

• 综述 •

荧光探针在灵敏表征高分子材料老化中的研究进展

蒋滨莲, 刘强*, 黄玮*, 陈洪兵

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621999)

摘要: 目前高分子材料早期老化或轻微老化的检测和监测面临诸多难题, 最迫切的需要是发展灵敏且高效的表征方法。荧光探针技术作为一种成功应用于生物医学、环境科学和材料科学等多个领域非常灵敏的分析技术, 其低检出限、强直观性的优点预示出它表征早期老化的潜力。高分子材料老化过程中往往会产生自由基物种以及羟基、羧基等基团, 环境应力、湿度和基体极性等性质也会发生改变, 这为荧光探针的刺激响应行为提供了用武之地。本综述简述了多种荧光探针的发展历史, 讨论了靶向前述材料变化的荧光探针的本质机理, 结合材料老化阐述了化学响应荧光探针和微环境响应荧光探针的典型应用以及部分探针的合成方法, 最后对荧光探针技术存在的科学问题与应用挑战等方面进行了系统梳理, 希望对广大同行的研究工作有所裨益。

关键词: 荧光探针; 高分子老化; 早期监测; 刺激响应; 微环境

Application of Fluorescent Probes in Sensitively Detecting the Aging of Polymers: A Review

JIANG Bin-lian, LIU Qiang*, HUANG Wei*, CHEN Hong-bing

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: At present, the detection and monitoring of early aging or slight aging of polymer materials are faced with many difficulties, of which the most urgent need is to develop sensitive and efficient characterization methods. As a very sensitive analytical technology successfully applied in biomedical, environmental science, material science and other fields, fluorescent probe technology has the advantages of low detection limit and strong visibility, which indicates its potential to characterize the early aging of polymers. During the aging process of polymer materials, free radical species, hydroxyl, carboxyl and other groups will often be produced, and the environmental stress, humidity, matrix polarity and other properties will also change, which provides a useful place for the stimulus response behavior of fluorescent probes. In this review, the development history of various fluorescent probes is briefly described, the essential mechanisms of fluorescent probes that label the changes in the aforementioned materials are discussed, the typical applications of fluorescence probes for chemical and microenvironment response are expatiated and the synthesis methods of some probes are exhibited. Finally, the scientific problems and application challenges of fluorescence probe technology are systematically summarized, hoping to be beneficial to the research work of the majority of peers.

Keywords: Fluorescence probe; Polymer aging; Early-stage monitoring; Stimulus response; Micro-environment

收稿: 2022-11-04; 修回: 2022-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(52103131)资助项目

* 通讯联系人: 刘强(1992-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事高分子材料老化机理与规律、服役可靠性和理论计算研究。
E-mail: forliubinjiang@163.com; 黄玮(1971-), 女, 博士, 研究员, 主要从事辐射化学和高分子材料研究。E-mail: huangwei839@126.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.07.005

物质分子吸收特定能量的光子后,电子由基态跃迁至不稳定的激发态;如果电子被激发后自旋方向不变,那分子轨道里的电子仍然是配对的,此时电子自旋多重度为 1,体系处于单重激发态;如果被激发的电子改变了自旋方向而不再配对,此时电子自旋多重度为 3,体系处于三重激发态^[1]。激发态可以通过许多方式释放多余的能量而返回基态^[2~4],分子从被激发到失活的整个光物理过程可以通过直观的 Jablonski 能级图进行解释(图 1)^[5]。根据 Kasha 规则,一切重要的光化学和光物理过程都是从最低单重激发态或最低三重激发态开始的,但是也存在较少的反 Kasha 规则的情况^[6,7]。荧光发射一般是体系由单重激发态最低振动能级退激至基态各振动能级的过程,磷光发射一般则是体系由三重激发态退激的过程^[8,9]。他们都属于辐射失活的光物理过程,通常伴随着不同波长和强度的可见光发射。Acuña 回顾了 1575 年首次发现荧光现象的历史^[10],自那之后,能够发射荧光的物质分子的制备和应用受到人们的广泛关注^[11,2]。英国科学家 Perkin^[13]发明了人类历史上第一种合成荧光染料苯胺紫后,大量具有荧光性质的染料如苯并吡啶^[14]、二苯并- γ -吡喃^[15]等陆续被制备出来。荧光染料的出现为荧光分子的应用开辟了全新的发展方向,将荧光染料与分子检测结合起来,形成了荧光探针的雏形。根据这一思路,1867 年德国化学家 Goppelsröder

设计出首例荧光探针分子^[16],利用荧光染料与铝离子之间的络合作用实现了对铝离子的检测。

荧光探针分子一般由荧光团(fluorophore)、识别基团(receptor)和连接臂(spacer)构成^[17]。其中荧光团是荧光信号源,识别基团是靶向特定目标物的基团,连接臂则是连接二者的桥梁。荧光团一般由芳环、稠环和稠杂环等共轭结构组成,如罗丹明^[18]、香豆素^[19]、苾、蒽、萘、菲等^[20~24];典型的活性基团则有醛、氨基、羧酸、酰氯、自由基以及复杂的酯结构等^[25~28]。影响荧光探针分子的荧光发射机理的原因主要包括:光诱导电子转移(photoinduced electron transfer, PET)、分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)、扭曲的分子内电荷转移(twisted intramolecular charge transfer, TICT)、荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)、激发态分子内质子转移(excited-state intramolecular proton transfer, ESPT)、聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)等^[29~33]。其中基于 PET 机理的荧光探针最为常见,识别基团通常是脂肪胺、芳胺及其衍生物^[34];又因其结合受体后电子转移发生在最高占据轨道(HOMO)或最低空轨道(LUMO),可再细分为实现荧光的“关-开”(turn-on)或“开-关”(turn-off)型不同转换方式的探针^[35]。基于 ICT 机理的荧光探针的荧光团上分别连有推电子基团和吸电子基团,识别基团与

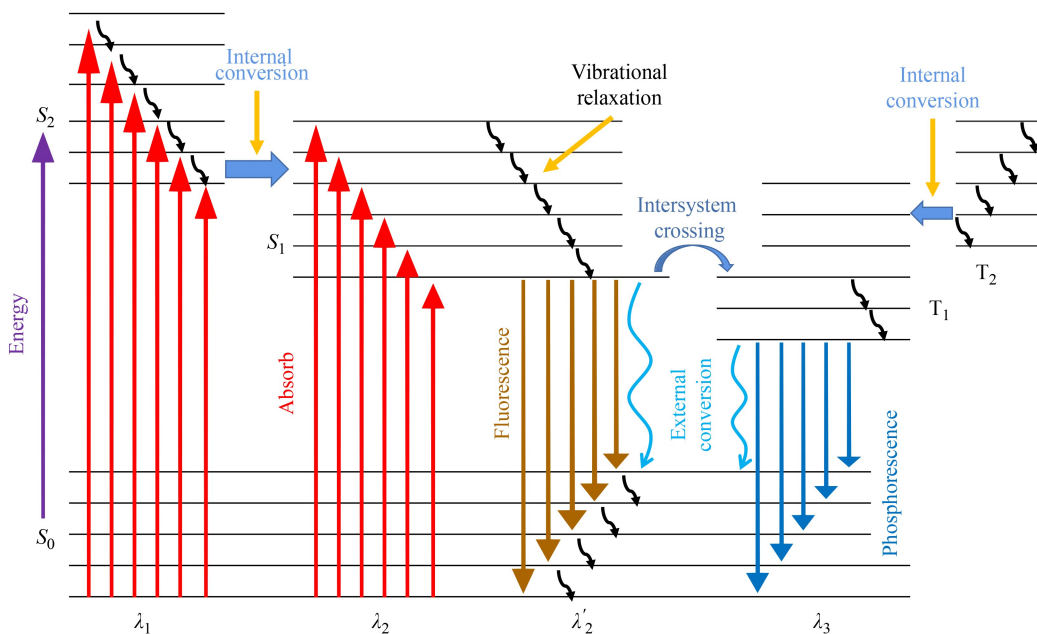


图 1 解释荧光和磷光产生机制的 Jablonski 能级图

Figure 1 Jablonski diagram used to explain the generation mechanism of fluorescence and phosphorescence

目标物的结合将影响荧光团的电子推-拉作用,导致紫外吸收和荧光发射波长的变化(出现红移或蓝移),宏观上表现为溶液颜色和荧光颜色的变化^[36]。FRET 探针要求供体与受体荧光团的吸收光谱要有一定重叠,且有合适的量子产率和距离(一般小于 10 nm),才能实现荧光光谱的红移而被检测到^[37]。基于 ESIPT 机理的荧光探针在激发时易形成互变异构体,与目标物反应前后通常发生键的断裂,具有很大的斯托克斯位移,可消除干扰且可信度高^[38]。AIE 荧光探针分子在自由状态时,分子内旋转导致激发态的非辐射衰减和荧光淬灭;当 AIE 分子聚集后,分子内的旋转被抑制,从而导致荧光增强^[39],可实现原位监测聚合物的聚合过程、构效关系、链段固态分子运动等溶液性质和聚集体性质^[40]。

随研究和应用的深入,荧光探针已经发展出了很多具有特色和代表性的基团。荧光探针目前已经应用于生命检测、水体追踪、分子识别^[41~44]、气体检测^[45,46]、危化品检测识别^[47,48]、温度监测^[49]、高分子废料回收筛选识别^[50]、高分子填料结构分析^[51,52]、高分子材料的损伤自报告和自修复^[53]等多个领域。已有研究人员介绍了新型荧光化学传感器^[54],总结了荧光探针在检测细胞内生物活性分子^[55]、金属离子或膜张力等方面的应用^[12,56~60]。绝大部分荧光探针可以随着所处的环境性质变化而灵敏地作出响应,包括 pH 值、粘度、极性、自由体积^[61]、温度、化学反应和应力等^[62~64];其响应特征则是荧光探针的荧光性质变化,如激发和发射波长、强度、寿命以及偏振等可观测的荧光性质。究其本质,粘度和应力改变探针分子构象发生变化的动力学过程,pH 值和化学反应通常改变探针的官能团而影响分子振动和电子结构,最终影响其激发和退激行为伴随的光物理和光化学过程^[65,66]。基于荧光探针特异性识别目标物的性质,预示着其具有表征高分子材料老化的潜力^[67]。尽管荧光探针在监测高分子老化的应用不如在生物领域广泛,目前利用荧光传感器表征高分子材料结构与性能变化的研究如雨后春笋般出现^[68,69]。

许多高分子材料具有优良的弹性、减震性、抗磨性、降噪性或密封性^[70,71],在航空航天、核电、国防及基建等领域的设备设施中有着广泛的应用^[72~75]。为了更好地说明荧光探针分子在高分

老化中的应用,首先对材料的老化做简要介绍。高分子材料在长期服役过程中,辐射、热、应力和湿气等会导致其结构破坏和性能降低^[76,77],我们课题组在相关研究中取得了一些重要进展^[78~81]。高分子材料的老化机理包括化学老化和物理老化,两者往往同时发生且无法单独分离^[82]。化学老化是指通过发生化学反应使材料的分子结构发生变化,通常具有不可逆性和毁灭性,如断链、分解、重排和交联等^[83];物理老化是高聚物通过链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的松弛过程^[84,85],此过程不发生分子层面的反应,因此通常具有可逆性,如助剂迁移、再结晶和分相等^[86,87]。高分子材料老化会导致材料多尺度结构变化,聚合物出现官能团取向富集或自由体积减少、增塑剂迁移析出、应力开裂、永久变形等现象^[88,89];微观上出现羰基、羟基、羧基、自由基等一系列活性基团或中间体^[90]。高分子材料发生老化会影响材料的服役性能或功能,降低其可靠性^[91]。由于高分子材料的性能劣化趋势往往呈现诱导期,常规检测手段无法识别此阶段性能的变化,而在多因素耦合服役条件下,材料的性能在诱导期后可能急剧下降甚至失效,因此早期老化的灵敏表征检测显得尤为重要^[92,93];特别是材料处于较温和条件下发生缓慢的老化,需要更加灵敏的检测手段。国防军工等尖端领域面临的长时多因素耦合条件下的老化对灵敏检测需求更加紧迫^[94]。假若在高分子材料老化初期就能发现并予以整治或替换,将会大大提高装备的使用寿命和可靠性,减少安全事故的发生,在很大程度上也能节约成本。

