

KATARZYNA SAWICZ, JOANNA ORTYL, ROMAN POPIELARZ^{*)}

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Instytut Chemii i Technologii Organicznej

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Ocena przydatności 7-hydroksy-4-metylokumaryny do monitorowania procesów utwardzania oraz znakowania żywic epoksydowych^{**)}

Streszczenie — Zbadano przydatność technologii sond fluorescencyjnych (FPT) do monitorowania przebiegu procesów sieciowania żywic epoksydowych poliaminami oraz możliwość znakowania żywic epoksydowych znacznikami fluorescencyjnymi. W charakterze sondy fluorescencyjnej wykorzystano 7-hydroksy-4-metylokumarynę, wprowadzaną do kompozycji żywica epoksydowa/utwardzacz w wyniku rozpuszczenia sondy w jednym ze składników układu lub, chemicznego wbudowania jej do monomeru epoksydowego. Stwierdzono, że wolna (niewbudowana) 7-hydroksy-4-metylokumaryna może służyć do monitorowania procesów utwardzania żywic epoksydowych metodą FPT i dostarczać cennych informacji o przebiegu procesu sieciowania oraz czasie potrzebnym do całkowitego utwardzenia. Z kolei wbudowana do monomeru epoksydowego 7-hydroksy-4-metylokumaryna o niezmienniej charakterystyce spektralnej lepiej nadaje się do roli znacznika fluorescencyjnego.

Słowa kluczowe: sondy fluorescencyjne, 7-hydroksy-4-metylokumaryna, żywice epoksydowe, sieciowanie.

APPLICABILITY OF 7-HYDROXY-4-METHYLCOUMARIN FOR CURE MONITORING AND MARKING OF EPOXY RESINS

Summary — Applicability of Fluorescence Probe Technology (FPT) for monitoring the cross-linking process of epoxy resins with polyamines, and, the possibility of marking epoxy products with fluorescent markers have been evaluated. 7-Hydroxy-4-methylcoumarin has been applied as a fluorescent probe. The probe was incorporated into the epoxy formulation in two ways: by dissolution of the probe in one of the formulation components, or, by chemical bonding of the probe to the epoxy monomer. It has been found that free 7-hydroxy-4-methylcoumarin can be used as a fluorescent probe for monitoring progress of setting process of epoxy compositions by FPT technique. It can provide valuable information about the course of the process, and the time required for complete setting. On the other hand, 7-hydroxy-4-methylcoumarin covalently bonded to the epoxy monomer is best suitable for application as a fluorescent marker for epoxy products.

Key words: fluorescence probes, 7-hydroxy-4-methylcoumarin, epoxy resins, crosslinking.

Żywice epoksydowe wyróżniają się wśród innych tworzyw polimerowych cennymi właściwościami użytkowymi. Materiały te charakteryzują się bardzo małym skurczem, znaczną odpornością zarówno mechaniczną jak i chemiczną, bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi oraz wyjątkowo korzystną adhezją do wielu materiałów [1]. Wymienione cechy decydują o szerokim zastosowaniu tworzyw epoksydowych w takich dziedzinach jak: elektronika, budownictwo, przemysł farbiarski,

lakierniczy, elektrotechniczny, spożywczy, okrętowy, samochodowy, a także lotniczy [2]. W celu uzyskania optymalnych właściwości tworzyw epoksydowych z punktu widzenia indywidualnych zastosowań, dobiera się odpowiednio skład kompozycji epoksydowych oraz warunki ich utwardzania. Zagadnienie monitoringu przebiegu utwardzania jest zatem niezwykle istotne, finalne właściwości utwardzonego produktu zależą bowiem od warunków prowadzenia procesu oraz stopnia utwardzenia. W badaniach procesów polimeryzacji, a także procesów sieciowania żywic epoksydowych, wykorzystywano różne metody analityczne, takie jak: spektroskopia FT-IR, spektroskopia ¹H NMR, chromatografia żelowa, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, TMDSC), analiza

^{*)} Autor do korespondencji e-mail: rpopiel@pk.edu.pl

^{**)} Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach Sekcji Polimerowej na 52. Zjeździe PTChem i SITPChem, który odbył się w Łodzi, w dniach 12–16 września 2009 r.

