

MARCIN AFFEK, MACIEJ DĘBOWSKI, ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: evala@ch.pw.edu.pl

Synteza funkcjonalizowanych karboksyalumoksanów jako napełniaczy nanokompozytów polimerowych

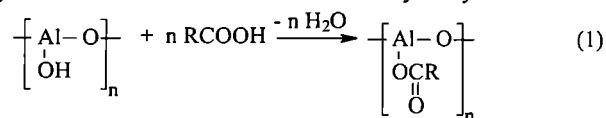
SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED CARBOXYALUMOXANES AS THE FILLERS OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES

Summary — The reactions of boehmite with carboxylic acids or anhydrides [see Table 1 and equation (1)] have been used for the synthesis of alumoxanes containing various functional groups. The courses of the reactions (with acrylic, metacrylic or lactic acids and maleic or succinic anhydrides) were monitored using FT-IR (Figs. 1, 5—7) and ^{13}C NMR (Fig. 2) methods. The reactions of boehmite with metacrylic acid lead to carboxyalumoxanes (KAO) which can be used as reactive fillers in radical copolymerization reactions. Acryloalumoxane modified with lauric acid radicals (amounts 30—80%) was polymerized with styrene and lipophylic fillers able to further copolymerization with vinyl monomers have been obtained. Products of the reaction of boehmite with lactic acid are nanoparticles of size up to 200 nm (Fig. 3 and 4). Particle size and particle size distribution can be controlled by the reaction conditions. KAOs obtained from boehmite and maleic or succinic anhydrides contain free carboxylic groups which can be active in polycondensation processes.

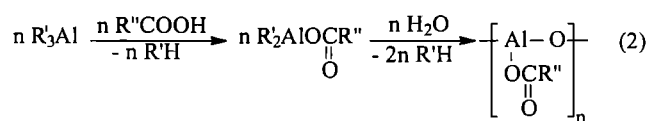
Key words: boehmite, carboxylic acids, carboxyalumoxanes, reactive fillers, hybrid polymers.

W ostatnich kilku latach lawinowo narasta liczba publikacji poświęconych nanokompozytom polimerowym [1—4]. Jako nanonapełniacze stosowane są najczęściej glinokrzemiany o budowie warstwowej, w których kationy sodu zastąpiono lipofilowymi kationami amoniowymi [5]. Alternatywne metody syntezy nanonapełniaczy wykorzystują różnorodne odmiany procesów kondensacji typu zol-żel, w których substratami są przeważnie związki krzemo- lub tytanoorganiczne, zawierające podstawniki poprawiające adhezję do polimerów organicznych oraz ulegające hydrolizie grupy alko-sylowe.

W latach dziewięćdziesiątych Barron i wsp. [6, 7] odkryli prostą metodę syntezy karboksyalumoksanów (KAO) w wyniku reakcji bemitu (naturalnego polihydroksyalumoksanu) z kwasami karboksylowymi:



Pozwala ona na otrzymywanie KAO w sposób mniej kosztowny i dogodniejszy niż w tradycyjnych procesach polegających na syntezie i następnie hydrolizie karbo-



ksylanów alkilo- lub alkoxyglinowych [równanie (2)] [8] albo na reakcji kwasów karboksylowych z produktem częściowej hydrolizy związków trialkiloglinowych [9, 10].

Organiczne pochodne bemitu wykorzystywano z powodzeniem jako prekursorzy różnych materiałów ceramicznych [11, 12]. Stwierdzono również, że w wyniku wprowadzenia podstawników organicznych następuje zmniejszenie wymiarów cząstek bemitu, co stwarza możliwość wykorzystania KAO w roli napełniaczy w nanokompozytach polimerowych [11, 13].

W niniejszej publikacji przedstawiamy wyniki prób syntezy KAO zawierających grupy funkcyjne umożliwiające ich chemiczne łączenie z materiałami polimerowymi.

W tym celu przeprowadziliśmy reakcje bemitu z kwasami akrylowym, metakrylowym i mlekowym oraz bezwodnikami maleinowym i bursztynowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Materiały

Do badań wykorzystano próbkę bemitu („Catapal D Alumina”, firmy CONDEA-Vista, zawartość Al_2O_3 76%). Kwas akrylowy i metakrylowy (firmy Aldrich) oczyszczano na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Kwas laurylowy (czysty, firmy Hopkin & Williams Ltd.), kwas mlekowy (85-proc. roztwór wodny, firmy Aldrich), bezwodnik maleinowy (czystość 98%, firmy Aldrich) i bezwodnik bursztynowy (czystość 97%, firmy Aldrich) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

Synteza

Przebiegające samorzutnie (bez udziału katalizatora) reakcje bemitu z kwasami akrylowym i metakrylowym oraz z bezwodnikami maleinowym i bursztynowym prowadzono pod chłodnicą zwrotną we wrzącym toluenie. W przypadku wymienionych kwasów do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano hydrochinon jako inhibitor polimeryzacji rodnikowej. Reakcje z kwasem mlekowym oraz niektóre reakcje z kwasem akrylowym realizowano pod chłodnicą zwrotną we wrzącej wodzie.

Produkt reakcji bemitu z kwasem akrylowym lub z kwasem metakrylowym kopolimeryzowano ze styrenem. Kopolimeryzację prowadzono w masie, bez mieszania, w temp. 80°C , w obecności nadtlenu benzoilu, stosując 40-krotny nadmiar styrenu w stosunku do grup karboksylanowych.

Metody badań

Postęp reakcji bemitu z kwasami i bezwodnikami kwasowymi kontrolowano metodą FT-IR. Widma próbek (w postaci tabletek ucieranych z KBr) rejestrowano aparatem typu Bio-Rad 165.

Analizę elementarną próbek prowadzono metodą spaleniową używając analizatora CHNS/O seria II model 2400 firmy Perkin-Elmer (oznaczanie zawartości węgla i wodoru) oraz metodami analizy ilościowej (zawartość glinu).

Widma ^{13}C NMR w ciele stałym wykonano w CBMiM w Łodzi (aparat Bruker DSX-300).