荧光探针提供了检测聚合物结构与性能变化的新方法^[95],Bosch^[96]认为荧光探针能探测微环境的变化,可用于监测高分子的聚合和降解等过程。荧光探针分子能捕捉到聚合物老化带来的变化,它随所处环境的物理化学性质变化而灵敏地改变荧光性质,是一种在分子水平上研究聚合物结构变化的传感器^[23,25,97]。按响应原理可将荧光探针分为化学响应型和微环境响应型两大类,前者与老化后产生的小分子发生化学反应,后者响应基体微环境的变化,过程中可能伴随自身结构的改变。根据反应类型不同,化学响应型荧光探针又可再进行细分,其中氮氧化物荧光前体的荧光受到抑制,与老化产生的自由基发生化学反应后,荧光重新发射出来,以此跟踪老化进程^[98];小

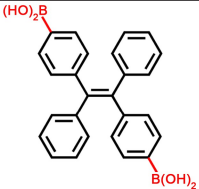
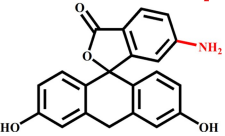
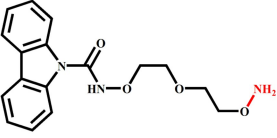
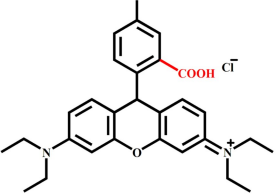
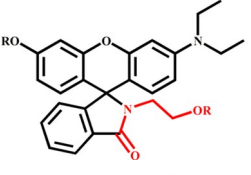
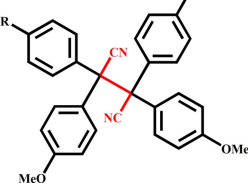
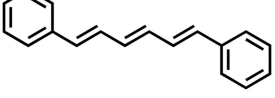
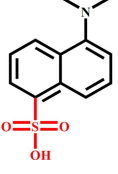
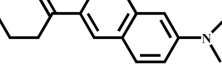
分子反应型荧光探针的荧光并没有被抑制,它的活性基团会与材料老化后产生的羟基羧基等小分子发生化学反应,游离的荧光探针得以永久固定在聚合物链上进而被清洗后检测到^[99]。微环境响应型则是指分子构象会随环境应力、湿度、极性等发生变化,或响应环境刺激形成新的稳定结构,引起荧光强度及最大发射波长改变的一类荧光探针^[100]。20 世纪末,Loutfy 和 Otsuki 等即开展了荧光探针特异性响应介质极性、刚性、环境湿度变

化的初步探索工作^[101,102]。值得一提的是,利用聚合物老化后结构变化导致的本征荧光行为,在不加任何探针的情况下即可表征其老化进程^[103]。此外,藉由荧光探针在生化领域的长期发展,部分化学反应荧光探针已成功商业化,直接购买即可使用。本文对此部分探针不做讨论,仅讨论 PFN 和应力探针等仍需要使用者自己制备的探针。表 1 列出了近几十年常用于聚合物的一些典型荧光探针^[104~121]。

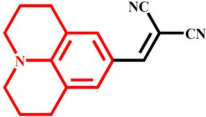
表 1 典型荧光探针
Table 1 Typical fluorescent probes

序号	结构式	名称	响应目标	基材	参考文献
1		TMD BIO 菲-氮氧自由基	碳自由基	聚异戊二烯	[104]
2		BPANIT 9,10-双(苯乙炔基)蒽氮氧自由基	活性氧	烟雾气体 聚氨酯	[105,106]
3		BTMIOA 9,10-双(1,1,3,3-四甲基异 吲哚基-2-氧基-5-苯基)蒽	碳自由基	聚丙烯	[107]
4		TMAO 1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢- 2-氮杂苯-2-基氧基	碳自由基	聚丙烯	[108]
5		CU-T• TEMPO 香豆素	碳自由基	聚甲基丙 烯酸甲酯	[26,109]
6		NTEMPO 2,2,6,6-四甲基-4-(2- (萘-1-基)烯丙基)哌啶-1-氧自由基	碳自由基	偶氮二 异丁腈	[110]
7		N,N-(2,5-二叔丁基苯基)-1,7- 二(1,1,3,3-四甲基异吲哚-2-基氧基- 5-乙炔基)-蒽-3,4,9,10-四羧基二亚胺	碳自由基	乙烯降冰片 烯共聚	[98,111]
8		DPBA 3-(10-苯基-9-蒽基)苯硼酸	羟基	聚丙烯	[112]

续表 1

序号	结构式	名称	响应目标	基材	参考文献
9		TPEDB 四苯乙烯二硼酸	羟基	聚酰亚胺	[113]
10		AF 6-氨基荧光素	羧基	聚酰亚胺	[113]
11		CCOA N-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基] 咪唑-9-甲酰胺	羧基	多糖	[114,115]
12		TMRITC 异硫氰酸罗丹明 B	氨基	聚酰亚胺	[113]
13		Rh-OH 3'-(二乙基氨基)-6'-氧基-2-(2-乙氧基)-3a,4a',7a,9a'-四氢螺 [异吲哚-1,9'-黄嘌呤]-3(2H)-酮	应力 紫外光	聚氨酯	[18]
14		DFSN 二苄基琥珀腈	应力	聚甲基丙烯酸甲酯 聚苯乙烯	[68,116]
15		TASN 四芳基琥珀腈	应力	聚苯乙烯 聚己内酯	[117,118]
16		DPhHT 1,6-二苯基-1,3,5-己三烯	应力	环氧树脂	[119]
17		POPOP 1,4-双(5-苯基噁唑)苯	应力	环氧树脂	[119]
18		DNSA 丹磺酸	湿度	羟丙基纤维素	[102]
19		Prodan N,N-二甲基-6-丙酰-2-萘胺	极性	聚乙烯	[120]

续表 1

序号	结构式	名称	响应目标	基材	参考文献
20		9-(2,2-二氯乙烯基)久洛唢	极性 刚性	聚甲基丙 烯酸甲酯	[121]

荧光探针分子作为传感器,通过检测材料的荧光性质即可获得老化位点、分布和老化程度等信息,据此检测和监测高分子老化进程^[24,62]并分析降解机理与规律^[122]。荧光探针对亚微粒具有可视的亚纳米级空间分辨和毫秒级响应时间^[123],是一种灵敏度高、选择性好、检出限低、直观性强的微量分析技术。它可通过明显的发光或光谱变化来实现定性或定量检测^[124],具体表现为:(a)灵敏度极高,可实现单分子检测^[125]; (b)检测限极低,可达 10⁻⁹ mol/L^[126]; (c)有较宽的线性范围和较大的量子产率^[127,128]。与传统的原子力显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM) 等电子显微镜相比,以 CLSM (confocal laser scanning microscope) 为代表的荧光成像技术具有大尺度、无损光切片、快速二维成像和三维重构等优点,且操作比较简便,可实现快速、原位、动态及三维可视化分析^[52]。随着近年来 CLSM 技术的发展,荧光的检测更加便利,增加了三维的荧光信息,推动了荧光探针在 高分子领域的进一步应用。

Lu^[112,113]、Bottle^[98,104] 及 Otsuka^[116,118] 课题组分别拓展了小分子响应荧光探针、自由基响应荧光探针和应力响应荧光探针在 高分子材料中的应用,提高了检测灵敏度。荧光探针表征高分子材料结构与性能的关系已成为研究热点,系统梳理和总结荧光探针的现状、进展及应用瓶颈,有助于理解相关领域的基础科研和工程实际问题。唐本忠^[32,40,129~132]、章晓波^[133]、Fu^[134] 和 Terai^[135] 等都曾介绍荧光探针的应用及发展历程,然而目前鲜有专门针对荧光探针在 高分子材料老化表征领域的应用及原理进行系统总结的工作。因此,本文将针对高分子老化过程中的荧光表征研究进展进行综述,阐述荧光探针的合成和表征机理,讨论荧光探针在材料老化中的应用,总结荧光探针技术目前存在的不足和面临的挑战,最后展望荧光探针在 高分子材料老化中的发展前景。

1 反应型荧光探针

反应型荧光探针可通过形成共价键而锚定目

标位点,增强相互作用,或化学反应形成共价键后,体系的电子结构变化明显,斯托克斯位移偏大,易于检测区分。本节主要介绍自由基响应的氮氧化物荧光前体(profluorescent nitroxide, PFN)和识别羟基等基团的小分子反应型两种荧光探针。

1.1 氮氧化物荧光前体 (PFN)

大多数聚合物在热老化、光氧化以及辐射老化等过程中都会发生自由基反应^[136,137],主链或侧链断裂产生游离的烷基自由基,尤其与氧接触后产生羟基自由基、烷氧自由基等其他初始自由基^[138~140]。若不加干预,将加快材料老化的进程,且一般情况下初始自由基的浓度与老化程度相关。因此提高聚合物材料耐老化性能的关键就在于防止初始自由基的产生,并及时捕捉和稳定已产生的活性自由物质^[140]。Scaiano 等利用荧光探针捕获自由基^[109],证明了自由基在聚甲基丙烯酸纸薄膜光分解中的中介作用。Wang 等^[141]利用两种经典荧光共轭聚合物之间的协同效应实现了固体荧光法检测羟基自由基的浓度。通过调整两种聚合物的比例还可提高最大荧光强度^[142]。

氮氧化物荧光前体 (PFN) 可捕获碳自由基,是一种将稳定的氮氧自由基与荧光发色团通过共价键连接的本征荧光受抑制的探针 (表 1, 序号 1, 3~7)。PFN 的活性基团具有氮氧自由基结构,与荧光发色团部分存在较强的自旋轨道耦合作用,增强了三线态-单线态反系间蹿越而高效地抑制产生荧光去激发的过程^[143,144],整体不表现出荧光性质或表现出较低的荧光。氮氧自由基与老化产生的游离自由基发生化学反应后,原本被抑制的荧光发射即可重新发射出来,容易被荧光显微镜检测到^[98]。特别地,由于氮氧自由基型荧光探针可以同非氧中心自由基反应,除了表征老化进程,还兼具清除自由基的功能,因而可以提高材料稳定性^[145]。与氧自由基相比,以碳为中心的自由基存活寿命很短,难以捕捉和抑制^[146]。自 20 世纪 90 年代以来,文献报道碳自由基捕获剂的大致包括羟胺、受阻酚、苯并呋喃酮类等,常见结构如图 2(a)~2(c) 所示。Blough 发现共价连接的

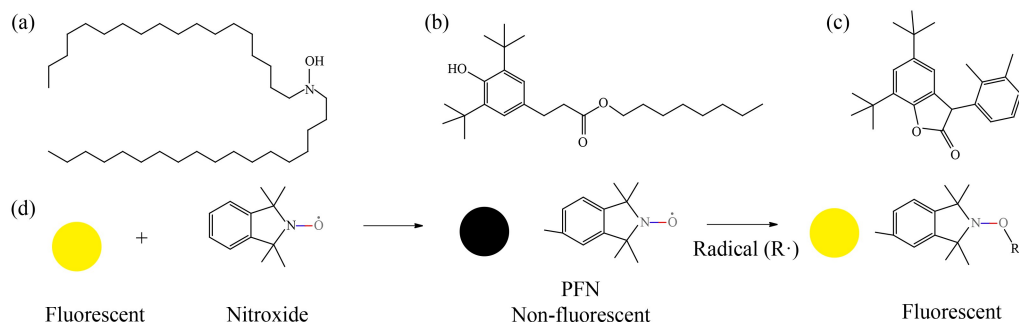


图2 (a)羟胺,(b)受阻酚和(c)苯并呋喃酮的结构式及(d)PFN的荧光发光示意图

Figure 2 Structural formula of (a) hydroxylamine, (b) hindered phenol and (c) benzofuranone; (d) schematic diagram of fluorescence quenching and turn-on luminescence for PFN