dielektryczna (DEA) oraz dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) [3–6]. Metody te jednak mają szereg wad ograniczających ich zastosowanie w przypadku tworzyw epoksydowych. Na przykład, spektroskopia w podczerwieni jest nieprzydatna do badania kompozycji zawierających napełniacze rozpraszające światło. W spektroskopii ^1H NMR oraz chromatografii żelowej (GPC) badana próbka musi być rozpuszczona w rozpuszczalniku, co w przypadku usieciowanych tworzyw epoksydowych jest niemożliwe. Dlatego też przy użyciu wymienionych technik można analizować kompozycje epoksydowe tylko w zakresie niewielkich konwersji monomerów, poniżej punktu żelu. Metody kalorymetryczne z kolei nie sprawdzają się w przypadku procesów stosunkowo długotrwałych, jakimi zazwyczaj są procesy sieciowania tworzyw epoksydowych, natomiast metody dielektryczne (DEA) i mechaniczne (DMA) zwykle dają złożony, nieliniowy sygnał w ograniczonym zakresie konwersji monomeru, nie zawsze możliwy do bezpośredniej interpretacji. Wszystkie wymienione metody są ponadto metodami statycznymi, tzn. badana próbka w trakcie pomiaru musi być utrzymywana nieruchomo w odpowiedniej komorze pomiarowej lub uchwyicie. Żaden ze sposobów nie kwalifikuje się do przeprowadzenia pomiarów w liniach produkcyjnych, gdzie oceniana kompozycja często znajduje się w ruchu względem urządzenia pomiarowego.

W ostatnich latach opracowano metodę FPT (*Fluorescence Probe Technology*) [7–9], która jest techniką niedestruktywną i może służyć do monitorowania procesów bardzo szybkich bądź wolnych, a więc również procesów utwardzania żywic epoksydowych, zarówno „on-line” (tj. w trakcie produkcji powłok epoksydowych), jak i „off-line” (tj. w laboratorium).

W metodzie FPT do śledzenia zmian zachodzących w środowisku reakcji wykorzystuje się sondy molekularne. W celu dokonania pomiaru do układu wprowadza się niewielką ilość (ok. 0,01–0,5 %) właściwego dla tego układu fluoroforu, wykazującego zdolność do zmiany charakterystyki fluorescencji wraz ze zmianą właściwości środowiska w którym się znajduje. Takie fluorofory są nazywane sondami fluorescencyjnymi [10]. Jeśli system zawierający sondę fluorescencyjną oświetli się światłem o długości fali, przez nią absorbowanej, wówczas jej cząsteczki ulegają wzbudzeniu na wyższy poziom energetyczny. Zmiany polarności i lepkości środowiska, na przykład w wyniku reakcji chemicznej, wpływają na stopień stabilizacji stanów wzbudzonych oraz stopień ich zrelaksowania, co znajduje odzwierciedlenie w stanie energetycznym cząsteczek w chwili emisji. Kwanty światła emitowane ze stanów wzbudzonych niosą więc informację o modyfikacjach jakie zaszły w otoczeniu sondy. FPT powszechnie jest stosowana do śledzenia procesów fotopolimeryzacji wolnorodnikowej [11, 12], jednak nic nie stoi na przeszkodzie, aby wykorzystać ją również do monitorowania postępu innych procesów przebiegających w przemyśle tworzyw polimerowych, jeżeli to-

warzyszy im zmiana właściwości środowiska reakcji [13, 14].

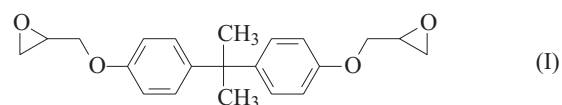
Dodatek niewielkiej ilości odpowiedniej sondy fluorescencyjnej do handlowych kompozycji epoksydowych może być także wykorzystany jako firmowy znaczek producenta tworzywa o określonych parametrach użytkowych, mający na celu łatwe odróżnienie wyrobów oryginalnych od podróbek niespełniających wymogów, równocześnie może służyć do rejestrowania zmian zachodzących w produktach epoksydowych w rzeczywistych warunkach ich użytkowania (np. w toku trwania procesów dalszego sieciowania w warunkach eksploatacji, degradacji w warunkach środowiskowych lub innych procesów starzeniowych). Taki system identyfikacji zarówno produktu, jak i producenta, w dobie dużej konkurencji oraz odpowiedzialności za produkt stanowi innowacyjne rozwiązanie, niezmiernie istotne z punktu widzenia ochrony własności intelektualnej.

Aby sonda fluorescencyjna mogła być zastosowana w charakterze dodatku do tworzyw polimerowych, produkowanych w skali przemysłowej (tysiący ton rocznie), musi spełniać wymogi ceny i dostępności. Jednym z łatwo dostępnych i stosunkowo niedrogich fluoroforów jest 7-hydroksy-4-metylokumaryna, którą wykorzystano w niniejszym artykule w roli sondy fluorescencyjnej do monitorowania procesów utwardzania żywic epoksydowych lub jako znaczek do znakowania tworzyw epoksydowych.