Rozkład wymiarów cząstek badanych zawiesin został określony metodą PCS — *Photon Correlation Spectroscopy* czyli fotonowej spektroskopii korelacyjnej (źródło światła zgodne z międzynarodową normą ISO 13321:1996 (E) — laser He-Ne o $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ — oraz pod kątem rozpraszania światła przez próbkę $\Theta = 90^\circ$).

Potencjał ξ wyznaczono na podstawie pomiarów elektroforezy. Badania wykonano korzystając z aparatu Zeta-Sizer 4 firmy Malvern Instruments, dzięki uprzejmości dr D. Wilson-Polit z Zakładu Polimerów i Materiałów dla Medycyny IChP w Warszawie.

Reakcje bemitu z kwasem akrylowym i metakrylowym

Kwas akrylowy reaguje z bemitem zarówno w środowisku wodnym, jak i w rozpuszczalnikach aromatycznych. Prowadząc reakcje w temp. $100\text{--}110^\circ\text{C}$, w obecności inhibitorów polimeryzacji rodnikowej, w ciągu kilku godzin uzyskuje się wysoki stopień podstawienia grup hydroksylowych (tabela 1). W przypadku równomolowej ilości kwasu w stosunku do atomów glinu podstawieniu ulega ok. 2/3 grup hydroksylowych bemitu, natomiast użycie nadmiaru kwasu powoduje wzrost konwersji. W podanych warunkach kwas nie polimeryzuje i produkt nie zawiera podstawników wielkocząsteczkowych.

T a b e l a 1. Skład karboksyalumoksanów otrzymanych w reakcjach bemitu z kwasem akrylowym

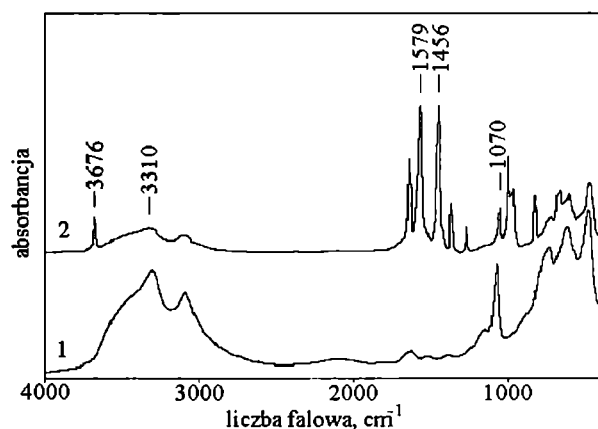
T a b l e 1. Composition of carboxyalumoxanes obtained in the reaction of boehmite with acrylic acid

Stosunek molowy kwas:Al	Wynik analizy elementarnej			Stopień podstawienia grup hydroksylowych ^{***)}
	C, %	H, %	Al, %	
1:1 ⁾	21,95	2,87	24,76	0,66
2:1 ⁾	24,79	3,02	22,70	0,82
10:1 ⁾	28,47	3,08	20,77	1,03
2:1 ^{**)}	24,90	2,96	22,58	0,83

⁾ Reakcja prowadzona w toluenie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 h.

^{**)} Reakcja prowadzona w wodzie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 h.

^{***)} Oznaczany na podstawie analizy elementarnej.

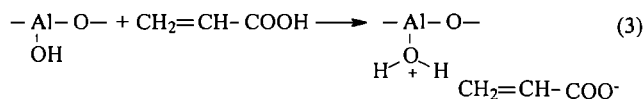


Rys. 1. Widma FT-IR bemitu (1) i produktu jego reakcji z kwasem akrylowym w stosunku molowym 1:10 (2)

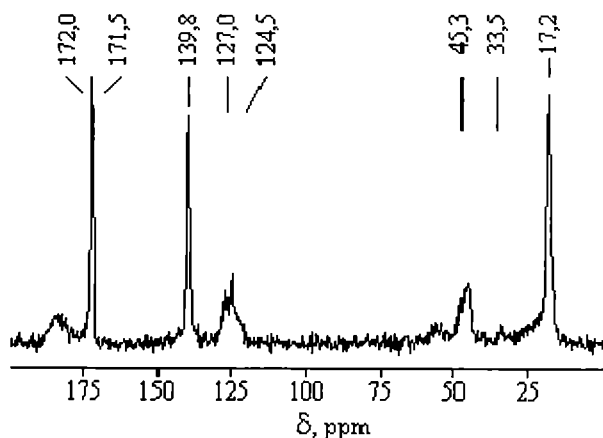
Fig. 1. FT-IR spectra of boehmite (1) and the product of its reaction with acrylic acid (molar ratio 1:10) (2)

W widmie FT-IR produktu (rys. 1) nie występują sygnały pochodzące od wolnego kwasu (ok. 1710 cm^{-1}) a sygnały drgań rozciągających grup karbonylowych tworzą charakterystyczny układ dwóch pików — 1579

i 1456 cm^{-1} — wskazujący na tworzenie ugrupowań mostkowych, w których grupa karboksylanowa jest połączona z dwoma atomami glinu [13]. Zgodnie z oczekiwaniem, podstawieniu grup hydroksylowych towarzyszy znaczne zmniejszenie intensywności pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających ($3000\text{—}3600\text{ cm}^{-1}$) i zginających (ok. 1070 cm^{-1}) ugrupowania aluminowego. Są one jednak obecne nawet w produktach, w których stosunek molowy grup karboksylanowych do atomów glinu jest bliski jedności. Przyczyną tego może być wiązanie części kwasu bez eliminacji wody przebiegające według równania (3):



W reakcjach z kwasem metakrylowym, w celu uzyskania dużej konwersji (> 85%), wymagane jest długotrwałe wygrzewanie substratów w ksylenie. W tych warunkach nie udaje się całkowicie uniknąć homopolimeryzacji kwasu. W widmie ^{13}C NMR produktu (rys. 2) obserwuje się słabe sygnały charakterystyczne dla grup CH_2 ($\delta = 33,5\text{ ppm}$) oraz dla czwartorzędowych atomów węgla w łańcuchu polimeru ($\delta = 45\text{ ppm}$). Główne sygnały (δ_{CH_3} ok. 17 ppm, δ_{CH_2} ok. 125 ppm, $\delta_{\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{COO}}$ ok. 139 ppm, δ_{COO} ok. 171 ppm) odpowiadają podstawnikom zawierającym resztę kwasu metakrylowego.