氮氧化物-荧光团加合物可用作自由基反应非常灵敏的光学传感器^[147,148],Chernikova用量子化学计算结果验证了这一实验过程^[149]。2001年,Scaiano在此基础上,将2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-Tetramethylpiperidoxyl, TEMPO)与香豆素及其他荧光团共价结合形成荧光前体结构^[109],后来被广泛用作聚合物荧光检测传感器。图3显示了其中一种传感器的典型合成路线。Kálai尝试在TEMPO上连接更多活性基团以加强该结构的清除能力^[150]。表1列出了典型氮氧自由基的结构和应用场景。PFN一般在材料制备时掺入以便捕捉老化反应过程中产生的自由基中间体^[151],对具有残余自由基的材料而言,后期加入也有望实现表征目的。稳定的氮氧自由基部分不会引发降解和发生二聚反应,也较难与氧中心自由基形成稳定的化学键,但是它们可以与碳、氮和磷为中心的自由基高效反应^[152],并淬灭电子激发态。氮氧化物荧光探针用于表征聚合物老化时,涉及捕获小分子自由基或大分子前体产生的自由基。当氮氧化物捕获自由基或被本身还原后,它产生具有强荧光的抗磁性烷氧基胺^[153],就会返回正常的荧光发射状态^[154],如图2(d)所示。这一过程使得荧光发色团的量子产率显著增强,荧光探针检测极限可达 10^{-9} mol/L^[155]。可通过量化重新产生的荧光强度或研究其动力学来反映老化程度。

Bottle课题组对TEMPO类结构的应用进行了深入研究,制备出多种不同荧光团结构的PFN荧光探针^[24,106,156,157],并选择性地应用于聚丙烯材料中^[151]。聚丙烯热氧化降解过程中很快产生烷基自由基,加入过氧化苯甲酰可以促进这一过程^[107]。实验发现,在100℃含氧条件下加热1h

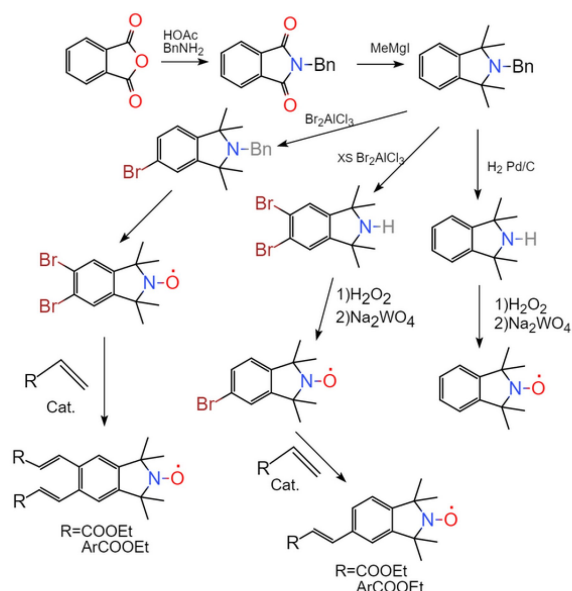


图3 一种PFN的合成路线

Figure 3 Typical synthesis route of PFN

就能在聚丙烯块上观察到明亮的荧光区域。随着时间的延长,荧光区域呈现出向外辐射的趋势,这一工作揭示了老化过程中自由基传播的方向。此外,Blinco还利用TMAO(1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenylene-2-yloxy,结构式见表1)与老化产生的甲基自由基反应后会形成具有荧光发射特性的抗磁性甲氧胺加合物的特点,将TMAO用于监测聚丙烯光氧化的降解过程^[108]。对比掺杂荧光探针前后的样品,可以看到荧光光谱发生的明显变化(图4):聚丙烯掺杂TMAO荧光探针后,随老化时间延长荧光强度有明显增加;而未掺入TMAO的聚丙烯荧光强度几乎没有变化^[108]。值得注意的是,30h后仍可以检测到明显的荧光,但强度有所下降,这可能是因为加合物发生二次氧化导致荧光强度减弱。该工作反映出在

光氧化过程中,荧光氮氧化物赋予了聚合物基质稳定性,并发出反映自由基降解水平的荧光信号。

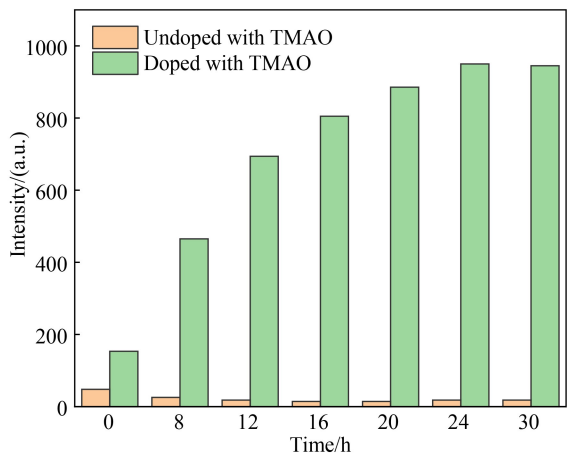


图 4 掺入 TMAO 前后聚丙烯在紫外光老化后的荧光光谱对比

Figure 4 Comparison of fluorescence spectra of polypropylene subjected to UV light aging

在表征聚合物氧化老化性能时,羰基指数也常作为参考之一,羰基指数越大说明氧化更严重。如图 5(a)所示,与未掺杂的聚丙烯材料相比,掺杂了 TMDBIO 荧光探针 (phenanthrene nitroxide, 结构式见表 1) 的聚丙烯材料的羰基指数上升速度更慢^[104,158],动力学研究表明其氧化诱导期更长,这与前文所述结论一致。PFN 的性能与受阻胺稳定剂 (hindered amine light stabilizer, HALS) 类似,可以作为聚丙烯的热氧化和紫外线稳定剂^[159]。与 HALS 不同的是,如果将 PFN 的荧光强度用适当的荧光标准进行归一化(图 5b),在老化诱导期结束前可以给出一个比较稳定的指标:荧光强度随老化时间几乎呈线性增加,表明 PFN 可作为荧光传感器有效且灵敏地表征自由基导致的累积损伤。

Moad 报道荧光探针可直接用于实时测量脉冲激光光解 (PLP) 实验中产生的初级自由基浓度^[110],可测量小于 10^{-7} mol/L 的瞬态自由基浓度。Baquey 发现 TEMPO 能与 $\cdot\text{CH}_3$ 反应^[160],可能抑制材料辐射老化过程中辐解气体(如甲烷、乙烷等)的产生和自由基老化反应,从而提高基体材料对热和紫外光的稳定性^[98]。PFN 自身还具有较好的辐射稳定性,已有研究发现含芳环的 PFN 由于紫外和热裂解, α 化学键断裂破坏后还能再结合恢复^[152]。即使 PFN 降解,其本身具有的芳环或稠环结构也可能提高大分子链的稳定性^[161]。

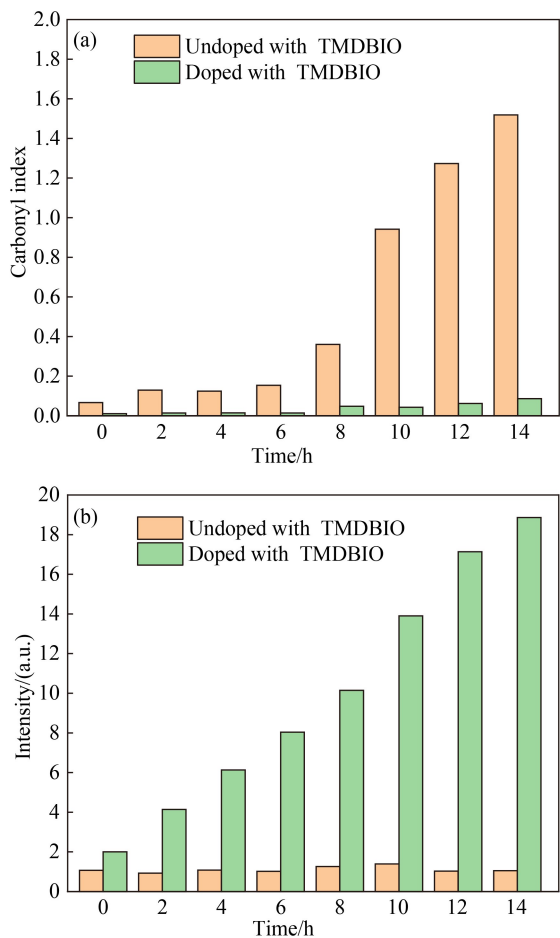


图 5 掺入荧光探针前后聚丙烯的 (a) 羰基指数和 (b) 荧光强度对比

Figure 5 Changes of (a) carbonyl index and (b) fluorescence intensity of polypropylene with and without fluorescent probe

与氮氧化物的介导聚合 (nitroxide-mediated polymerisation, NMP) 一样^[162],氮氧化物荧光探针不仅可以作为端基,还可以作为两条聚合物链之间的纽带,在制备聚合物材料时不需要再使聚合物官能化或额外加入催化剂。

1.2 小分子反应型荧光探针

常用的聚合物材料在老化过程中会发生化学反应,产生羟基、氨基、羧基、羰基及其他活性氧基团。选择合适的荧光探针与这些基团结合,可以从不同分子角度反映老化程度^[163]。利用多种探针靶向不同老化途径产生的特征分子,还可以研究材料在多因素耦合条件下的老化机理^[113]。与 PFN 不同,小分子反应型荧光探针的发色团荧光未被抑制,它直接与基团发生反应而固定在聚合物老化位点上,可通过检测老化后聚合物材料发出的荧光信息表征出老化反应的程度。不同于

PFN 探针在材料制备时掺入其中,小分子反应型荧光探针一般在材料老化后再掺入。可实施的方法有两种:一种是浸渍法,直接将老化后的高分子材料浸泡在荧光探针溶液中,时间通常是三天至一周;另一种是超声法,利用超声波加速探针分子掺入高分子材料中,再用特定的溶剂(如甲醇)洗去多余的探针,一般可在几分钟内完成。随着超声设备的普及,浸渍法逐渐淡出人们视线。该类探针的难点是将探针均匀掺入到一定深度的材料基体中与特定老化基团反应结合,以及彻底去除未参与反应的探针分子。

荧光探针分子可以捕捉有机废物产生的自由基和相关的活性氧物种(reactive oxygen species, ROS)^[164]。Peinado 将对二甲氨基水杨酸(p-DA-SA)和俄勒冈绿(OG)这两种对过氧化物敏感的荧光探针掺入到聚氨酯-丙烯酸酯中以评估粘合剂光降解早期的物理或化学变化^[90]。观察到随着光氧化时间的增加,荧光强度因过氧化物含量的变化而改变,如图 6 所示。尽管两种荧光探针的荧光光谱不同,但都表现出随老化时间的延长其荧光强度逐渐减弱的趋势,这归因于在光降解过程中形成了能够淬灭发射荧光团激发态的氧化产物,如过氧化物等。

北京化工大学的 Lu 课题组近期选用了几种对羟基、氨基、羧基有响应的荧光探针来检测材料微弱的老化程度。目前已成功用于聚丙烯和聚酰亚胺材料中,证明了荧光探针灵敏表征材料老化的可行性和优势^[112,113]。3-(10-苯基-9-蒽基)苯硼酸(DPBA)和四苯乙烯二硼酸(TPEDB)含有硼酸结构(表 1),能与羟基形成刚性的硼酸酯而固定在老化位点上。老化后将 DPBA 以超声标记的方式掺入聚丙烯,检测到材料在 60 °C 条件下热老化几十分钟后的荧光面积明显增多,青色荧光区域明显变大(图 7),并预测了其增长趋势。这个条件对聚丙烯而言十分温和,相同条件下即使热老化 21 天的样品也不能用红外光谱法检测出差异,证明荧光探针法表征材料老化具有非常优异的灵敏性。由于聚酰亚胺在水热老化和氧化过程中存在不同机理并产生不同的老化产物,Zhang 将 TPEDB、6-氨基荧光素(AF)、异硫氰酸罗丹明 B(TMRITC)三种荧光探针同时作用于聚酰亚胺膜,分别靶向老化过程中产生的羟基、羧基和氨基,建立了一种具有高时空分辨率的荧光成像方法,以识别和量化聚酰亚胺的不同老化途径,为多