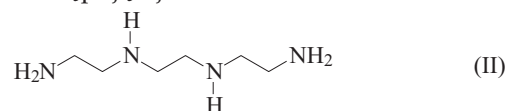
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Epidian[®] 5 (25068-38-6) – żywica epoksydowa o liczbie epoksydowej $LE = 0,48$ mol/100 g, produkowana z bisfenolu A (dianu) i epichlorohydryny w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarzyna”, głównym jej składnikiem jest diglicydylowy eter dianu (I):



– Trietylenotetramina (TETA) (112-24-3) – utwardzacz aminowy z Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”, o następującej strukturze:



– 7-hydroksy-4-metylokumarynę [wzór (III)] 7-metoksy- i 7-etoksy-pochodne 4-metylo-kumaryny [wzory (IV) i (V)] zsyntezowano według [15]:



Sporządzanie kompozycji epoksydowych

Do odważonej ilości żywicy epoksydowej dodawano obliczoną ilość utwardzacza, tak dobraną aby stosunek reaktywnych grup epoksydowych żywicy do pierwszorzędowych grup aminowych utwardzacza był równomolowy. Takie proporcje reagentów zapewniają zwykle możliwość uzyskania optymalnych parametrów wytrzymałościowych utwardzonego produktu. Sondę – 7-hydroksy-4-metylokumarynę – w ilości 0,1 % masy całej kompozycji wprowadzano do układu na dwa sposoby. W pierwszym wariantcie sondę fluorescencyjną rozpuszczano w takiej ilości utwardzacza, aby stężenie sondy wynosiło ok. 0,1 % w stosunku do masy sporządzonej kompozycji żywica epoksydowa/utwardzacz o założonym stosunku grup reaktywnych. Wariant drugi polegał na przeprowadzeniu reakcji chemicznej wbudowania 7-hydroksy-4-metylokumaryny w strukturę żywicy epoksydowej w stosunku molowym 1:10, na drodze ogrzewania roztworu sondy w żywicy w temp. 160 °C, w ciągu 3 h, w atmosferze gazu obojętnego. Tak otrzymaną znakowaną żywicę rozcieńczano przed pomiarem żywicą nieznakowaną, tak aby po zmieszaniu w odpowiedniej proporcji z utwardzaczem uzyskać założone stężenie sondy w kompozycji.

Metodyka badań

Aparatura stosowana do badań składała się ze źródła światła w postaci diody UV LED (typ: T9B31C, Seoul Optodevices, Korea) emitującej światło o długości fali 315 nm. Detektorem był miniaturowy spektrometr CCD (EPP2000C, Stellarnet Inc., USA), a do transmisji światła z miejsca pomiaru do spektrometru posłużyły światłowody. Działanie układu pomiarowego obejmowało pobudzenie do świecenia sondy molekularnej rozpuszczonej w kompozycji, w wyniku oświetlenia jej światłem UV z diody LED i następną analizę przy użyciu spektrometru światła fluorescencji sondy. Przebieg utwardzania badanych kompozycji epoksydowych metodą FPT oceniano na próbkach cienkowarstwowych o grubości 0,1 mm, w stałej temp. 25 °C. W celu śledzenia zmian w otoczeniu czujnika molekularnego dokonywano pomiaru stosunku intensywności fluorescencji (R), mierzonych przy dwóch różnych długościach fali zlokalizowanych po obu stronach maksimum widma fluorescencyjnego, a także pomiaru intensywności fluorescencji sondy (I) mierzonej przy maksimum widma.

Budowę Epidianu 5 po wbudowaniu w jego strukturę 7-hydroksy-4-metylokumaryny potwierdzono:

- metodą spektroskopii FT-IR, próbki nanoszono na płytę KBr w postaci cienkiej warstwy o grubości 10 μm , widmo rejestrowano spektrofotometrem BIORAD FTS175C,

