia barwnika, który wnikał do granulki (zwłaszcza w obszarze bliskim jej powierzchni) i wiążącymi się z tym interferencjami odcieni, niemożliwymi do rozwikłania na podstawie fotografii cyfrowej.

W przypadku „Eliteli” 4450 oraz 4455, w przeciwieństwie do „Elitelu 4440”, dobre dopasowanie uzyskaliśmy posługując się pojedynczym współczynnikiem dyfuzji rzędu $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sytuację tę można wytłumaczyć uwzględniając budowę chemiczną tworzywa. W pierwszym przypadku („Elitel 4440”) widoczne są dwa kanały dyfuzji i dlatego też obliczyliśmy po dwa współczynniki dyfuzji o wartościach z przedziału $10^{-11}—10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Świadczy to o wykrywanym przedstawianą metodą współlistnieniu dwóch faz ciągłych (część krystaliczna — segment sztywny oraz część amorficzna — segment giętki). Zwiększenie udziału segmentów giętkich w cząsteczce polimeru w stosunku do pewnej wartości krytycznej może powodować występowanie pojedynczej fazy ciągłej, a więc i jednego kanału wnikania barwnika, natomiast w obszarze krytycznym składu mogą współlistnieć dwie fazy ciągłe, co daje możliwość obecności dwóch równoległych kanałów dyfuzji. Sytuacja ta w pełni odpowiada różnicom w budowie chemicznej badanych przez nas tworzyw. Mianowicie opis procesu dyfuzji w „Elitelu 4440” zawierającym 40 % segmentów giętkich wymaga wykorzystania dwóch współczynników dyfuzji, podczas gdy w przypadku „Elitelu” 4450 oraz 4455, w których udział tych segmentów wynosi odpowiednio 50 i 55 % masowych, dyfuzję można opisać pojedynczymi współczynnikami dyfuzji.

Wykorzystany przez nas barwnik solwatochromowy (I) dostarcza informacji nie tylko o postępie samego procesu dyfuzji, ale również, biorąc pod uwagę wrażliwość jego barwy na zmiany polarności, także o polarności mikrootoczenia. Na rysunku 4 przedstawiono porówna-



Rys. 4. Profil dyfuzji 1 barwnika (I) w „Elitelu 4440” (temp. 30 °C, po czasie barwienia 10 min) w domenie purpurowej (M, krzywa 1) i niebieskozielonej (C, krzywa 2); krzywa 3 określa udział domeny C w sumie domen C+M; 1 j.u. odległości = 0,12 mm

Fig. 4. Diffusion profile 1 of a dye (I) in Elitel 4440 (temp. 30 °C, after 10 min dyeing time) in purple domain (M, curve 1) and bluegreen one (C, curve 2). Curve 3 describes the part of C domain in the sum of C + M ones; 1 a.u. of length equal 0.12 mm

nie profili dyfuzji barwnika (I) w domenie purpury (M) oraz domenie niebieskozielonej (C), charakterystycznej dla barwnika znajdującego się w otoczeniu niepolarnym. W każdym z analizowanych przypadków stwierdziliśmy wyraźny wzrost udziału składowej niebieskozielonej $[C/(C+M)]$ wraz z zagłębianiem się we wnętrze granulki. Oznacza to, że im głębiej, tym bardziej wzrasta udział kanału mniej polarnego charakteryzującego się większą szybkością dyfuzji, co powoduje, że sięga on głębiej w granulkę niż znacznie powolniejszy kanał, związany z bardziej polarnymi obszarami polimeru. Badania wykonywaliśmy w trudnym do interpretacji zakresie temperatury — odpowiadającym temperaturze zeszklenia segmentu sztywnego [14]. Występujące w tym przedziale przemiany fazowe drugiego rzędu powodują znaczne perturbacje entropowe, zatem energie aktywacji wyznaczone z *quasi*-liniowej arrheniusowskiej zależności współczynnika dyfuzji od temperatury mają ograniczoną wartość poznawczą. Badania w temperaturze wyższej okazały się trudne ze względu na zbyt szybki proces dyfuzji i związaną z tym niemożność precyzyjnego oznaczenia czasu jej trwania. Natomiast w temperaturze niższej proces zachodzi bardzo powoli i ocena jego przebiegu wymaga bardzo długiego czasu.

PODSUMOWANIE

Charakter uzyskanych przez nas profili dyfuzji oraz fakt dwoistości wyznaczonych współczynników dyfuzji pozwala na wysunięcie wniosku, iż sposób wnikania jest różny w zależności od udziału segmentów giętkich.

Im więcej jest tych segmentów, tym szansa na dwoistość kanałów dyfuzji maleje. Opisaną w niniejszej pracy metodę można z powodzeniem stosować do wielu klas polimerów, a przeprowadzone dotychczas badania potwierdziły, że może być ona dodatkowym źródłem cennych informacji o ich nanostrukturze. Istotne jest przy tym, aby pomiary w rodzaju tu opisanych móc wykonywać w przedziale temperatury dalekim od temperatury przemian fazowych, co wymaga wcześniejszej analizy wyników oceny badanego polimeru metodą DSC.

Autorzy dziękują Panu prof. dr. hab. inż. Tadeuszowi Spychajowi, dyrektorowi Instytutu Polimerów, za umożliwienie wykonania mikrofotografii oraz mgr inż. Magdalenie Jaworskiej, naszej dyplomantce, za pomoc w zebraniu i opracowaniu wyników badań.

LITERATURA

1. Ukielski R., Wójcikiewicz H.: *Polimery* 1978, **23**, 48.
2. Ukielski R., Wójcikiewicz H.: *Polimery* 1976, **21**, 293.
3. Ukielski R., Wójcikiewicz H.: *Polimery* 1983, **28**, 141.
4. Szepke-Wróbel A., Zieliński W.: *Polimery* 1981, **26**, 455.
5. Rosłaniec Z., Wójcikiewicz H.: „Właściwości i zastosowanie krajowych elastomerów estroeterowych”, Międzynarodowa Konferencja „Plastics in Science and Technology”, Kozubnik, Polska, 10—13.10.1988.
6. Kwiatkowski K., Rosłaniec Z.: *Polimery* 2004, **49**, 268.
7. Słonecki J.: „Struktura i niektóre właściwości kopolimerów (estro-eterów)”, *Prace naukowe Politechniki Szczecińskiej* Nr 479, Instytut Polimerów Nr 1, Szczecin, 1992.
8. Soroka J. A., Wróblewska E. K., Rosłaniec Z.: Materiały konferencji „Pomerania—Plast 2001”, Szczecin—Międzyzdroje, 6—8 czerwca 2001 r., str. 163.
9. Soroka J. A., Rosłaniec Z., Wróblewska E. K.: *Polimery* 2002, **47**, 828.
10. Wróblewska E. K.: Praca doktorska „Synteza, badania fizykochemiczne i aplikacyjne wybranych barwników solwatochromowych pochodnych kationu 7H-indolo[1,2-a]chinoliniowego i jego prekursorów”, Politechnika Szczecińska 2002.
11. Soroka K. B., Soroka J. A.: *Tetrahedron Lett.* 1980, **21**, 4631.
12. Soroka K. B., Soroka J. A.: *Chem. Scr.* 1989, **29**, 167.
13. *Pat. pol.* 147 726 (1989).
14. Cheng S. Z. D., Pan R., Wunderlich B.: *Macromol. Chem.*, 1988, **189**, 2443.