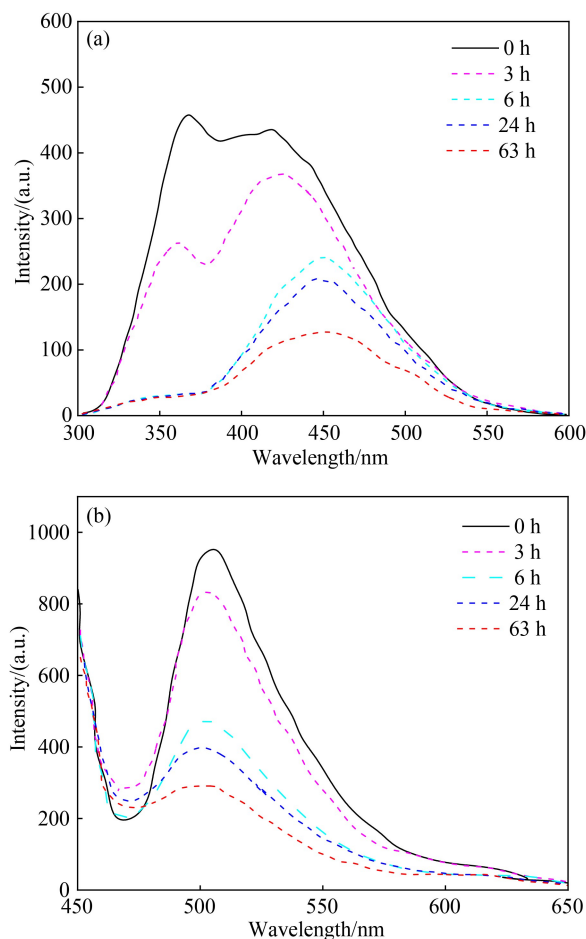


图 6 掺入(a) p-DASA 和(b) OG 的聚氨酯-丙烯酸酯在不同辐照时间下的荧光光谱

Figure 6 Fluorescence spectra of (a) p-DASA and (b) OG in polyurethane acrylate at different irradiation time

因素耦合情况下研究聚合物材料的主要降解机制提供了一种新方法^[113]。但我们发现将 DPBA 应用在成分复杂的三元乙丙橡胶商业产品时发现,120 °C 空气气氛下老化 30 天后材料荧光强度能看出趋势但变化不明显,基体效应会对实验结果造成影响,严重影响荧光探针技术的应用。

2 微环境响应型探针

与反应型荧光探针对特定分子产生响应不同,微环境响应荧光探针能识别出基体材料整体性质的差异,可表征如施加在材料上的应力、材料所处环境的相对湿度、材料自身极性等的变化。本小节主要介绍应力、湿度和极性微环境响应探针在高分子材料老化表征中的应用。

2.1 应力响应型荧光探针

Liu 等通过连续自成核退火技术和主曲线法研究了不同单轴拉伸应力下高密度聚乙烯的光氧

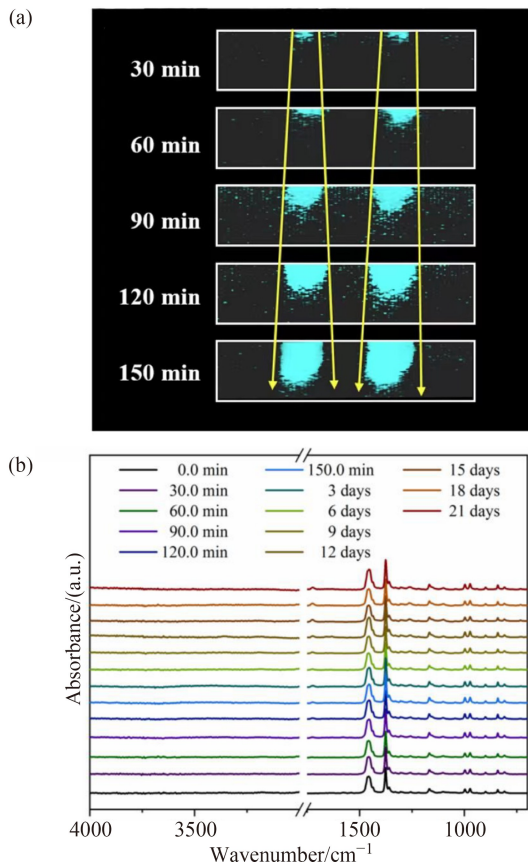


图7 聚丙烯在不同老化时间的(a)荧光图和(b)红外光谱图^[112] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 (a) Fluorescence image and (b) infrared spectra of polypropylene at different time (Reprinted with permission from Ref. [112]; Copyright 2020 American Chemical Society)

老化行为,证实了应力对聚乙烯老化有加速和抑制双重作用^[165,166],体现在物理老化和化学老化两个方面。可见应力的存在可能会引起材料的物理和化学结构发生变化,改变材料的老化进程^[167,168],其影响不可忽视。因此检测材料遭受的应力历史、当前应力状态和应力导致的损伤非常重要。Torkelson 使用荧光探针表征受限聚合物薄膜中玻璃化转变温度^[169],已实现连续测量薄膜和超薄薄膜中的物理老化现象,并确定聚合物膜中物理老化率的纳米级分布信息。

Olmos 发现荧光探针的荧光强度与材料的变形程度成正相关^[119],可利用荧光强度来监测聚合物的张力状态,选择合适的荧光探针即可检测聚合物材料在应力作用下的微小变化。这类荧光探针在力作用下大部分发生化学键断裂^[170],产生较为稳定的荧光团并发射荧光,可监测裂纹、结晶等

老化行为的进程^[68,171,172]。Chung 等^[173]发现三肉桂酸聚合物膜在应力作用下,发射荧光的肉桂酰基能沿裂纹扩展再生,利用荧光显微镜可观察到裂纹的准确位置并监测老化进程。Otsuka 课题组重点研究了四芳基琥珀酰腈(TASN)及其衍生物在聚苯乙烯、聚己内酯、聚硅氧烷中的应用^[116,117,174,175]。Kato 以星形荧光探针 TASN 为聚合中心,合成了聚己内酯^[176],在应力作用下 TASN 断键生成稳定的荧光自由基,这可能与探针分子携带的氰基有关,机理如图 8(b)所示。据 CLSM 图像分析,在机械应力下材料缩颈的起始点就出现局部黄色荧光,且荧光强度和区域随拉伸强度的增大而增加(图 8a)。除了宏观上表征颈缩过程以外,TASN 还可用于微观表征。当试样拉伸至 50%形变后,在聚合物材料的颈缩区域能观察到各向异性荧光图案;拉伸至 200%形变后,观察到沿拉伸方向存在取向良好的纤维状形貌。即使消除机械应力后荧光依然存在,表明 TASN 自由基仍以激活状态存在于拉伸产生的层状晶体中,荧光不可逆且有比较好的稳定性。荧光探针提供了直接观察聚合物结晶及裂解的可视化方法^[177],便于进一步了解和观察聚合物材料中层状晶体结晶过程中的微观应力,同时在监测应力老化进程方面具有良好的应用前景。值得注意的是,在合成 TASN 时(图 8c)使用了剧毒物质氰化钾,提高了该探针的制备和应用门槛。如何安全地合成和引入荧光探针也是今后需要克服的难点。

2.2 湿度响应型荧光探针

水或环境湿度也是研究材料性能及老化过程中常需考虑的因素之一。去离子水长时间浸入某些聚合物后,会使材料剧烈膨胀,呈现出明显增加的多孔结构^[178]。水在断链反应中起着关键作用,与辐射老化之间可能存在耦合效应^[79,81],从而促进更大的聚合物网络的改变。材料中水的存在能促进含苯硅橡胶中游离苯和硅烷醇侧基的形成,降低链内环化反应的可能性^[179]。Otsuki 以丹磺酸(DNSA)为荧光探针,研究相对湿度对羟丙基纤维素(HPC)荧光特性的影响^[102],结果表明:环境湿度对荧光探针的影响主要体现在最大发射波长($\lambda_{\max}$)和最大荧光强度($I_{\max}$)两方面。如图 9 所示,随相对湿度的增加, $\lambda_{\max}$ 产生红移且 $I_{\max}$ 随之降低,大致呈线性关系。动力学研究表明,荧光强

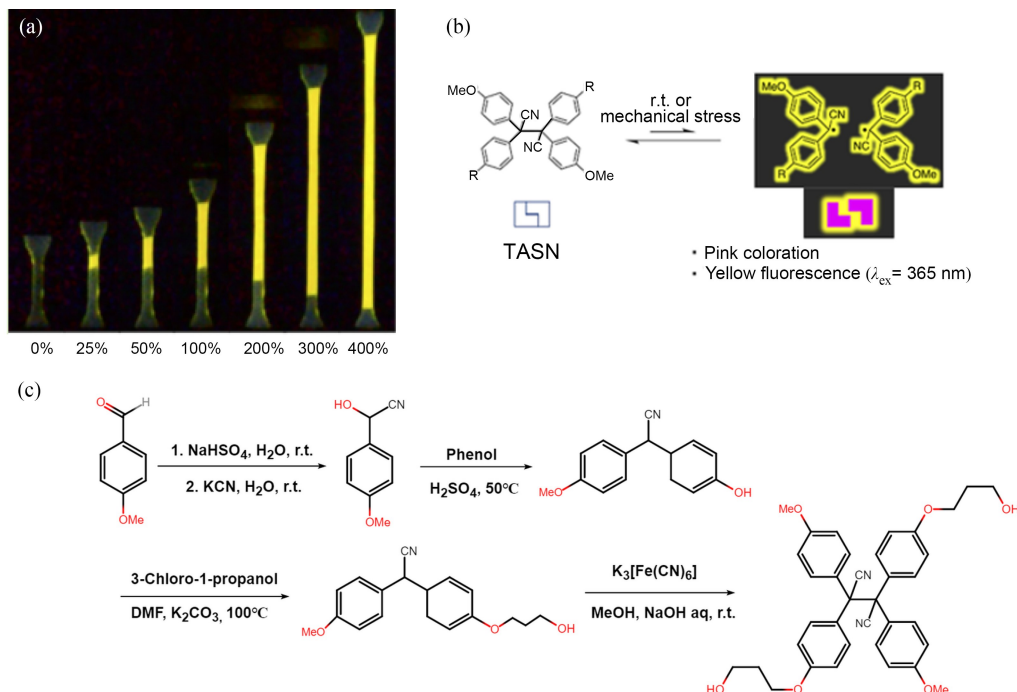


图 8 (a) 拉伸后聚己内酯荧光增强光学图; (b) TASN 荧光机理^[176] (2021 American Chemical Society 版权许可); (c) TASN 合成过程

Figure 8 (a) Stretch induced increase of fluorescence of polycaprolactone; (b) Fluorescence emission mechanism of TASN (Reprinted with permission from Ref. [176]; Copyright 2021 American Chemical Society); (c) Synthetic scheme for TASN

度对湿度变化的响应遵循一级速率规律。但究其根本, 水和环境湿度对荧光探针性质的影响来源于微环境极性的改变。在不同的极性环境下, 同一种荧光物质荧光光谱的位置和强度都可能发生显著变化。

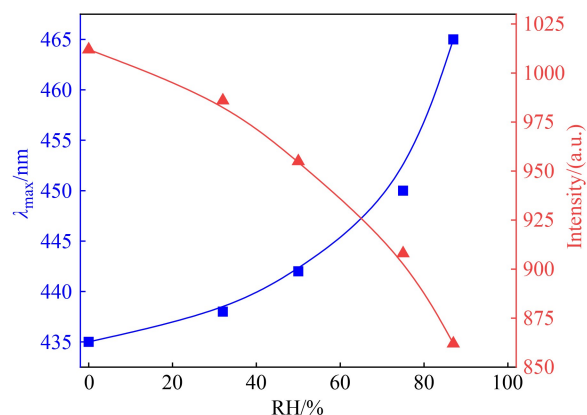


图 9 掺入荧光探针后羟丙基纤维素的最大发射波长 (■) 和最大荧光强度 (▲) 与相对湿度之间的关系

Figure 9 Relationship between (■) maximum emission wavelength and relative humidity and (▲) maximum fluorescence intensity and relative humidity for HPC doped with DNSA