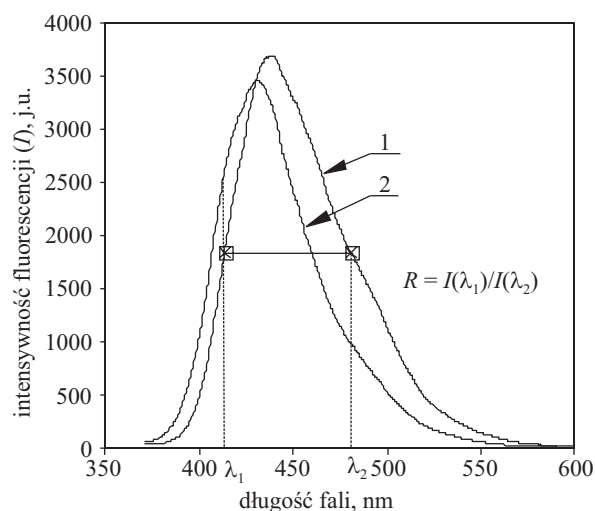
- metodą chromatografii cienkowarstwowej na płytkach TLC stosując płytki Silicagel na folii aluminiowej (firmy Fluka), o grubości adsorbenta 0,2 mm, zawierające

znacznik fluoroscencyjny świecący na zielono po pobudzeniu światłem o długości fali 254 nm (nr katalogowy 60778) oraz eluent – mieszaninę metanol/chloroform w stos. obj. 2:50.

Do wizualizacji plamek chromoforu kumarynowego na chromatogramach TLC posłużyła lampa UV emitująca światło o długości 365 nm (plamki zawierające kumarynę świeciły na niebiesko) oraz lampę krótkofalową emitującą fale o długości 254 nm (widoczne ciemne plamki kumaryny na fluoryzującym na zielono tle).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Widma fluorescencyjne wolnej 7-hydroksy-4-metylokumaryny w kompozycji Epidian 5/TETA przed i po jej utwardzeniu przedstawia rys. 1. Przesunięcie widma fluorescencyjnego sondy w utwardzonej kompozycji w stronę fal krótszych wskazuje, że rozpuszczona w układzie 7-hydroksy-4-metylokumaryna umożliwia monitorowanie procesu na podstawie wyznaczonego stosunku intensywności fluorescencji (R). Wraz z postępem reakcji intensywność $I(\lambda_1)$ wzrasta a $I(\lambda_2)$ maleje, zatem wartość R wzrasta i staje się ilościowym wskaźnikiem przebiegu procesu utwardzania. Podobne przesunięcia widm sond fluorescencyjnych obserwuje się w przypadku procesów polimeryzacji wolnorodnikowej [8, 10].

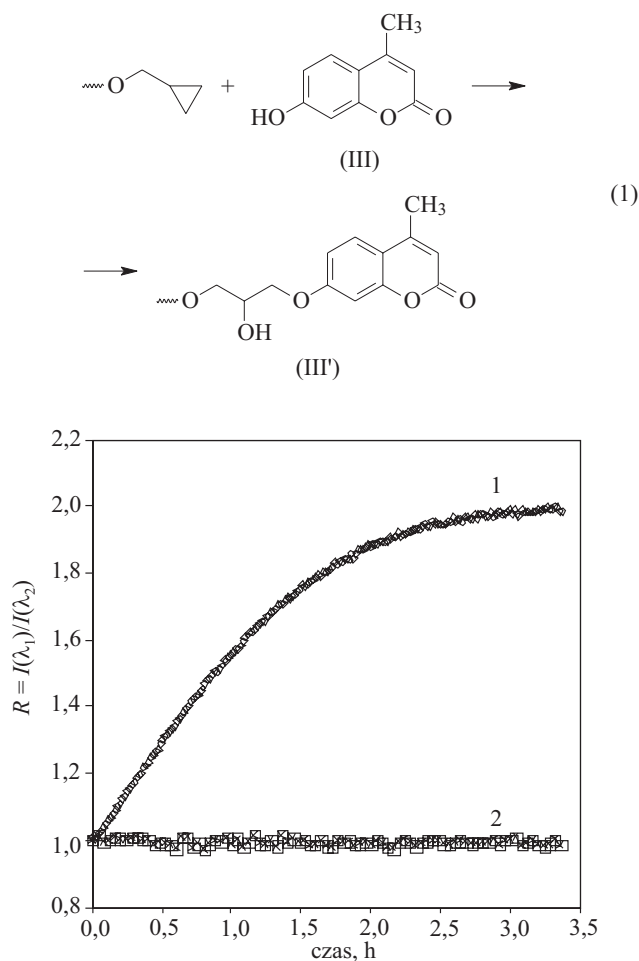


Rys. 1. Widma fluorescencyjne wolnej 7-hydroksy-4-metylokumaryny [wzór (III)] w kompozycji Epidian 5/TETA: 1 – przed i 2 – po jej utwardzeniu

Fig. 1. Fluorescence spectra of free 7-hydroxy-4-methylcoumarin (III) before (1) and after (2) curing of Epidian 5/TETA composition

Rysunek 2 ilustruje zależność stosunku intensywności fluorescencji (R) 7-hydroksy-4-metylokumaryny wolnej oraz wbudowanej do badanej żywicy epoksydowej [według równania (1)], od czasu trwania procesu utwardzania.