Rys. 2. Widmo ^{13}C NMR produktu reakcji bemitu z kwasem metakrylowym

Fig. 2. Solid state ^{13}C NMR spectrum of the product of boehmite with metacrylic acid reaction

Kopolimeryzacja KAO ze styrenem

Produkt reakcji bemitu zarówno z kwasem akrylowym, jak i z kwasem metakrylowym poddano kopolimeryzacji rodnikowej ze styrenem. W przypadku pochodnej metakrylowej uzyskano kopolimer szczepiony, w którym na 1 grupę karboksylanową przypadało średnio 0,85 mera styrenu.

W reakcji z akryloalumoksanem w analogicznych warunkach nie udało się otrzymać kopolimeru. Należy sądzić, że lipofilowość podstawników organicznych jest tutaj zbyt mała, aby mogły one skutecznie oddziaływać z rosnącymi łańcuchami polistyrenu. Prawdopodobieństwo tej kopolimeryzacji zwiększa się, gdy część grup akrylowych w KAO zostanie zastąpiona resztami kwasu laurylowego, co umożliwi otrzymanie kopolimerów styren/akryloalumoksan. Jeżeli zawartość reszt kwasu laurylowego wynosi ok. 30% molowych, to stosunek merów styrenowych do akrylowych przybiera wartość ok. 1,1, natomiast wówczas, gdy KAO zawiera 80% grup laurylowych i 20% akrylowych, to stosunek ten wzrasta do ok. 3,5.

Doświadczenia te dowodzą, że możliwe jest tworzenie napełniaczy zawierających rdzeń alumoksanowy i organiczną powłokę z polimeru winylowego. Proces ten wymaga dalszej optymalizacji, a najbardziej odpowiednią metodą syntezy tego typu napełniaczy wydaje się być polimeryzacja w suspensji.

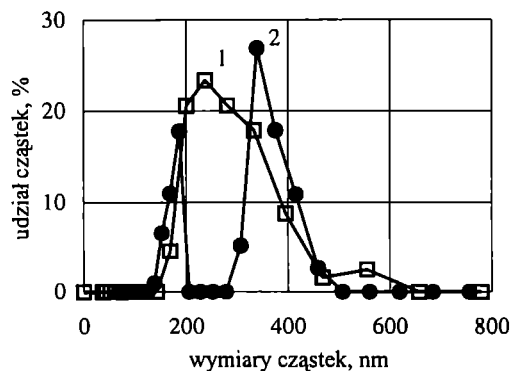
Reakcja bemitu z kwasem mlekowym oraz bezwodnikami maleinowym i bursztynowym

Łączenie segmentów organicznych i nieorganicznych można zrealizować nie tylko na drodze kopolimeryzacji, ale także w wyniku reakcji grup funkcyjnych w substratach nieorganicznych lub immobilizacji katalizatorów polimeryzacji na matrycy nieorganicznej. Aby wykorzystać w takiej syntezie proste reakcje estryfikacji, postanowiliśmy wprowadzić do nieorganicznego łańcucha bemitu boczne podstawniki zawierające reaktywne ugrupowania — karboksylowe lub hydroksylowe.

W tym celu przeprowadziliśmy reakcje bemitu z kwasem mlekowym bądź z bezwodnikiem maleinowym lub bursztynowym. W ten sposób można uzyskać napełniacze zdolne do tworzenia polimerów hybrydowych w wyniku kondensacji z grupami końcowymi poliesterów, polieteroli itp.

Reakcję bemitu z kwasem mlekowym potraktowaliśmy jako modelową modyfikację prowadzącą do powstania karboksylanów zawierających w podstawniku organicznym grupy hydroksylowe.

Proces prowadziliśmy w roztworach wodnych, w temperaturze wrzenia mieszanin reakcyjnych. Okazało się, że w tych warunkach możliwe jest przyłączenie do atomu glinu więcej niż jednej grupy karboksylanowej (stosunek molowy grup karboksylanowych do glinu wynosi ok. 1,5). Reakcji towarzyszyło rozdrobnienie bemitu do cząstek o wymiarach nanometrycznych. Jak przedstawiają to rys. 3 i 4, rozkład wymiarów cząstek jest dość szeroki. Krzywa opisująca ten rozkład ma często charakter bimodalny, przy czym wymiary cząstek maleją, gdy rośnie stężenie kwasu w wyjściowej mieszaninie. W przypadku dziesięciokrotnego nadmiaru kwasu otrzymano frakcje o średnim wymiarze cząstek ok. 70 nm i ok. 150 nm (rys. 4).



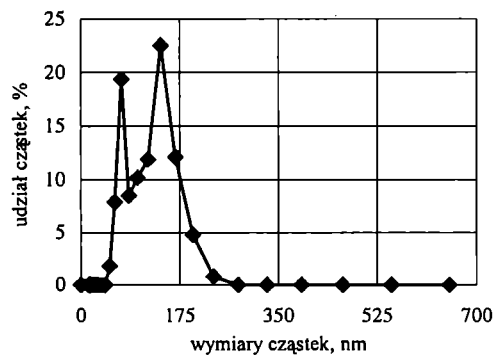
Rys. 3. Krzywe rozkładu wymiarów cząstek produktów reakcji bemitu z kwasem mlekowym (stosunek molowy 1:2) prowadzonej w ciągu: 1 — 3 h, 2 — 9 h

Fig. 3. Particle size distributions of the products of boehmite with lactic acid reactions (molar ratio 1:2) carried out for: 1 — 3 h, 2 — 9 h

Bimodalny rozkład wymiarów cząstek oraz nadmiar reszt kwasowych w stosunku do atomów glinu wskazują na możliwość podstawiania grup hydroksylowych, jak również rozerwania części wiązań Al-O-Al.