2.3 极性响应型荧光探针

众所周知, 聚合物材料氧化后会产生极性基团, 进而改变材料整体的极性强弱。Morris 研究溶剂极性对探针荧光强度的影响时表明: 随着溶剂极性增加, 荧光探针的最大吸收峰出现红移, 最大荧光发射波长也有所增加^[124]。荧光探针 Prodan 的荧光特性(量子产率)对极性的变化非常敏感, 氧化产物的形成以及由此导致的聚合物介质极性的变化, 直接影响在聚合物中可观察的 Prodan 的数量^[180]。因此可用来检测材料老化后氧化产物带来的基体极性的变化。Therias 用 Prodan 探针对比研究了聚乙烯在不同老化方式和时间下荧光光谱的变化^[120]。如图 10 所示, 聚乙烯在 110°C 条件下热氧老化 48 h 后的荧光强度超过了紫外老化 100 h 的结果, 同时 λ_{max} 红移更明显, 表明热氧老化会产生更多的提高基体极性的氧化产物。这是因为溶剂极性的增强, 改变了电子分布, 导致偶极矩增加, 提高了荧光探针的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的几率。而荧光探针的基态和激发态具有不同的偶极距和极化率^[181]。如图 11 所示, 与基态相比, 激发态和极性介质的相互作用更强, 能降

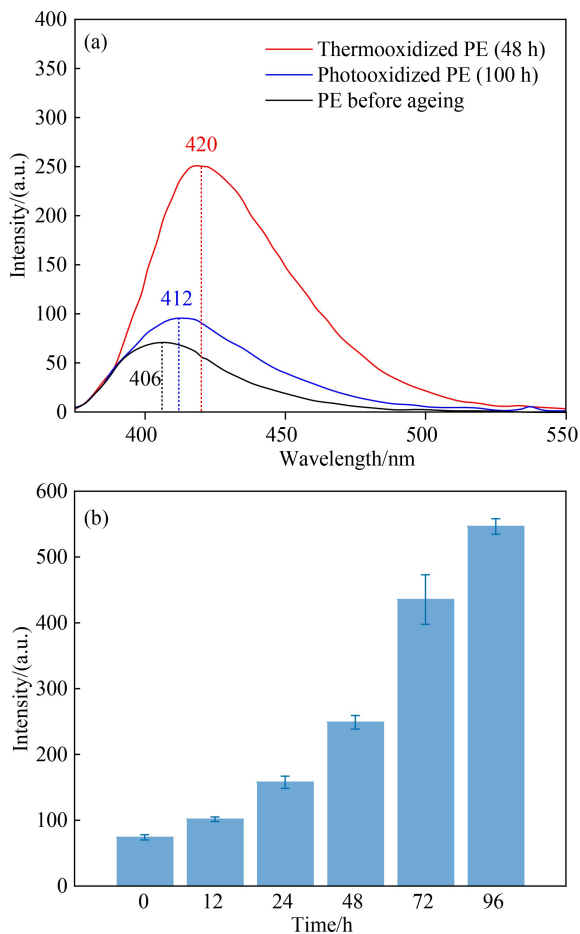


图 10 掺杂 Prodan 的聚乙烯热老化后(a)荧光光谱和(b)荧光强度的变化

Figure 10 Changes of (a) fluorescence spectra and (b) fluorescence intensity of polyethylene doped with Prodan after thermal aging

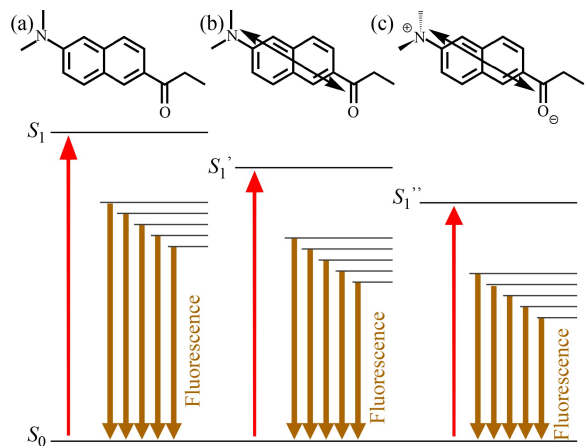


图 11 Prodan 的(a)基态,(b)局部激发态和(c)电荷转移激发态模型及相应的 Jablonski 能级图

Figure 11 Ground state (a), locally excited state (b) and charge transfer excited state (c) models of Prodan and their corresponding Jablonski diagrams

低第一激发单重态的能量,因此激发态和基态之间的能量差减小,发射波长增加^[182]。荧光强度与 $\lambda_{\max}$ 同环境极性之间有很好的相关性,而红外光谱检测不到相同条件下产生的氧化产物带来的变化。因此荧光探针可以作为确定介质极性的工具,用于连续监测周围介质的极性。

3 总结与展望

尽管已有大量工作开展了高分子材料老化的表征研究,但对其灵敏表征的方法不多,而且目前很少有实现灵敏表征材料老化过程的同时还能提高材料稳定性的报道。荧光探针除了可以通过荧光显微镜成像来灵敏描绘聚合物早期的老化降解情况,有效清除自由基的能力使其还具有提高聚合物材料稳定性的潜力与优势,因此荧光探针有望成为一种理想的双功能添加剂或传感器,为聚合物早期老化表征提供理论基础和工程实践参考。荧光探针的荧光强度和最大荧光波长与多种因素都有较好的相关度,相互之间干扰性不强。通过多种荧光探针的复合应用,可以灵敏表征多因素耦合作用下聚合物老化所带来的细微变化,而且掺入量极少(10^{-2} wt%),检测限极低(10^{-9} mol/L),不改变聚合物的结构和结晶度,可保持材料原有的力学强度和化学稳定性。由此可见,荧光探针在用于聚合物早期老化的表征时,具有操作简便、敏感度高等优点,可用于识别聚合物的老化途径,研究聚合物的老化机理,具有良好的应用前景。

不过,将荧光探针用于聚合物材料的灵敏表征还处于起步阶段,还有很多探索性的工作需要开展。从目前来看,在选择和使用荧光探针时需要关注以下问题:(1)荧光探针要易于通过物理或化学作用与聚合物材料结合,且具有良好的相容性;(2)力求探针分子和表征过程的安全无毒,且反应条件温和;(3)副产物或干扰分子易于去除;(4)与背景的对比如要明显,即荧光发射波长须与聚合物材料(包括添加剂)的本征荧光容易区分;(5)较好的稳定性,荧光探针最好在聚合物材料的服役期内拥有相当的使用寿命;(6)克服聚集诱导淬灭现象,相对应的 AIE 探针的开发很有实际价值;(7)如何实现在线无损检测与监测,满足工程应用需求。此外,荧光探针的筛选、定量关系和老化机理等目前缺乏深入研究,理论计算和更多精细实验手段的结合在未来可能对解决该问题大有

裨益。提高荧光探针的广泛应用性也很重要,这对荧光探针用于灵敏表征高分子材料的老化研究提出了挑战。假若能在实现老化表征灵敏性的同时还能满足以上要求,相信荧光探针将在更加广阔的应用领域获得突破性进展。

参考文献:

- [1] Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25(5), 321-328.
- [2] Aiken, G. Fluorescence and dissolved organic matter. *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge: Cambridge University Press, **2014**, 35-74.
- [3] Valeur, B. Introduction; on the origin of the terms fluorescence, phosphorescence, and luminescence. *New Trends in Fluorescence Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2001**, 3-6.
- [4] Lakowicz, J. R. Introduction to fluorescence. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston, MA: Springer, **1999**, 1-23.
- [5] 刘松松. 几个荧光探针分子的传感机制及其激发态质子转移研究. 济南: 山东师范大学, **2020**.
- [6] Yanagi, K.; Kataura, H. Breaking kasha's rule. *Nat. Photonics*, **2010**, 4(4), 200-201.
- [7] Demchenko, A. P.; Tomin, V. I.; Chou, P. T. Breaking the kasha rule for more efficient photochemistry. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(21), 13353-13381.
- [8] Loughnot, D. J.; Goldschmidt, C. R. Photoionization of fluorescein *via* excited triplet and singlet states. *J. Photochem.*, **1980**, 12(3), 215-224.
- [9] Baryshnikov, G.; Minaev, B.; Ågren, H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(9), 6500-6537.
- [10] Acuña, A. U.; Amat-Guerri, F. Early history of solution fluorescence: the lignum nephriticum of nicolás monardes. *Springer Series on Fluorescence*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2007**, 3-20.
- [11] Fernández-Suárez, M.; Ting, A. Y. Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **2008**, 9(12), 929-943.
- [12] Zhang, J.; Campbell, R. E.; Ting, A. Y.; Tsien, R. Y. Creating new fluorescent probes for cell biology. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **2002**, 3(12), 906-918.
- [13] Perkin, W. H. II. Action of chloride of cyanogen on naphthalamine. *Q. J. Chem. Soc. London*, **1857**, 9(1), 8-15.
- [14] Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Zaman, M. B.; Nishida, J. I.; Yamashita, Y. Synthesis and characterization of new linear pi-conjugated molecules containing bis(ethynylpyridine) units with a benzothiadiazole spacer. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67(22), 7813-7818.
- [15] Kenny, R. S.; Mashelkar, U. C. Donor-acceptor pyran-2-ones: absorption and fluorescence spectra of 4-substituted 2H-1-benzo/naphthopyran-2-ones. *J. Heterocycl. Chem.*, **2006**, 43(2), 459-462.
- [16] Goppelsröder, F.; Feser, J.; Pribram, R. Ueber die Prüfung der Kuhmilch. *Fresenius, Zeitschriftf. anal. Chemie*, **1867**, 6, 244-252.
- [17] 刘静. 有机小分子荧光探针的设计、合成及应用研究. 杭州: 浙江理工大学, **2013**.
- [18] Wang, Z. J.; Ma, Z. Y.; Wang, Y.; Xu, Z. J.; Luo, Y. Y.; Wei, Y.; Jia, X. R. A novel mechanochromic and photochromic polymer film: when rhodamine joins polyurethane. *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 6469-6474.
- [19] Haidasz, E. A.; Meng, D.; Amorati, R.; Baschieri, A.; Ingold, K. U.; Valgimigli, L.; Pratt, D. A. Acid is key to the radical-trapping antioxidant activity of nitroxides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(16), 5290-5298.
- [20] Jipa, S.; Nishimoto, M.; Otsuki, H.; Osawa, Z. The cooperative effect between pyrene and a radical scavenger in stabilization of LDPE as studied by chemiluminescence. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1996**, 54(1), 99-105.
- [21] Sun, J. W.; Bi, H. C.; Jia, H. Y.; Su, S.; Dong, H.; Xie, X.; Sun, L. T. A low cost paper tissue-based PDMS/SiO₂ composite for both high efficient oil absorption and water-in-oil emulsion separation. *J. Clean. Prod.*, **2020**, 244, 118814.
- [22] Göstl, R.; Sijbesma, R. P. π -Extended anthracenes as sensitive probes for mechanical stress. *Chem. Sci.*, **2016**, 7(1), 370-375.
- [23] Victor, J. G.; Torkelson, J. M. On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques. *Macromolecules*, **1987**, 20(9), 2241-2250.
- [24] Lussini, V. C.; Blinco, J. P.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. Polyaromatic profluorescent nitroxide probes with enhanced photostability. *Chemistry*, **2015**, 21(50), 18258-18268.