W celu porównania wrażliwości obu sond na zmiany zachodzące w ich otoczeniu w toku utwardzania badanej



Rys. 2. Zmiany stosunku intensywności fluorescencji (R) sondy (III) w trakcie utwardzania kompozycji Epidian 5/TETA: 1 – wolna sonda; 2 – sonda wbudowana w strukturę żywicy epoksydowej

Fig. 2. Changes in the fluorescence intensity ratio (R) of probe (III) during the setting of the Epidian 5/TETA composition; 1 – free probe, 2 – probe bonded with the epoxy resin

kompozycji, do obliczeń wybrano długości fali odpowiadające połowie wysokości widm fluorescencyjnych, tak aby krzywe przecinały oś rzędnych w punkcie (1;0) (por. rys. 2).

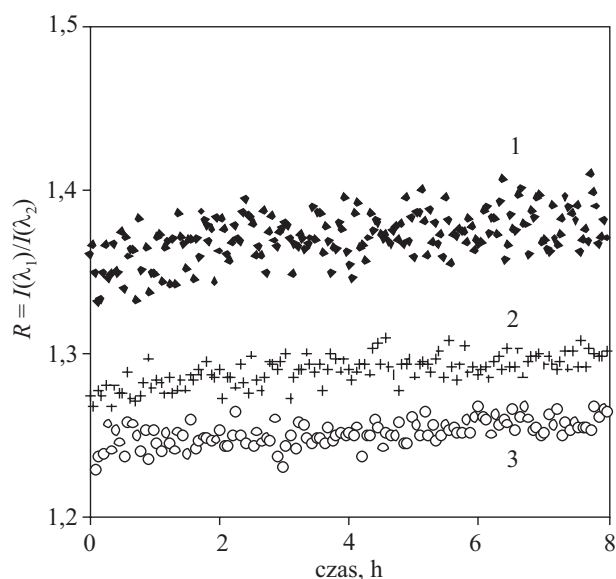
Zaskakującym wynikiem badań 7-hydroksy-4-metylokumaryny w roli sondy było stwierdzenie, że tylko sonda rozpuszczona w kompozycji epoksydowej umożliwia śledzenie zmian na podstawie wartości stosunków intensywności fluorescencji. W tym przypadku obserwujemy wzrost R i strome nachylenie krzywej zależności R od czasu. Świadczy to o tym, że natychmiast po zmieszaniu żywicy epoksydowej z utwardzaczem rozpoczyna się reakcja, a w miarę zużywania się reaktywnych grup aminowych oraz epoksydowych w układzie, szybkość poliaddycji stopniowo zmniejsza się do zera, co ilustruje obszar plateau na krzywej kinetycznej. Zatem metodą FPT, wykorzystując „wolną” 7-hydroksy-4-metylokumarynę, można wyznaczyć czas potrzebny do całkowitego utwardzenia kompozycji epoksydowej będący bardzo istotnym parametrem każdego chemoutwardzalnego

układu. Ponadto można się spodziewać, że końcowa wartość R powinna być proporcjonalna do stopnia usieciowania polimeru; hipotezę tę jednak należy zweryfikować na drodze bezpośredniego pomiaru stopnia usieciowania kompozycji Epidian 5/TETA innymi metodami.

Pasmo widma fluorescencyjnego 7-hydroksy-4-metylokumaryny wbudowanej w strukturę żywicy epoksydowej nie przesuwają się w wyniku zachodzących zmian, co objawia się stałą wartością R , niezależną od stopnia usieciowania (por. rys. 2). Teoretycznie istnieją dwie możliwości wyjaśnienia obserwowanego zjawiska. Pierwsza z nich zakłada, że sondy fluorescencyjne kowalencyjnie połączone z polimerem mogą być otaczane przez kłębek tego polimeru i w ten sposób izolowane od otoczenia, jednak użyta do badań małowiskowa żywica epoksydowa, składająca się głównie z diglicydylowego eteru dianu oraz niewielkiej ilości oligomerów o większym ciężarze cząsteczkowym nie zawiera wystarczająco długich łańcuchów polimerowych aby otoczyć stosunkowo dużą cząsteczkę wbudowanej kumaryny. Taka możliwość jest więc mało prawdopodobna. Brak wrażliwości sondy po jej połączeniu z monomerem epoksydowym może wynikać również ze zmian w jej strukturze zachodzących po wbudowaniu do żywicy polegających na zastąpieniu grupy hydroksylowej grupą alkoksylową będącą fragmentem żywicy [por. równanie (1)]. Aby zweryfikować tę hipotezę zsyntezowano związki modelowe zawierające zamiast grupy hydroksylowej grupy alkoksylowe i przeprowadzono obserwację ich zachowania w trakcie utwardzania takiej samej jak tu omawiana kompozycji epoksydowej. W tym przypadku do wyznaczenia stosunków intensywności fluorescencji (R) zastosowano jednakowe długości fali ($\lambda_1 = 375$ nm, $\lambda_2 = 415$ nm). Wyniki badań przedstawiono na rys. 3.