Otrzymaliśmy stabilne dyspersje nieulegające sedymentacji w trakcie długotrwałego wirowania. Są one prawdopodobnie stabilizowane silnymi odpychającymi oddziaływaniami elektrostatycznymi między zawieszonymi cząstkami, na co wskazują dodatnie wartości potencjału ξ w zakresie 35–45 mV. Po odparowaniu wody i usunięciu nadmiaru kwasu (w wyniku ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym) taki karboksyalumoksan ulegał redyspergowaniu w wodzie.

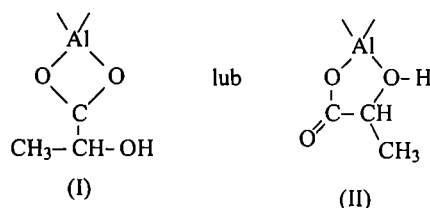
Na podstawie analizy FT-IR produktów omawianej reakcji (rys. 5) stwierdzono obecność grup karboksylanowych, stosunkowo trwale połączonych z rdzeniem bemitowym (odpornych na wmywanie eterem dietylowym). Nie wykazywały one jednak charakteru mostkowego, na co wskazywałaby zmiana położenia charakte-



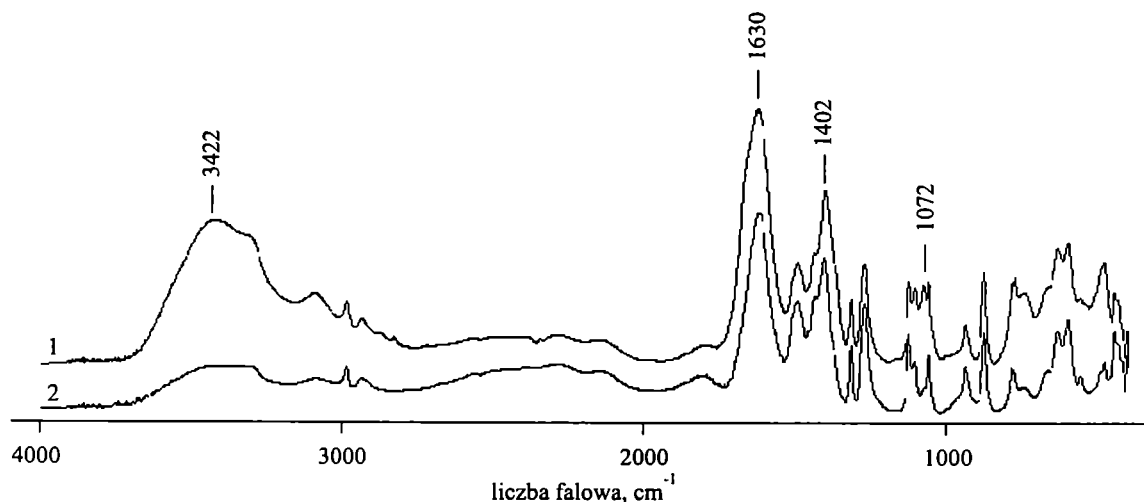
Rys. 4. Krzywa rozkładu wymiarów cząstek produktu reakcji bemitu z kwasem mlekowym (stosunek molowy 1:10) prowadzonej w ciągu 3 h

Fig. 4. Particle size distribution of the product of boehmite with lactic acid reaction (molar ratio 1:10) carried out for 3 h

rystycznych dla nich pasm absorpcji (1620 i 1402 cm^{-1}), w stosunku do odpowiednich pasm w widmie KAO z resztami nienasyconego kwasu. Niestety, dostępne dane nie pozwalają na dokładne określenie sposobu łączenia fragmentu karboksylanowego z powierzchnią bemitu — przypuszczamy, że anion mleczanowy chelatuje pojedyncze atomy glinu:



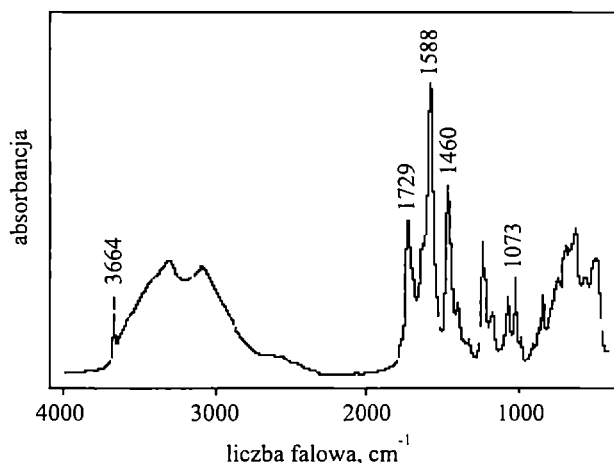
Widma FT-IR pozwalają także na stwierdzenie, że zawartość wolnych grup hydroksylowych maleje wraz z przedłużaniem czasu reakcji (zmniejszanie się intensywności względnej sygnałów przy 1072 cm^{-1} oraz w obszarze 3600 – 3000 cm^{-1}).



Rys. 5. Widma FT-IR produktu reakcji bemitu z kwasem mlekowym (stosunek molowy 1:2) prowadzonej w ciągu: 1 — 3 h, 2 — 9 h

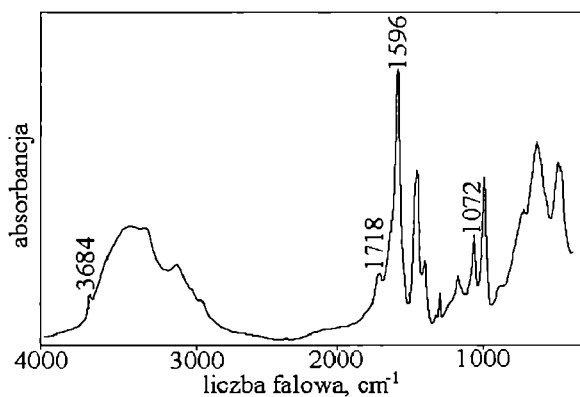
Fig. 5. FT-IR spectra of the products of boehmite with lactic acid reactions (molar ratio 1:2) carried out for: 1 — 3 h, 2 — 9 h

W przypadku reakcji bemitu z cyklicznymi bezwodnikami otrzymuje się pochodne glikoorganiczne zawierające w łańcuchu bocznym grupy karboksylowe. Szczególnie przydatna wydaje się tu być reakcja bemitu z bezwodnikiem maleinowym, której produkt zawiera ok. 80% atomów glinu związanych z grupami karboksylanowymi. W widmie FT-IR (rys. 6) oprócz sygnałów pochodzących od mostkowych wiązań karboksylanowych (1460, 1588 cm^{-1}) obserwujemy też pasma charakterystyczne dla grup karboksylowych (1729 cm^{-1}). Oznacza to, że część grup kwasowych pozostaje wolna i nie reaguje z grupami hydroksylowymi bemitu.