- [25] Gullá, A. F.; Budil, D. E. Orientation dependence of electric field effects on the g factor of nitroxides measured by 220 GHz EPR. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105(33), 8056-8063.
- [26] Ballesteros, O. G.; Maretti, L.; Sastre, R.; Scianio, J. C. Kinetics of cap separation in nitroxide-regulated “living” free radical polymerization: application of a novel methodology involving a prefluorescent nitroxide switch. *Macromolecules*, **2001**, 34(18), 6184-6187.
- [27] Földes, E.; Maloschik, E.; Kriston, I.; Staniek, P.; Pukánszky, B. Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2006**, 91(3), 479-487.
- [28] Sarrabi, S.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. Phosphorous antioxidants against polypropylene thermal degradation during rotational molding-kinetic modeling. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(3), 41285.
- [29] 孙冰倩. 理论计算研究几种荧光探针的 ICT 和 PET 机理. 大连: 辽宁师范大学, **2019**.
- [30] Leriche, G.; Budin, G.; Darwich, Z.; Weltin, D.; Mély, Y.; Klymchenko, A. S.; Wagner, A. A FRET-based probe with a chemically deactivatable quencher. *Chem. Commun.*, **2012**, 48(26), 3224-3226.
- [31] 褚赛, 宋晓娟, 焦雅文, 吕萌, 邢令宝, 张永, 张天. 基于 ESIPT 机理的极性敏感荧光探针的理论研究. 聊城大学学报(自然科学版), **2021**, 34(6), 70-76.
- [32] 唐本忠, 王鑫, 王志明, 秦安军. 聚集诱导发光. 科学, **2017**, 69(4), 15-17.
- [33] 徐林. 多功能荧光探针的设计、合成与性能研究. 上海: 华东理工大学, **2012**.
- [34] Zeng, L.; Miller, E. W.; Pralle, A.; Isacoff, E. Y.; Chang, C. J. A selective turn-on fluorescent sensor for imaging copper in living cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(1), 10-11.
- [35] Valeur, B.; Leray, I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205(1), 3-40.
- [36] 陈玉婷. 基于卟啉和硼氟荧光染料的新型荧光探针的设计、合成及荧光性质研究. 济南: 山东大学, **2011**.
- [37] 乔丽. 基于罗丹明 B 及萘酰亚胺衍生物的新型阳离子荧光分子探针的设计与合成. 长沙: 湖南大学, **2009**.
- [38] 彭静. 基于荧光质子转移与能量转移的新型化学生物传感器的研究. 长沙: 湖南大学, **2007**.
- [39] 韩鹏博, 徐赫, 安众福, 蔡哲毅, 蔡政旭, 巢晖, 陈彪, 陈明, 陈禹, 池振国, 代淑婷, 丁丹, 董宇平, 高志远, 管伟江, 何自开, 胡晶晶, 胡蓉, 胡毅雄, 黄秋忆, 康苗苗, 李丹霞, 李济森, 李树珍, 李文朗, 李振, 林新霖, 刘骅莹, 刘佩颖, 娄筱叮, 吕超, 马东阁, 欧翰林, 欧阳娟, 彭谦, 钱骏, 秦安军, 屈佳敏, 石建兵, 帅志刚, 孙立和, 田锐, 田文晶, 佟斌, 汪辉亮, 王东, 王鹤, 王涛, 王晓, 王誉澄, 吴水珠, 夏帆, 谢育俊, 熊凯, 徐斌, 闫东鹏, 杨海波, 杨清正, 杨志涌, 袁丽珍, 袁望章, 臧双全, 曾钊, 曾嘉杰, 曾卓, 张国庆, 张晓燕, 张学鹏, 张艺, 张宇凡, 张志军, 赵娟, 赵征, 赵子豪, 赵祖金, 唐本忠. 聚集诱导发光. 化学进展, **2022**, 34(1), 1-130.
- [40] 刘顺杰, 唐本忠. 聚集诱导发光: 研究高分子科学的一种新方法. 高分子学报, **2021**, 52(5), 456-466.
- [41] Han, X.; Tian, C.; Jiang, J. J.; Yuan, M. S.; Chen, S. W.; Xu, J.; Li, T. B.; Wang, J. Y. Two ratiometric fluorescent probes for hypochlorous acid detection and imaging in living cells. *Talanta*, **2018**, 186, 65-72.
- [42] Hou, X. F.; Yu, Q. X.; Zeng, F.; Ye, J. H.; Wu, S. Z. A ratiometric fluorescent probe for *in vivo* tracking of alkaline phosphatase level variation resulting from drug-induced organ damage. *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3(6), 1042-1048.
- [43] Zhang, Z.; Chen, S. S.; Shi, R.; Ji, J. W.; Wang, D. Q.; Jin, S. H.; Han, T. Y.; Zhou, C. X.; Shu, Q. H. A single molecular fluorescent probe for selective and sensitive detection of nitroaromatic explosives: a new strategy for the mask-free discrimination of TNT and TNP within same sample. *Talanta*, **2017**, 166, 228-233.
- [44] Michl, T. D.; Barz, J.; Giles, C.; Haupt, M.; Henze, J. H.; Mayer, J.; Futrega, K.; Doran, M. R.; Oehr, C.; Vasilev, K.; Coad, B. R.; Griesser, H. J. Plasma polymerization of TEMPO yields coatings containing stable nitroxide radicals for controlling interactions with prokaryotic and eukaryotic cells. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1(12), 6587-6595.
- [45] 李浩. 几种气体分子荧光探针的设计合成和应用研究. 合肥: 中国科学技术大学, **2021**.
- [46] Liu, Y.; Tang, Y. H.; Barashkov, N. N.; Irgibaeva, I. S.; Lam, J. W. Y.; Hu, R. R.; Bir-

- imzhanova, D.; Yu, Y.; Tang, B. Z. Fluorescent chemosensor for detection and quantitation of carbon dioxide gas. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (40), 13951-13953.
- [47] 杜曼. 硅杂蒽近红外荧光分子探针的设计合成与分子识别检测研究. 北京: 北京科技大学, **2019**.
- [48] Liu, J. Z.; Zhong, Y. C.; Lu, P.; Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Faisal, M.; Yu, Y.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. A superamplification effect in the detection of explosives by a fluorescent hyperbranched poly(silylenephenylene) with aggregation-enhanced emission characteristics. *Polym. Chem.*, **2010**, 1(4), 426-429.
- [49] Wang, X. D.; Wolfbeis, O. S.; Meier, R. J. Luminescent probes and sensors for temperature. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(19), 7834-7869.
- [50] Arenas-Vivo, A.; Beltrán, F. R.; Alcázar, V.; de la Orden, M. U.; Martínez Urreaga, J. Fluorescence labeling of high density polyethylene for identification and separation of selected containers in plastics waste streams. Comparison of thermal and photochemical stability of different fluorescent tracers. *Mater. Today Commun.*, **2017**, 12, 125-132.
- [51] 刘敏, 芦艾, 康明, 陈柯旭, 沈思敏. 荧光标记硅橡胶中填料网络结构的可视化研究. *功能材料*, **2018**, 49(5), 5196-5201.
- [52] 管伟江, 仲进攀, 杨婷婷, 吕超. 可视化分析方法在薄膜基材料荧光传感中的应用. *中国科学: 化学*, **2020**, 50(1), 30-38.
- [53] 冯恒宇. 具有荧光损伤检测功能的胶囊型自修复材料的制备与表征. 长春: 长春工业大学, **2020**.
- [54] 罗静, 江金强, 池春彦, 刘晓亚. 荧光化学传感器的研究进展. *功能高分子学报*, **2010**, 23(4), 413-422.
- [55] Cao, D. X.; Liu, Z. Q.; Verwilt, P.; Koo, S.; Jangjili, P.; Kim, J. S.; Lin, W. Y. Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors. *Chem. Rev.*, **2019**, 119(18), 10403-10519.
- [56] Chowdhury, S.; Rooj, B.; Dutta, A.; Mandal, U. Review on recent advances in metal ions sensing using different fluorescent probes. *J. Fluoresc.*, **2018**, 28(4), 999-1021.
- [57] Kolanowski, J. L.; Liu, F.; New, E. J. Fluorescent probes for the simultaneous detection of multiple analytes in biology. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(1), 195-208.
- [58] Pak, Y. L.; Wang, Y. T.; Xu, Q. L. Conjugated polymer based fluorescent probes for metal ions. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 433, 213745.
- [59] Han, X. Y.; Wang, Y.; Huang, Y.; Wang, X. Y.; Choo, J.; Chen, L. X. Fluorescent probes for biomolecule detection under environmental stress. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 431, 128527.
- [60] Jali, B. R.; Barick, A. K.; Mohapatra, P.; Sahoo, S. K. A comprehensive review on quinones based fluoride selective colorimetric and fluorescence chemosensors. *J. Fluor. Chem.*, **2021**, 244, 109744.
- [61] Royal, J. S.; Torkelson, J. M. Physical aging effects on molecular-scale polymer relaxations monitored with mobility-sensitive fluorescent molecules. *Macromolecules*, **1993**, 26(20), 5331-5335.
- [62] Georgiev, N. I.; Dimov, S. M.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A.; Obaid, A. Y.; Bojinov, V. B. Synthesis, selective pH-sensing activity and logic behavior of highly water-soluble 1, 8-naphthalimide and dihydroimidazonaphthalimide derivatives. *J. Lumin.*, **2014**, 149, 325-332.
- [63] Sun, R.; Liu, X. D.; Xun, Z.; Lu, J. M.; Xu, Y. J.; Ge, J. F. A rosamine-based red-emitting fluorescent sensor for detecting intracellular pH in live cells. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2014**, 201, 426-432.
- [64] Ueno, T.; Nagano, T. Fluorescent probes for sensing and imaging. *Nat. Methods*, **2011**, 8(8), 642-645.
- [65] Chan, J.; Dodani, S. C.; Chang, C. J. Reaction-based small-molecule fluorescent probes for chemoselective bioimaging. *Nat. Chem.*, **2012**, 4(12), 973-984.
- [66] Dragan, A.; Graham, A. E.; Geddes, C. D. Fluorescence-based broad dynamic range viscosity probes. *J. Fluoresc.*, **2014**, 24(2), 397-402.
- [67] Stevanovic, S.; Ristovski, Z. D.; Miljevic, B.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. Application of profluorescent nitroxides for measurements of oxidative capacity of combustion generated particles. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, **2012**, 18(4), 653-659.
- [68] Sakai, H.; Sumi, T.; Aoki, D.; Goseki, R.; Otsuka, H. Thermally stable radical-type mechanochromic polymers based on difluorenylsuccinonitrile. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(11), 1359-1363.
- [69] Song, H. H.; Zhou, Y. M.; Xu, C. G.; Wang, X.; Zhang, J. L.; Wang, Y.; Liu, X. Q.; Guo,