Okazało się, że modelowe sondy (IV) i (V) zachowują się analogicznie jak wbudowana sonda (III'). Zmiany stosunku intensywności fluorescencji (R) w stanie początkowym i utwardzonym kompozycji epoksydowej nie przekroczyły wartości 0,05 we wszystkich przypadkach, co potwierdza, że przyczyną zaniku wrażliwości sondy po wbudowaniu w żywicę, na zmiany polarności otoczenia jest modyfikacja strukturalna. Powyższe obserwacje mogą również sugerować, że możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupą hydroksylową wolnej 7-hydroksy-4-metylokumaryny a grupami hydroksylowymi powstającymi w trakcie utwardzania kompozycji epoksydowej odgrywa istotną rolę w mechanizmie oddziaływania tej sondy z mikrootoczeniem. Wyeliminowanie wymienionych oddziaływań na drodze zastąpienia grup hydroksylowych alkoksylowymi ogranicza wrażliwość sondy.

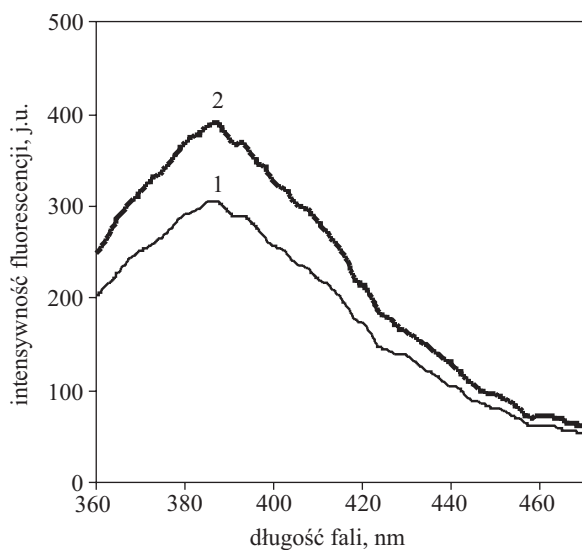
Brak odpowiedzi wbudowanej sondy na zmiany zachodzące w trakcie sieciowania kompozycji epoksydowych nasunęło pytanie, czy wbudowywanie 7-hydroksy-4-metylokumaryny do żywicy może mieć inny cel, poza jej zastosowaniem w roli znacznika fluorescencyjnego do wyrobów epoksydowych. Okazało się, że wbu-



Rys. 3. Porównanie odpowiedzi na zmiany warunków środowiska 7-hydroksy-4-metylokumaryny wbudowanej do żywicy epoksydowej (III') – (1), z odpowiedziami związków modelowych: 7-metoksy-4-metylokumaryny (IV) – (2) i 7-etoksy-4-metylokumaryny (V) – (3)

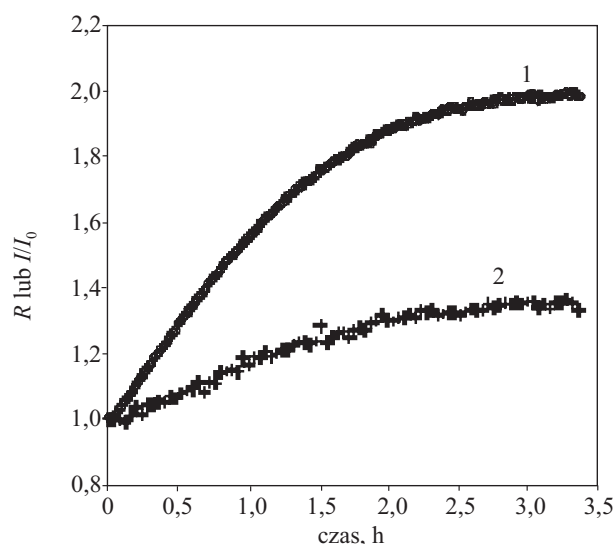
Fig. 3. Response of 7-hydroxy-4-methylcoumarin bonded to the epoxy resin to changes in the reaction environment in comparison to that of the reference the compounds IV and V: 1 – bonded probe (III'); 2 – 7-methoxy-4-methylcoumarin (IV) and 3 – 7-ethoxy-4-methylcoumarin (V)

dowana sonda jest w stanie dostarczyć informacji o przebiegu sieciowania, ale należy wówczas wykorzystać inny parametr widma fluorescencyjnego sondy. Zaobserwowano bowiem, że kształt i położenie widma fluorescencyjnego