Rys. 6. Widmo FT-IR produktu reakcji bemitu z bezwodnikiem maleinowym

Fig. 6. FT-IR spectrum of the product of boehmite with maleic anhydride reaction



Rys. 7. Widmo FT-IR produktu reakcji bemitu z bezwodnikiem bursztynowym

Fig. 7. FT-IR spectrum of the product of boehmite with succinic anhydride reaction

W analogicznych reakcjach z bezwodnikiem bursztynowym maksymalny stopień podstawienia grup OH wynosi ok. 60%. Jednak widmo FT-IR (rys. 7) wskazuje, że udział wolnych grup kwasowych jest niewielki, co świadczy o możliwości jednoczesnego przereagowania obu grup karboksylowych w układach, w których są one połączone elastycznymi mostkami oligometylenowymi.

Próby zdyspergowania bemitu w żywicach poliestrowych

Reakcje bemitu z bezwodnikami można wykorzystać do syntezy dyspersji KAO w żywicach poliestrowych. Stwierdziliśmy, że bemit reaguje z mieszaninami cyklicznych bezwodników i glikoli w warunkach syntezy żywic poliestrowych. W przypadku żywic otrzymywanych z bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego i glikolu etylenowego z reguły wprowadzaliśmy do cząsteczek żywicy ok. 3% mas. bemitu. Tylko ok. 1/7 tej ilości napełniacza tworzy w żywicy roztwory rzeczywiste, a pozostała część zawierająca ok. 20% AlO_2 i fragmenty poliestrowe występuje w postaci dyspersji cząstek nie ulegających sedimentacji; można je wyodrębnić po znacznym rozcieńczeniu układu acetonem.

PODSUMOWANIE

W wyniku reakcji bemitu z nienasyconymi kwasami organicznymi lub ich bezwodnikami powstają hybrydowe polimery glikoorganiczne, które mogą być reaktywnymi napełniaczami w reakcjach polimeryzacji lub polikondensacji. W przypadku pochodnych kwasu mlekowego można dzięki temu uzyskać napełniacze o wymiarach nanometrycznych.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 15/09/T09/99/01b finansowanego przez KBN. Autorzy dziękują dr. Jeffreyowi Fentonowi i firmie CONDEA-Vista za udostępnienie próbki bemitu („Catapal D”) użytego w badaniach.

LITERATURA

1. Gut A., Kłapyta Z.: *Mineralogia Polonica* 1971, 2, 61.
2. Nour M. A.: *Polimery* 2002, 47, 326.
3. Kacperski M.: *Polimery* 2002, 47, 801.
4. Kacperski M.: *Polimery* 2003, 48, 85.
5. *Japońskie zgłosz. pat.* 109 998 (1976).
6. Apblett A. W., Landry C. C., Manson M. R., Barron A. R.: *Mat. Res. Symp. Proc.* 1992, 249, 75.
7. Landry C. C., Papé N., Manson M. R., Apblett A. W., Tyler A. N., MacInnes A. N., Barron A. R.: *J. Mat. Chem.* 1995, 5, 331.
8. Mehrotra R. C., Rai A. K.: *Polyhedron* 1991, 10, 1967.
9. Kimura Y., Tanimoto S., Yamane H., Kitao T.: *Polyhedron* 1990, 9, 371.
10. Chien J. C. W., Yang Y., Martinez J. R., Dong S., Telluri Y., Jakus K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1991, 29, 495.
11. Cellender R. L., Harlan C. J., Shapiro N. M., Jones C. D., Callahan D. L., Wiesner M. R., MacQueen D. B., Cook R., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1997, 9, 2418.
12. Kareiva A., Harlan C. J., MacQueen D. B., Cook R., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1996, 8, 2331.
13. Florjańczyk Z., Rogalska-Jońska E., Nawrocka K., Molenda A., Affek M.: *Polimery* 2002, 47, 611.

MARIA NOWAKOWSKA^{*)}, ANNA KAREWICZ, MAŁGORZATA KŁOS, SZCZEPAN ZAPOTOCZNYUniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

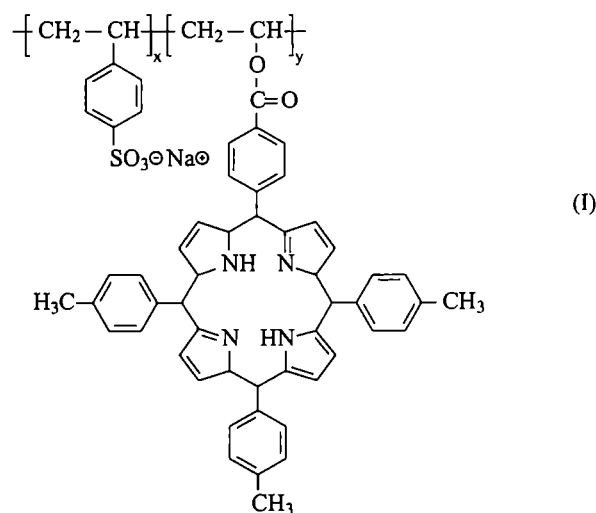
Nowe rozpuszczalne w wodzie fotosensybilizatory polimerowe zawierające chromofory porfiryne

NEW WATER SOLUBLE POLYMERIC PHOTOSENSITIZERS CONTAINING PORPHYRIN CHROMOPHORES

Summary — A comparison of photochemical properties of two amphiphilic polymers: statistical and block copolymers of sodium styrenesulfonate and 5-(4-acryloyloxyphenyl)-10,15,20-tritolylporphyrin [PSSS-*s*-Po and PSSS-*b*-Po, respectively — Formula (I)] is presented. It was demonstrated that both copolymers act as effective photosensitizers. Fluorescence quantum yield of porphyrin chromophores of PSSS-*s*-Po is much higher than of PSSS-*b*-Po. They can influence the photochemical reactions *via* energy transfer or electron transfer. The efficient charge separation in the aqueous solution containing the copolymer and viologen 1,1'-dipropylsulfonate was reached. The kinetics of the reaction of the photooxidation of polycyclic aromatic compounds (such as rubrene), solubilized in aqueous solution of the copolymer, was also investigated (Fig. 3).