- M. X.; Peng, X. J. A dual-function fluorescent probe: sensitive detection of water content in commercial products and rapid detection of hypochlorite with a large Stokes shift. *Dyes Pigments*, **2019**, 162, 160-167.
- [70] Eyvazian, A.; Zhang, C. W.; Musharavati, F.; Khan, A.; Sebaey, T. A. Forced resonance vibration analysis in advanced polymeric nanocomposite plate surrounded by an elastic medium. *Compos. Struct.*, **2021**, 275, 114389.
- [71] Mouritz, A. P. Advances in understanding the response of fibre-based polymer composites to shock waves and explosive blasts. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 125, 105502.
- [72] Park, H. S.; Hwang, D. H.; Han, J. H.; Yang, J. Development of shock-absorbing insert for honeycomb sandwich panel. *Aerosp. Sci. Technol.*, **2020**, 104, 105930.
- [73] Zhang, C. B.; Wu, J.; Teng, F.; Su, B. L.; Wang, Y. S.; Ao, H. R. Theoretical and experimental characterization for macro-micro friction behaviors of EPDM rubber. *Polym. Test.*, **2021**, 99, 107213.
- [74] Li, C. J.; Ding, Y. Q.; Yang, Z.; Yuan, Z.; Ye, L. Compressive stress-thermo oxidative ageing behaviour and mechanism of EPDM rubber gaskets for sealing resilience assessment. *Polym. Test.*, **2020**, 84, 106366.
- [75] Dominguez-Santos, D.; Bravo, J. A. M. Structural and mechanical performance of adobe with the addition of high-density polyethylene fibres for the construction of low-rise buildings. *Eng. Fail. Anal.*, **2022**, 139, 106461.
- [76] Koriem, A.; Ollick, A. M.; Elhadary, M. The effect of artificial weathering and hardening on mechanical properties of HDPE with and without UV stabilizers. *Alex. Eng. J.*, **2021**, 60(4), 4167-4175.
- [77] Tesfaw, S.; Bogale, T. M.; Fatoba, O. Evaluation of tensile and flexural strength properties of virgin and recycled high-density polyethylene (HDPE) for pipe fitting application. *Mater. Today Proc.*, **2022**, 62, 3103-3113.
- [78] Liu, Q.; Huang, W.; Liu, B.; Wang, P. C.; Chen, H. B. Experimental and theoretical study of gamma radiolysis and dose rate effect of *o*-cresol formaldehyde epoxy composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(4), 5959-5972.
- [79] Liu, Q.; Huang, W.; Liu, B.; Wang, P. C.; Chen, H. B. Gamma radiation chemistry of polydimethylsiloxane foam in radiation-thermal environments: experiments and simulations. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(34), 41287-41302.
- [80] Chen, H. B.; Liu, B.; Huang, W.; Wu, W. H. Gamma radiation induced effects of compressed silicone foam. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2015**, 114, 89-93.
- [81] Wang, P. C.; Yang, N.; Liu, D.; Qin, Z. M.; An, Y.; Chen, H. B. Coupling effects of gamma irradiation and absorbed moisture on silicone foam. *Mater. Des.*, **2020**, 195, 108998.
- [82] Allara, D. L. Aging of polymers. *Environ. Health Perspect.*, **1975**, 11, 29-33.
- [83] Ainali, N. M.; Bikiaris, D. N.; Lambropoulou, D. A. Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: an insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2021**, 158, 105207.
- [84] Cangialosi, D.; Boucher, V. M.; Alegría, A.; Colmenero, J. Physical aging in polymers and polymer nanocomposites: recent results and open questions. *Soft Matter*, **2013**, 9(36), 8619-8630.
- [85] van den Berg, O.; Jager, W. F.; Cangialosi, D.; van Turnhout, J.; Verheijen, P. J. T.; Wübbenhorst, M.; Picken, S. J. A wavelength-shifting fluorescent probe for investigating physical aging. *Macromolecules*, **2006**, 39(1), 224-231.
- [86] Royal, J. S.; Victor, J. G.; Torkelson, J. M. Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 4. Effects of physical aging on poly(methyl methacrylate) as sensed by a size distribution of photochromic probes. *Macromolecules*, **1992**, 25(2), 729-734.
- [87] Liu, Q.; Liu, S. X.; Xia, L.; Hu, P.; Lv, Y. D.; Liu, J. J.; Chen, Z. Q.; Huang, Y. J.; Li, G. X. Effect of annealing-induced microstructure on the photo-oxidative degradation behavior of isotactic polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2019**, 162, 180-195.
- [88] Schwab, S. D.; Levy, R. L. Free-volume-dependent fluorescence probes of physical aging in polymers. *Advances in Chemistry*. Washington, DC: American Chemical Society, **1990**, 397-408.
- [89] Loutfy, R. O. Fluorescence probes for polymer

- free-volume. Winnik MA. Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science. Dordrecht: Springer, **1986**, 429-448.
- [90] Peinado, C.; Allen, N. S.; Salvador, E. F.; Corrales, T.; Catalina, F. Chemiluminescence and fluorescence for monitoring the photooxidation of an UV-cured aliphatic polyurethane-acrylate based adhesive. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2002**, 77(3), 523-529.
- [91] McBrayer, J. D.; Rodrigues, M. T. F.; Schulze, M. C.; Abraham, D. P.; Apblett, C. A.; Bloom, I.; Carroll, G. M.; Colclasure, A. M.; Fang, C.; Harrison, K. L.; Liu, G.; Minter, S. D.; Neale, N. R.; Veith, G. M.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Burrell, A. K.; Cunningham, B. Calendar aging of silicon-containing batteries. *Nat. Energy*, **2021**, 6(9), 866-872.
- [92] Rodrigues, J. F.; Bezerra, C. C. A viscometric method for the determination of induction period for polymer thermal oxidation. *Polym. Bull.*, **1996**, 36(3), 347-353.
- [93] Rodriguez, J. N.; Alviso, C. T.; Fox, C. A.; Maxwell, R. S.; Lewicki, J. P. NMR methodologies for the detection and quantification of nanostructural defects in silicone networks. *Macromolecules*, **2018**, 51(5), 1992-2001.
- [94] Han, J. M.; Xu, M.; Wang, B.; Wu, N.; Yang, X. M.; Yang, H. R.; Salter, B. J.; Zang, L. Low dose detection of γ radiation *via* solvent assisted fluorescence quenching. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(13), 5090-5096.
- [95] Ito, S.; Aoki, H. Fluorescence probe method for investigating polymer structures in nanometer dimensions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76(9), 1693-1705.
- [96] Bosch, P.; Catalina, F.; Corrales, T.; Peinado, C. Fluorescent probes for sensing processes in polymers. *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11(15), 4314-4325.
- [97] Keddie, D. J.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. The palladium-catalysed copper-free Sonogashira coupling of isoindoline nitroxides: a convenient route to robust profluorescent carbon-carbon frameworks. *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6(17), 3135-3143.
- [98] Lussini, V. C.; Blinco, J. P.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; Colwell, J. M. Profluorescent nitroxide sensors for monitoring the natural aging of polymer materials. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2020**, 174, 109091.
- [99] Santra, M.; Roy, B.; Ahn, K. H. A reactive ratiometric fluorescent probe for mercury species. *Org. Lett.*, **2011**, 13(13), 3422-3425.
- [100] Liang, L. J.; Sun, Y. M.; Liu, C.; Jiao, X. J.; Shang, Y.; Zeng, X. S.; Zhao, L. C.; Zhao, J. L. Highly selective turn-on fluorescent probe for hypochlorite and viscosity detection. *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1227, 129523.
- [101] Loutfy, R. O. Fluorescence probes for solid polymer films. In: Menzel, E. R. ed. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series. Los Angeles: Fluorescence Detection, **1987**, 54-59.
- [102] Otsuki, S.; Adachi, K. Effect of humidity on the fluorescence properties of a medium-sensitive fluorophore in a hydrophilic polymer film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1993**, 71(2), 169-173.
- [103] Lyu, Y. D.; Fairbrother, A.; Kim, J. H.; Gong, M. Y.; Sung, L. P.; Watson, S. S.; Gu, X. H. Fluorescence imaging analysis of depth-dependent degradation in photovoltaic laminates: insights to the failure. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2020**, 28(2), 122-134.
- [104] Colwell, J. M.; Nikolic, M. A. L.; Bottle, S. E.; George, G. A. Sensitive luminescence techniques to study the early stages of polymer oxidation. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2013**, 98(12), 2436-2444.
- [105] Brown, R.; Stevanovic, S.; Brown, Z.; Cai, M. F.; Zhou, S. Z.; Song, W.; Wang, X. M.; Miljevic, B.; Zhao, J.; Bottle, S.; Ristovski, Z. Application of a fluorescent probe for the online measurement of PM-bound reactive oxygen species in chamber and ambient studies. *Sensors*, **2019**, 19(20), 4564.
- [106] Colwell, J. M.; Khan, J. H.; Will, G.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; George, G. A.; Trueman, A. Prognostic tools for lifetime prediction of aircraft coatings: paint degradation. *Adv. Mater. Res.*, **2010**, 138, 137-149.
- [107] Fairfull-Smith, K. E.; Blinco, J. P.; Keddie, D. J.; George, G. A.; Bottle, S. E. A novel profluorescent dinitroxide for imaging polypropylene degradation. *Macromolecules*, **2008**, 41(5), 1577-1580.

- [108] Blinco, J. P.; McMurtrie, J. C.; Bottle, S. E. The first example of an azaphenylene profluorescent nitroxide. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 2007(28), 4638-4641.
- [109] Coenjarts, C.; García, O.; Llauger, L.; Palfreyman, J.; Vinette, A. L.; Scaiano, J. C. Mapping photogenerated radicals in thin polymer films: fluorescence imaging using a prefluorescent radical probe. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(3), 620-621.
- [110] Moad, G.; Shipp, D. A.; Smith, T. A.; Solomon, D. H. Measurements of primary radical concentrations generated by pulsed laser photolysis using fluorescence detection. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103(33), 6580-6586.
- [111] Beckwith, A. L. J.; Bowry, V. W.; Ingold, K. U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114(13), 4983-4992.
- [112] Zhang, Z. K.; Tian, R.; Zhang, P. D.; Lu, C.; Duan, X. Three-dimensional visualization for early-stage evolution of polymer aging. *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6(5), 771-778.
- [113] Zhang, Z.; Tian, R.; Lin, D.; Wu, D.; Lu, C.; Duan, X. Three-dimensional fluorescent imaging to identify multi-paths in polymer aging. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(29), 10301-10309.
- [114] Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Ebner, G.; Sixta, H.; Kosma, P. A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1. Method development. *Biomacromolecules*, **2002**, 3(5), 959-968.
- [115] Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P. A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2. Validation and applications. *Biomacromolecules*, **2002**, 3(5), 969-975.
- [116] Yanada, K.; Kato, S.; Aoki, D.; Mikami, K.; Sugita, H.; Otsuka, H. Non-symmetric mechanophores prepared from radical-type symmetric mechanophores; bespoke mechanofunctional polymers. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(23), 2899-2902.
- [117] Sumi, T.; Goseki, R.; Otsuka, H. Tetraaryl-succinonitriles as mechanochromophores to generate highly stable luminescent carbon-centered radicals. *Chem. Commun.*, **2017**, 53(87), 11885-11888.
- [118] Yamamoto, T.; Kato, S.; Aoki, D.; Otsuka, H. A diarylacetonitrile as a molecular probe for the detection of polymeric mechanoradicals in the bulk state through a radical chain-transfer mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(5), 2680-2683.
- [119] Olmos, D.; Aznar, A. J.; González-Benito, J.; Baselga, J. A fluorescence method to estimate the distribution of stresses in polymer materials. *J. Mater. Process. Technol.*, **2003**, 143-144, 495-500.
- [120] Hervé, B.; Rapp, G.; Bussiere, P. O.; Gardette, J. L.; Therias, S. Use of fluorescent probes in supporting functional group analysis resulting from polymer ageing. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2020**, 177, 109167.
- [121] Loutfy, R. O. Fluorescence probes for polymer free-volume. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58(9), 1239-1248.
- [122] 齐永丽, 雷科文, 俞麟, 丁建东. 医用高分子材料降解的原位探测方法. *高分子通报*, **2016**, (5), 43-51.
- [123] Zhang, H. X.; Liu, J.; Sun, Y. Q.; Huo, Y. Y.; Li, Y. H.; Liu, W. Z.; Wu, X.; Zhu, N. S.; Shi, Y. W.; Guo, W. A mitochondria-targetable fluorescent probe for peroxynitrite: fast response and high selectivity. *Chem. Commun.*, **2015**, 51(13), 2721-2724.
- [124] Morris, J. C.; McMurtrie, J. C.; Bottle, S. E.; Fairfull-Smith, K. E. Generation of profluorescent isindoline nitroxides using click chemistry. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76(12), 4964-4972.
- [125] Arai, S.; Lee, S. C.; Zhai, D. T.; Suzuki, M.; Chang, Y. T. A molecular fluorescent probe for targeted visualization of temperature at the endoplasmic reticulum. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 6701.
- [126] Zhu, H.; Fan, J. L.; Wang, J. Y.; Mu, H. Y.; Peng, X. J. An "enhanced PET"-based fluorescent probe with ultrasensitivity for imaging basal and elesclomol-induced HClO in cancer cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(37), 12820-12823.
- [127] Xu, Y. X.; Song, Y. M.; Chen, C. Y.; Shen, J. W.; Zhu, H. L. A pH-applicative fluorescent probe with long measuring range for monitoring hydrazine in water samples and *Arabidopsis thali-*