Rys. 4. Widma fluorescencyjne sondy wbudowanej do żywicy (III'): 1 – przed i 2 – po utwardzeniu badanej kompozycji epoksydowej

Fig. 4. Fluorescence spectra of probe (III') bonded with the epoxy resin: 1 – before; 2 – after setting of the epoxy composition studied



Rys. 5. Przebieg utwardzania kompozycji Epidian 5/TETA, monitorowany metodą FPT, przy użyciu 7-hydroksy-4-metylokumaryny: 1 – wolnej, 2 – wbudowanej

Fig. 5. Setting progress of the Epidian 5/TETA composition monitored by FPT using 7-hydroxy-4-methylcoumarin: 1 – free, 2 – bonded with the epoxy resin

cyjnego wbudowanej do żywicy 7-hydroksy-4-metylokumaryny nie ulegały zmianie, jednak intensywność fluorescencji wzrastała w toku utwardzania kompozycji epoksydowej (rys. 4). Zjawisko to jest wynikiem zmniejszenia swobody drgań sondy w usztywnionym otoczeniu, drgań odpowiedzialnych za bezpromienne rozpraszanie energii jej stanów wzbudzonych.

Zmianę intensywności fluorescencji sondy III' w trakcie sieciowania kompozycji epoksydowej wykorzystano więc jako parametr przebiegu procesu utwardzania. Na rysunku 5 przedstawiono zależność względnej intensywności fluorescencji sondy (I/I_0 , gdzie I – intensywność mierzona w maksimum widma fluorescencyjnego I_0 – intensywność początkowa) od czasu utwardzania w odniesieniu do sondy wbudowanej, oraz dla porównania, zależność stosunków intensywności fluorescencji (R) od czasu odnosząc się do sondy wolnej.

Jak widać, jest możliwe monitorowanie procesu utwardzania kompozycji epoksydowych nawet za pomocą sondy wbudowanej, stosując w roli wskaźnika postępu reakcji względną intensywność fluorescencji (I/I_0) zamiast stosunku R . Należy jednak zaznaczyć, że intensywność fluorescencji przy pojedynczej długości fali zależy od szeregu parametrów, takich jak: wymiary geometryczne próbki, odległości głowicy pomiarowej od powierzchni próbki, stabilność aparatury pomiarowej w czasie, stężenie sondy w próbce, itp. Dlatego też pomiar I/I_0 nie jest pomiarem względnym, tak jak to ma miejsce w przypadku stosunków intensywności fluorescencji R , gdzie wartości w liczniku i mianowniku zmieniają się proporcjonalnie do zmian parametrów pomiaru. Sondę wbudowaną (III') można więc stosować do monitorowania przebiegu procesu utwardzania kompozycji epoksydowych, ale tylko w warunkach stacjonarnych,

gdy próbka nie zmienia swojego położenia względem układu pomiarowego, zatem wykorzystanie wolnej 7-hydroksy-4-metylokumaryny w roli sondy fluorescencyjnej jest bardziej uniwersalne.

Brak zależności położenia widma fluorescencyjnego wbudowanej 7-hydroksy-4-metylokumaryny od stopnia usieciowania kompozycji epoksydowych jest zaletą w przypadku użycia tej sondy tylko w roli znacznika fluorescencyjnego. Oczekuje się bowiem, aby znaczniki nie zmieniały swojej charakterystyki pod wpływem zmian strukturalnych zachodzących w tworzywie, np. w wyniku procesów starzeniowych. Widmo fluorescencyjne znacznika, o kształcie i położeniu niezmiennym w czasie, może służyć jako precyzyjny identyfikator. Znakomicie w charakterze znaczników fluorescencyjnych sprawdzają się również badane sondy modelowe (IV i V) a także, prawdopodobnie, inne 7-alkoksy-4-metylokumaryny wykazujące podobne właściwości jak wbudowana sonda (III'), a podstawową ich zaletą jest to, że wystarczy je dodać do jednego ze składników kompozycji epoksydowej przed utwardzeniem, bez konieczności wbudowywania. W odniesieniu do wolnych znaczników fluorescencyjnych istnieje jednak ryzyko ich wymycia z tworzywa, zwłaszcza z cienkich powłok epoksydowych, jeśli w warunkach eksploatacyjnych powłoki takie są narażone na działanie rozpuszczalników.