Key words: antenna polymers, styrenesulfonate/5-(4-acryloyloxyphenyl)-10,15,20-tritolylporphyrin copolymers, photoinduced electron transfer, porphyrins, photosensitizers.

W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania nad tzw. polimerami antenowymi, których zdolności fotofizyczne są zbliżone do odpowiednich zdolności złożonych wielocząsteczkowych systemów antenowych obecnych w organizmach roślin zielonych. Stwierdzono możliwość zastosowania polimerów tego typu do fotosensybilizacji różnego rodzaju reakcji fotochemicznych, np. syntezy związków organicznych, bądź też degradacji niektórych związków toksycznych obecnych w środowisku wodnym [1]. Duże zainteresowanie budzą obecnie układy zawierające chromofory porfiryne; wynika to zarówno z ich zdolności do absorbowania światła z zakresu widzialnego, jak i ze względu na ich kluczową rolę w procesie fotosyntezy. Cenne byłoby zatem otrzymanie rozpuszczalnych w wodzie polimerów zawierających hydrofobowe chromofory porfiryne. W niniejszym opracowaniu przedstawiamy porównanie właściwości fotofizycznych i fotochemicznych dwu rodzajów kopolimeru styrenosulfonian sodowy (SSS)/5-(4-akryloiloksyfenylo)-10,15,20-tritolilporfiryne (Po): statystycznego (PSSS-*s*-Po) [wzór (I)] i blokowego (PSSS-*b*-Po). Oba te kopolimery otrzymano metodą polimerizacji rodnikowej [2, 3], przy czym do syntezy PSSS-*b*-Po



zastosowano metodę polimerizacji pseudożyjącej [3]. Na podstawie widm ¹H NMR stwierdzono, że PSSS-*s*-Po zawiera 19% mas. (6,5% mol.), natomiast PSSS-*b*-Po 13% mas. (4% mol.) merów porfiryne. Chromatogramy GPC (detektor absorpcyjometryczny, dwie różne długości fali charakterystyczne dla absorpcji PSSS, bądź też Po) wykazują w przypadku obu kopolimerów obecność tylko jednego pasma (piku na chromatogramie) odpowiadającego obu długościom fali i temu samemu czasowi

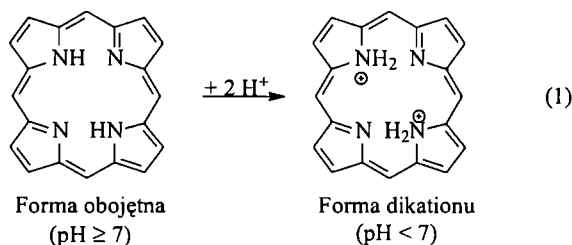
^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję.

retencji. Pozwala to na stwierdzenie, że oba otrzymane związki są kopolimerami, nie zaś mieszaniną homopolimerów.

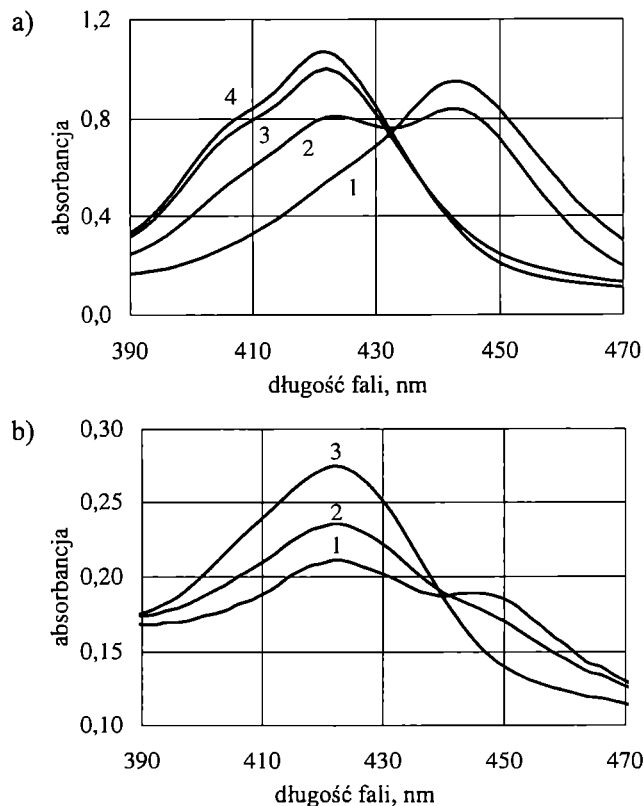
Ustaliliśmy, że makrocząsteczki badanych kopolimerów przybierają w roztworze wodnym konformację pseudomicelnarną. Objętość hydrodynamiczna łańcucha polimerowego zmniejsza się wraz z rosnącą zawartością merów hydrofobowych, co uniemożliwia wyznaczenie średnich mas molowych badanych kopolimerów wprost z pomiarów GPC. W przypadku PSSS-*b*-Po wagowo średnią masę molową kopolimeru (M_w) określono na podstawie M_w prekursora (PSSS, $M_w = 44\ 000$ g/mol) oraz składu kopolimeru jako równy 50 000 g/mol.