- ana. Spectrochimica Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2022**, 270, 120758.
- [128] Luo, J. M.; Li, S. H.; Pang, C. H.; Wang, M. Y.; Ma, X. H.; Zhang, C. H. Highly selective fluorescence probe for imidacloprid measurement based on fluorescence resonance energy transfer. *Microchem. J.*, **2022**, 175, 107172.
- [129] 唐本忠. 可回收的交联超分子聚脲材料. 高分子学报, **2020**, 51(11), 1187-1189.
- [130] 唐本忠. Applications of aiegens in chemical biology. In: 周翔, 郭子建. ed. 第十一届全国化学学生物学学术会议. 广州: 中国化学会化学学生物学专业委员会, **2019**, 8.
- [131] 李丹, 孙盼盼, 李建高, 燕赛赛, 王东, 唐本忠. 聚集诱导发光高分子在光学诊疗应用中的研究进展. 高分子学报, **2022**, 53(7), 856-872.
- [132] 杜宪超, 王佳, 秦安军, 唐本忠. 聚集诱导发光探针分子在荧光传感中的应用. 科学通报, **2020**, 65(15), 1428-1447.
- [133] 章晓波, 徐洵. 荧光探针研究新进展. 生物工程进展, **2000**, 20(2), 14-15.
- [134] Fu, Y. H.; Finney, N. S. Small-molecule fluorescent probes and their design. *RSC Adv.*, **2018**, 8(51), 29051-29061.
- [135] Terai, T.; Nagano, T. Small-molecule fluorophores and fluorescent probes for bioimaging. *Pflugers Arch.*, **2013**, 465, 347-359.
- [136] Suljovrujic, E.; Stojanovic, Z.; Dudic, D.; Milicevic, D. Radiation, thermo-oxidative and storage induced changes in microstructure, crystallinity and dielectric properties of (un)oriented isotactic polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2021**, 188, 190564.
- [137] Lago, W. S. R.; Aymes-Chodur, C.; Ahousou, A. P.; Yagoubi, N. Physico-chemical ageing of ethylene-norbornene copolymers: a review. *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(11), 6879-6904.
- [138] Bolland, J. L.; Gee, G. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42, 244.
- [139] Bateman, L. Olefin oxidation. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1954**, 8(2), 147-167.
- [140] Laycock, B.; Nikoljic, M.; Colwell, J. M.; Gauthier, E.; Halley, P.; Bottle, S.; George, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 71, 144-189.
- [141] Wang, J. S.; Xu, X. J.; Zhao, Y. W.; Zheng, C. C.; Li, L. D. Exploring the application of conjugated polymer nanoparticles in chemical sensing: detection of free radicals by a synergy between fluorescent nanoparticles of two conjugated polymers. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(46), 18696.
- [142] Anni, M. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (MeH-PPV) amplified spontaneous emission optimization in poly(9, 9-dioctylfluorene) (PFO): MeH-PPV active blends. *J. Lumin.*, **2019**, 215, 116680.
- [143] Blinco, J. The synthesis and application of novel profluorescent nitroxides as probes for polymer degradation. Australia: Queensland, **2008**.
- [144] Beldjoudi, Y.; Nascimento, M. A.; Cho, Y. J.; Yu, H.; Aziz, H.; Tonouchi, D.; Eguchi, K.; Matsushita, M. M.; Awaga, K.; Osorio-Roman, I.; Constantinides, C. P.; Rawson, J. M. Multifunctional dithiadiazolyl radicals: fluorescence, electroluminescence, and photoconducting behavior in pyren-1'-yl-dithiadiazolyl. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(20), 6260-6270.
- [145] Blinco, J. P.; Fairfull-Smith, K. E.; Morrow, B. J.; Bottle, S. E. Profluorescent nitroxides as sensitive probes of oxidative change and free radical reactions. *Aust. J. Chem.*, **2011**, 64(4), 373.
- [146] Gugumus, F. Aspects of the impact of stabilizer mass on performance in polymers1. Performance of low and high molecular mass HALS in PP. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1999**, 66(1), 133-147.
- [147] Blough, N. V.; Simpson, D. J. Chemically mediated fluorescence yield switching in nitroxide-fluorophore adducts; optical sensors of radical/redox reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110(6), 1915-1917.
- [148] Li, B. B.; Gutierrez, P. L.; Blough, N. V. Trace determination of hydroxyl radical using fluorescence detection. *Methods Enzymol.*, **1999**, 300, 202-216.
- [149] Chernikova, E.; Golubev, V.; Filippov, A.; Lin, C. Y.; Coote, M. L. Use of spin traps to measure the addition and fragmentation rate coefficients of small molecule RAFT-adduct radicals. *Polym. Chem.*, **2010**, 1(9), 1437-1440.
- [150] Kálai, T.; Jekő, J.; Hideg, K. Synthesis of a paramagnetic boronic acid as a useful synthetic

- building block and carbohydrate affinity spin probe. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45(45), 8395-8398.
- [151] Moghaddam, L.; Blinco, J. P.; Colwell, J. M.; Halley, P. J.; Bottle, S. E.; Fredericks, P. M.; George, G. A. Investigation of polypropylene degradation during melt processing using a profluorescent nitroxide probe: a laboratory-scale study. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2011**, 96(4), 455-461.
- [152] Sylvester, P. D.; Ryan, H. E.; Smith, C. D.; Micallef, A. S.; Schiesser, C. H.; Wille, U. Perylene-based profluorescent nitroxides for the rapid monitoring of polyester degradation upon weathering: an assessment. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2013**, 98(10), 2054-2062.
- [153] Bagryanskaya, E. G.; Marque, S. R. A.; Tsentlovich, Y. P. Alkoxyamine re-formation reaction. Effects of the nitroxide fragment: a multiparameter analysis. *J. Org. Chem.*, **2012**, 77(11), 4996-5005.
- [154] Lussini, V. C.; Colwell, J. M.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. Profluorescent nitroxide sensors for monitoring photo-induced degradation in polymer films. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2017**, 241, 199-209.
- [155] Fel, E.; Khrouz, L.; Massardier, V.; Cassagnau, P.; Bonnevot, L. Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 2: properties of PP/PE blends obtained by reactive processing with radicals obtained by high shear or gamma-irradiation. *Polymer*, **2016**, 82, 217-227.
- [156] Bottle, S. E.; Blinko, J.; George, G.; Micallef, A.; Wade, T. Profluorescent nitroxide compounds. Australia, WO/2007124543/A1, 2007-08-11
- [157] Smith, C. D.; Bott, R. C.; Bottle, S. E.; Micallef, A. S.; Smith, G. New isoindoline aminoxyl based polyradicals for spin probes and molecular magnetic materials. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, (3), 533-537.
- [158] Micallef, A. S.; Blinco, J. P.; George, G. A.; Reid, D. A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Bottle, S. E. The application of a novel profluorescent nitroxide to monitor thermo-oxidative degradation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2005**, 89(3), 427-435.
- [159] Yeh, C. L.; Nikolić, M. A. L.; Gomes, B.; Gauthier, E.; Laycock, B.; Halley, P.; Bottle, S. E.; Colwell, J. M. The effect of common agricultural chemicals on the environmental stability of polyethylene films. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2015**, 120, 53-60.
- [160] Baquey, G.; Moine, L.; Babot, O.; Degueil, M.; Maillard, B. Model study of the crosslinking of polydimethylsiloxanes by peroxides. *Polymer*, **2005**, 46(17), 6283-6292.
- [161] Delides, C. G. The protective effect of phenyl group on the crosslinking of irradiated dimethyldiphenylsiloxane. *Radiat. Phys. Chem.*, **1980**, 16(5), 345-352.
- [162] Colwell, J. M.; Blinco, J. P.; Hulbert, C.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. A profluorescent azaphenylene nitroxide for nitroxide-mediated polymerization. *Aust. J. Chem.*, **2011**, 64(4), 426.
- [163] Roehrling, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P. Synthesis and testing of a novel fluorescence label for carbonyls in carbohydrates and celluloses. *Synlett*, **2001**, 5, 682-684.
- [164] Liu, J.; Zhang, C. H.; Dong, J.; Zhu, J.; Shen, C. Y.; Yang, G. Q.; Zhang, X. M. Nanogel-loading a triarylboron-based AIE fluorophore to achieve ratiometric sensing for hydrogen peroxide and sequential response for pH. *New J. Chem.*, **2017**, 41(12), 4733-4737.
- [165] Liu, Q.; Yang, H.; Zhao, J. C.; Liu, S. X.; Xia, L.; Hu, P.; Lv, Y. D.; Huang, Y. J.; Kong, M. Q.; Li, G. X. Acceleratory and inhibitory effects of uniaxial tensile stress on the photo-oxidation of polyethylene: dependence of stress, time duration and temperature. *Polymer*, **2018**, 148, 316-329.
- [166] Liu, Q.; Liu, S. X.; Lv, Y. D.; Huang, Y. J.; Kong, M. Q.; Yang, Q.; Li, G. X. Photodegradation of polyethylene under stress: a successive self-nucleation and annealing (SSA) study. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2020**, 172, 109060.
- [167] Razavi, M.; Cheng, S. W.; Huang, D.; Zhang, S. F.; Wang, S. Q. Crazing and yielding in glassy polymers of high molecular weight. *Polymer*, **2020**, 197, 122445.
- [168] Konica, S.; Sain, T. A thermodynamically consistent chemo-mechanically coupled large deformation model for polymer oxidation. *J. Mech.*

- Phys. Solids*, **2020**, 137, 103858.
- [169] Mundra, M. K.; Ellison, C. J.; Rittigstein, P.; Torkelson, J. M. Fluorescence studies of confinement in polymer films and nanocomposites: glass transition temperature, plasticizer effects, and sensitivity to stress relaxation and local polarity. *Eur. Phys. J. Special Top.*, **2007**, 141(1), 143-151.
- [170] Clough, J. M.; Creton, C.; Craig, S. L.; Sijbesma, R. P. Covalent bond scission in the Mullins effect of a filled elastomer: real-time visualization with mechanoluminescence. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(48), 9063-9074.
- [171] Kosuge, T.; Zhu, X. L.; Lau, V. M.; Aoki, D.; Martinez, T. J.; Moore, J. S.; Otsuka, H. Multicolor mechanochromism of a polymer/silica composite with dual distinct mechanophores. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(5), 1898-1902.
- [172] Yamamoto, T.; Aoki, D.; Otsuka, H. Polystyrene functionalized with diarylacetonitrile for the visualization of mechanoradicals and improved thermal stability. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(6), 744-748.
- [173] Cho, S. Y.; Kim, J. G.; Chung, C. M. A fluorescent crack sensor based on cyclobutane-containing crosslinked polymers of tricinnamates. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2008**, 134(2), 822-825.
- [174] Kato, S.; Aoki, D.; Otsuka, H. Postmodification of polymer networks *via* the freezing-induced generation of radicals. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(2), 594-598.
- [175] Hoshino, F.; Kosuge, T.; Aoki, D.; Otsuka, H. Mechanofluorescent polymer/silsesquioxane composites based on tetraarylsuccinonitrile. *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3(12), 2681-2685.
- [176] Kato, S.; Aoki, D.; Oikawa, K.; Tsuchiya, K.; Numata, K.; Otsuka, H. Visualization of the necking initiation and propagation processes during uniaxial tensile deformation of crystalline polymer films *via* the generation of fluorescent radicals. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(5), 623-627.
- [177] Kato, S.; Furukawa, S.; Aoki, D.; Goseki, R.; Oikawa, K.; Tsuchiya, K.; Shimada, N.; Maruyama, A.; Numata, K.; Otsuka, H. Crystallization-induced mechanofluorescence for visualization of polymer crystallization. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 126.
- [178] Church, S.; Harris, S. J.; Rattana, A.; Watts, J. F. Early stages of degradation of polysulphide sealants in an aqueous environment. *Surf. Interface Anal.*, **2002**, 34(1), 19-24.
- [179] Kroonblawd, M. P.; Goldman, N.; Lewicki, J. P. Chemical degradation pathways in siloxane polymers following phenyl excitations. *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122(50), 12201-12210.
- [180] Rapp, G.; Poutougnigni, E. A.; Gardette, J. L.; Bussiere, P. O.; Therias, S. Impact of thermal oxidation of polymers on features of fluorescent probes. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2018**, 157, 63-69.
- [181] Fel, E.; Khrouz, L.; Massardier, V.; Bonneviot, L. Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 1: identification and quantification of radicals using electron paramagnetic resonance. *Polymer*, **2015**, 77, 278-288.
- [182] Parasassi, T.; Krasnowska, E. K.; Bagatolli, L.; Gratton, E. Laurdan and prodan as polarity-sensitive fluorescent membrane probes. *J. Fluoresc.*, **1998**, 8(4), 365-373.