Sondy wrażliwe na sieciowanie kompozycji, takie jak wolna 7-hydroksy-4-metylokumaryna, można wykorzystać w roli znacznika fluorescencyjnego pozwalającego na łatwe odróżnienie wyrobów zawierających fluorofor od wyrobów bez fluoroforu. Należy się jednak liczyć z tym, że położenie widma fluorescencyjnego takiej sondy będzie się nieznacznie przesuwać wzdłuż osi długości fali w zależności od warunków utwardzania lub warunków eksploatacji tworzywa. W przypadku wolnej 7-hydroksy-4-metylokumaryny przesunięcie widma odpowiadające stanowi ciekłemu i stanowi całkowicie utwardzonemu wynosi kilka nanometrów (por. rys. 1), a to gwarantuje, że różnice w położeniu widma pochodzącego od tworzyw epoksydowych różniących się jedynie stopniem utwardzenia będą jeszcze mniejsze. Można zatem sformułować wniosek, że bardzo czułe sondy fluorescencyjne dobrze sprawdzają się w monitorowaniu procesów utwardzania kompozycji epoksydowych oraz zmian zachodzących w trakcie ich eksploatacji, ale są gorszymi znacznikami a znakomite znaczniki nie nadają się do monitorowania, na podstawie wartości R , zmian przebiegających w tworzywie. Zastosowanie fluoroforów w roli sond fluorescencyjnych jest zatem komplementarne do ich wykorzystania w charakterze znaczników fluorescencyjnych.

WNIOSKI

7-Hydroksy-4-metylokumaryna zarówno rozpuszczona w kompozycji, jak i wbudowana w monomer

epoksydowy może pełnić rolę sondy fluorescencyjnej służącej do monitorowania procesów utwardzania żywic epoksydowych poliaminami alifatycznymi (np. trietylenotetraminą). Wolna 7-hydroksy-4-metylokumaryna wprowadzona do kompozycji epoksydowej w wyniku rozpuszczenia w jednym ze składników, wykazuje wrażliwość położenia jej widma fluorescencyjnego na zmiany zachodzące w otoczeniu, co umożliwia monitorowanie procesu sieciowania badanych kompozycji metodą FPT, za pomocą stosunków intensywności fluorescencji (R). Metoda FPT jest metodą względną nadającą się do wykorzystania zarówno w laboratorium („*off-line*”), jak i w liniach produkcyjnych („*on-line*”).

Monitorowanie procesu sieciowania kompozycji epoksydowych trietylenotetraminą, z zastosowaniem 7-hydroksy-4-metylokumaryny wbudowanej w strukturę monomeru epoksydowego również jest możliwe, ale na podstawie pomiaru intensywności fluorescencji przy pojedynczej długości fali, metoda ta jednak nadaje się tylko do badań w warunkach stacjonarnych („*off line*”). Wbudowanie 7-hydroksy-4-metylokumaryny do żywicy epoksydowej na etapie jej produkcji lub konfekcjonowania daje natomiast możliwość oznakowania żywicy znacznikiem o niezmiennym charakterystyce spektralnej o fluorescencji widocznej dopiero w świetle UV.

LITERATURA

1. Bryan E.: "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Chapman & Hall, London 1994.
2. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, wyd. IV, Warszawa 2002.
3. Decker C., Moussa K.: *Macromolecules* 1989, **22**, 4455.
4. Tryson G. R., Schultz A. R.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1979, **17**, 2059.
5. Crowley T. J., Choi K. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 1361.
6. DeBoer J., Visser R. J., Melis G. P.: *Polymer* 1992, **33**, 1123.
7. Pączkowski J., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1992, **25**, 548.
8. Popielarz R., Neckers D. C.: *Proc. RadTech* 1996, str. 271.
9. Hu S., Popielarz R., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4107.
10. Wang Z. J., Song J. C., Bao R., Neckers D. C.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1996, **34**, 325.
11. Popielarz R.: "Modyfikacja polimerów", OWPW, Wrocław 2005, str. 165–169.
12. Bosch P., Fernandez-Arizpe A., Mateo J. L., Catalina F., Peinado C.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 2002, **153**, 135.
13. Hakala K., Vatanparast R., Li S., Peinado C., Bosch P., Catalina F., Lemmetyinen H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 5954.
14. Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R.: *Czas. Techn. z. 1-Ch/2008*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, zeszyt **13** (105), 54.
15. Sharma G., Reddy J., Lakshmi P., Krishna P.: *Tetrahedron Lett.* 2005, **46**, 6119.