W celu zbadania polarności wnętrza pseudomiceli tworzonych w środowisku wodnym przez cząsteczki badanych kopolimerów, zsolubilizowano w nich cząsteczki pirenu, stanowiącego sondę molekularną [4]. Stosunek intensywności pasma III do pasma I struktury oscylacyjnej widma fluorescencji pirenu charakteryzuje polarność środowiska, w jakim się on znajduje — im większa wartość tego stosunku, tym mniej polarne środowisko. W przypadku pirenu zsolubilizowanego w mikrodomenach polimerowych PSSS-*s*-Po stosunek ten wynosi 0,77, zatem polarność wnętrza pseudomiceli jest nieco mniejsza od polarności metanolu (0,75). Natomiast w przypadku kopolimeru blokowego stosunek ten wynosi aż 0,92, a zatem wnętrza pseudomiceli PSSS-*b*-Po charakteryzuje się polarnością porównywalną z polarnością toluenu (0,90).

Właściwości fotofizyczne chromoforów porfiryńowych zależą od pH roztworu ze względu na ustalenie się równowagi kwasowo-zasadowej, którą można schematycznie przedstawić następująco:



Pasma charakterystyczne odpowiadające obu formom porfiryń są obserwowane w widmach absorpcyjnych i emisyjnych badanych związków. Zbadano zatem zależność widm absorpcyjnych oraz emisyjnych badanych kopolimerów od pH ich wodnego roztworu. Na widmach absorpcyjnych PSSS-*s*-Po punkt izobestyczny obserwowano w wąskim zakresie pH od 5,5 do 7,0, a w roztworach o pH < 5,5 obecna była jedynie forma dikationu (rys. 1a) [5]. Natomiast w przypadku PSSS-*b*-Po nawet w warunkach pH = 1 wciąż występuje, obok dikationu, również forma obojętna (rys. 1b). Takie zachowanie badanego polimeru może sugerować, że wnętrza utworzonej w roztworze wodnym pseudomiceli wykazuje znaczną hydrofobowość, co utrudnia proto-



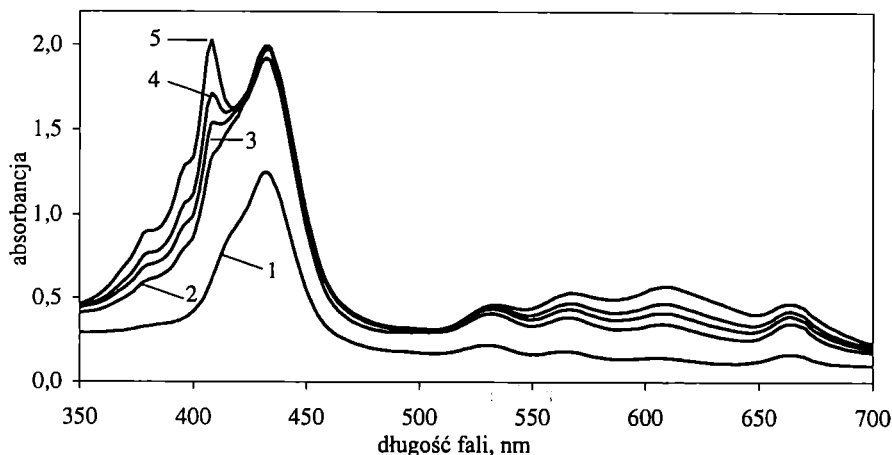
Rys. 1. Wpływ pH wodnego roztworu PSSS-*s*-Po (a) oraz PSSS-*b*-Po (b) na charakter ich widm UV-Vis; a) wartości pH: 1 — 2,6; 2 — 5,8; 3 — 7,3; 4 — 8,3; b) wartości pH: 1 — 0,98; 2 — 1,35; 3 — 3,50

Fig. 1. Effect of pH of aqueous solutions of PSSS-*s*-Po (a) and PSSS-*b*-Po (b) on the characters of their UV-VIS spectra; fig. a) pH: 1 — 2.6, 2 — 5.8, 3 — 7.3, 4 — 8.3; fig. b) pH: 1 — 0.98, 2 — 1.35, 3 — 3.50

nom jego penetrację i utworzenie dikationowej formy porfiryń.

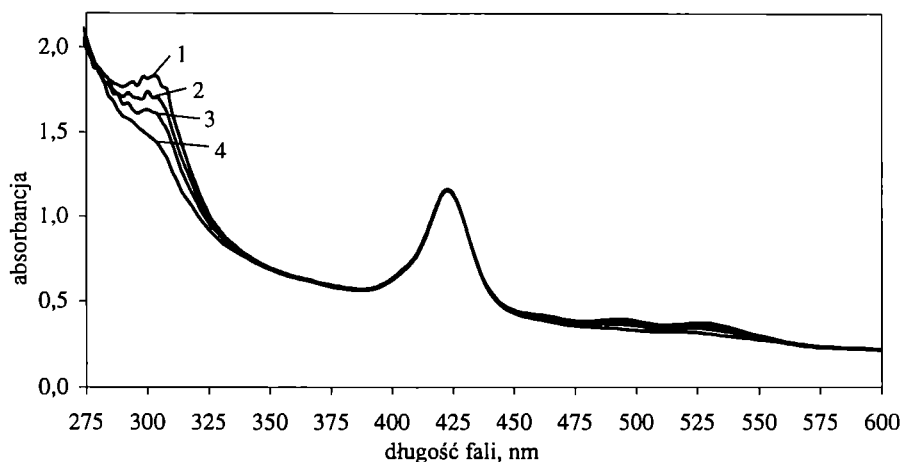
Pomiary widm fluorescencji obu kopolimerów w roztworach zasadowych (pH = 13,0) wykazały obecność dwóch maksimów przy ok. 650 nm i ok. 720 nm, zaś w roztworach kwaśnych (pH = 1,0) — jednego szerokiego maksimum przy ok. 700 nm. Zmierzone wydajności kwantowe fluorescencji chromoforów porfiryńowych w roztworach zasadowych świadczą o tym, że w przypadku kopolimeru statystycznego, wydajność kwantowa ($\phi_f = 0,07$) jest zbliżona do wartości charakterystycznej dla układu modelowego (tetratoliloporfiryń), natomiast kopolimer blokowy charakteryzuje się bardzo małą wydajnością kwantową fluorescencji ($\phi_f = 0,0012$). Jest to najprawdopodobniej spowodowane wzajemnym wygaszaniem chromoforów porfiryńowych stłoczonych we wnętrzu pseudomiceli polimerowej PSSS-*b*-Po.

W celu zbadania efektywności migracji energii wzdłuż łańcuchów polimerowych zmierzaliśmy depolaryzację fluorescencji sondy molekularnej zsolubilizowanej do wnętrza pseudomiceli polimerowej. Jako sondę molekularną wykorzystano tu rodaminę B ze



Rys. 2. Zmiany w widmie UV-Vis wodnego roztworu PSSS-s-Po ($1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g/dm}^3$) zawierającego PSV ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) oraz trietanolaminę (tzw. „sacrificial donor”) ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), pod wpływem selektywnego naświetlania chromoforów Po (filtr „cut-off” 395 nm); czas naświetlania 1 — 0 s, 2 — 30 s, 3 — 2 min, 4 — 10 min, 5 — 30 min

Fig. 2. Changes of UV-Vis spectrum of aqueous solution of PSSS-s-Po ($1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g/dm}^3$), containing PSV ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) and triethanolamine (so called „sacrificial donor”) ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) under the influence of selective irradiation of Po chromophores (filter „cut-off” 395 nm). Irradiation time: 1 — 0 s, 2 — 30 s, 3 — 2 min, 4 — 10 min, 5 — 30 min



Rys. 3. Zmiany w widmie UV-Vis układu: wodny roztwór PSSS-b-Po/zsolubilizowany rubren ($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) pod wpływem naświetlania promieniowaniem monochromatycznym ($\lambda = 425 \text{ nm}$); czas naświetlania: 1 — 0 s, 2 — 5 min, 3 — 15 min, 4 — 35 min

Fig. 3. Changes of UV-Vis spectrum of the system: aqueous solution of PSSS-b-Po / solubilized rubrene ($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) under monochromatic irradiation ($\lambda = 425 \text{ nm}$). Irradiation time: 1 — 0 s, 2 — 5 min, 3 — 15 min, 4 — 35 min

względem na możliwość wzbudzenia jej cząsteczek zarówno bezpośrednio ($\lambda = 552 \text{ nm}$), jak i pośrednio poprzez przeniesienie energii z polimerowych chromoforów Po ($\lambda = 422 \text{ nm}$). Zaobserwowaliśmy znaczną depolaryzację fluorescencji rodaminę B zsolubilizowanej we wnętrzu mikrodomen PSSS-b-Po (anizotropia fluorescencji zmieniła się od $r = 0,119 \pm 0,001$ w przypadku wzbudzenia bezpośredniego do $r = 0,031 \pm 0,005$ w przypadku wzbudzenia pośredniego); świadczy to o efektywnej migracji energii pomiędzy chromoforami porfirynewymi badanego polimeru.

Podjęliśmy również badania fotoindukowanego przeniesienia elektronu w wodnym roztworze zawierającym badany kopolimer (PSSS-s-Po lub PSSS-b-Po) oraz

1,1'-dipropylosulfonian wiologenu (PSV) — rozpuszczalną w wodzie pochodną metylowiologenu. Wzbudzenie chromoforów Po indukuje przeniesienie elektronu z Po do cząsteczki PSV, która po przyjęciu elektronu staje się anionorodnikiem ($\text{PSV}^{\bullet-}$). Przebieg reakcji mógł być łatwo śledzony na podstawie pojawiania się charakterystycznego szafirowego zabarwienia roztworu związanego z absorpcją przez $\text{PSV}^{\bullet-}$ światła w zakresie widzialnym (szerokie, intensywne pasmo absorpcyjne z maksimum przy 610 nm) (rys. 2). Taki wybór akceptora pozwolił na stworzenie układu, w którym dobrze rozpuszczalny w wodzie, obojętny elektrostatycznie akceptor elektronu (PSV) pozostaje na zewnątrz pseudomiceli polimerowej, podczas gdy chromofory porfirynewe bę-

dące donorami elektronu znajdują się w jej wnętrzu. W chwili przeniesienia elektronu akceptor przestaje być elektrycznie obojętny i zostaje odepchnięty przez ujemnie naładowane grupy sulfonianowe hydrofilowej części łańcucha kopolimeru, zmniejszając prawdopodobieństwo powrotnego przeniesienia elektronu. Fakt ten sprzyja trwałej separacji ładunku.

W celu sprawdzenia zdolności fotosensybilizacyjnych omawianych kopolimerów zbadano przebieg reakcji fotoutleniania rubrenu (5, 6, 11, 12-tetrafenylonaftalenu) zsolubilizowanego do wnętrza pseudomiceli polimerowej w środowisku wodnym. Reakcja była inicjowana promieniowaniem monochromatycznym ($\lambda = 425$ nm), absorbowanym jedynie przez chromofory Po kopolimerów (rys. 3). Stałe szybkości reakcji fotoutleniania (reakcja II-rzędu) w przypadku PSSS-*s*-Po i PSSS-*b*-Po wynosiły odpowiednio: $k_{utl} = (2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] oraz $k_{utl} = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$], co wskazuje, że kopolimer blokowy jest nieco lepszym fotosensybilizatorem tej reakcji [6].

Autorzy składają podziękowania za pomoc finansową w realizacji przedstawionych w pracy badań Komitetowi Badań Naukowych (grant nr 4 T09A 014 23). Sz. Zapotoczny dziękuje Fundacji Nauki Polskiej za pomoc finansową (stypendium dla młodych naukowców).

LITERATURA

1. Nowakowska M., Guillet J. E.: *Chem. Brit.* 1991, 327.
2. Nowakowska M., Zapotoczny Sz., Karewicz A.: *Polymer* 2001, 42, 1817.
3. Nowakowska M., Zapotoczny Sz., Karewicz A.: *Macromolecules* 2000, 33, 7345.
4. Kalyanasundaram K., Thomas J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, nr 7, 2039.
5. Nowakowska M., Karewicz A., Loukine N., Guillet J. E.: *Polymer* 2002, 43, 2003.
6. Nowakowska M., Karewicz A., Kłós M., Zapotoczny Sz.: przesłane do publikacji w *Macromolecules*.