

KATARZYNA SAWICZ, JOANNA ORTYL, ROMAN POPIELARZ*

NOWE SONDY FLUORESCENCYJNE DO MONITOROWANIA PROCESU UTWARDZANIA ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

NEW FLUORESCENT PROBES FOR MONITORING THE CURING PROCESS OF EPOXY RESINS

Streszczenie

Zbadano możliwość wykorzystania pochodnych kumaryny w roli sond fluorescencyjnych do monitorowania metodą FPT procesów sieciowania żywic epoksydowych. Przebadano następujące pochodne: 7-hydrokso-4-metylokumarynę (**A**), 7-metokso-4-metylokumarynę (**B**) oraz 4-metylo-2*H*-benzo[*h*]chromen-2-on (**C**). Stwierdzono, że sondy **A** i **C** umożliwiają śledzenie postępu procesu utwardzania kompozycji epoksydowych z użyciem stosunków intensywności fluorescencji sondy, mierzonych przy dwóch różnych długościach fali. Jednak w wypadku sondy **B** konieczne jest zastosowanie intensywności względnej jako wskaźnika postępu reakcji, mierzonej względem intensywności początkowej, gdyż widmo fluorescencyjne tej sondy nie zmienia położenia wraz ze zmianami zachodzącym w jej mikrootoczeniu.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, fluorescencja, sondy fluorescencyjne, FPT

Abstract

Applicability of coumarin derivatives as fluorescent probes for monitoring of crosslinking process of epoxy resins, using FPT method, has been studied. The following coumarins were evaluated: 7-hydroxy-4-methylcoumarin (**A**), 7-methoxy-4-methylcoumarin (**B**) and 4-methyl-2*H*-benzo[*h*]-chromen-2-one (**C**). It was found that the probes **A** and **C** enabled monitoring of the crosslinking process using the fluorescence intensity ratios, measured at two different wavelengths. However, in the case of probe **B**, the use of relative fluorescence intensity measured at a single wavelength, relative to the initial intensity determined at the start of the process, was necessary, because fluorescence spectrum of that probe did not shift upon changes occurring in its microenvironment.

Keywords: epoxy resins, fluorescence, fluorescent probes, FPT

* Mgr inż. Katarzyna Sawicz, mgr inż. Joanna Ortyl, dr hab. inż. Roman Popielarz, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

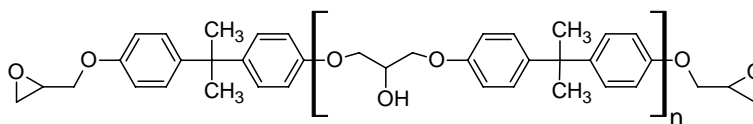
Żywice epoksydowe w postaci nieutwardzonej są lepkiemi cieczami lub termoplastycznymi ciałami stałymi. Utwardzenie, czyli usieciowienie przestrzenne następuje w wyniku reakcji chemicznych zawartych w żywicy grup funkcyjnych z odpowiednio dobranym utwardzaczem. Dobierając typ utwardzacza i kontrolując parametry procesu utwardzania mające wpływ na stopień usieciowania, można modyfikować właściwości utwardzonego wyrobu końcowego [1]. Dlatego opracowanie i zastosowanie metody pozwalającej na monitorowanie przebiegu procesów sieciowania żywic epoksydowych i ocenę stopnia usieciowania tworzywa jest bardzo istotne. Taką niedestrukcyjną metodą umożliwiającą monitorowanie zmian zachodzących w środowisku reakcji jest metoda FPT (*Fluorescence Probe Technique*) [2]. Metoda ta była dotychczas wykorzystywana do śledzenia postępu procesów polimeryzacji wolnorodnikowej [3, 4]. Niewiele jest natomiast danych dotyczących jej zastosowań do kontroli przebiegu procesów chemoutwardzania żywic epoksydowych. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki poszukiwań sond fluorescencyjnych do monitorowania postępu procesów poliaddycji monomerów epoksydowych do wielofunkcyjnych amin alifatycznych, zachodzących w trakcie utwardzania kompozycji epoksydowych.

Do roli sond fluorescencyjnych wybrano pochodne kumaryny. Kumaryny to grupa związków organicznych, których trzon cząsteczki stanowi 5,6-benzo-2-piron. Od wielu lat cząsteczki zawierające w swej strukturze układ kumaryny cieszą się wielkim zainteresowaniem naukowców z wielu dziedzin. Mają bowiem wiele korzystnych właściwości fizykochemicznych, czego skutkiem jest wielość ich różnorodnych zastosowań [5]. Związki te są również szeroko rozpowszechnione w świecie roślin [6]. Kumaryny wzbudziły nasze zainteresowanie ze względu na ich zdolność do emisji fluorescencji w zakresie widzialnym po pobudzeniu światłem UV, wysoką stabilność oraz proste metody syntezy.

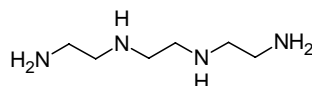
2. Eksperyment

2.1. Materiały

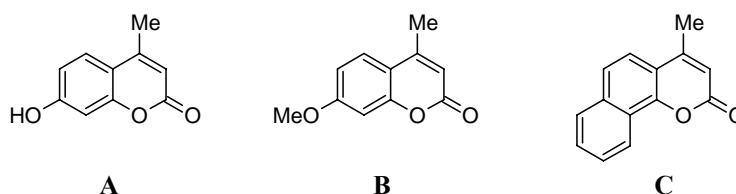
Araldite GY793 – żywica epoksydowa, której głównym składnikiem jest eter diglicydyłowy bisfenolu A, o liczbie epoksydowej LE = 0,52 mol/100 g, wyprodukowana w Huntsman Advanced Materials



Trietylenotetramina (TETA) – utwardzacz aminowy, z Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna



Do badań wybrano następujące sondy fluorescencyjne: 7-hydroksy-4-metylokumarynę (**A**), oraz 7-metoksy-4-metylo-kumarynę (**B**) i 4-metylo-2*H*-benzo[*h*]chromen-2-on (**C**), (zsyntezowane wg przepisu z [7]), o strukturze pokazanej poniżej



2.2. Aparatura

Aparatura stosowana do badań składała się ze źródła światła w postaci diody UV LED (typ: T9B31C, Seoul Optodevices, Korea) emitującej światło o długości fali 320 nm (przy maksimum widma) i szerokości widmowej w połowie wysokości piksu ok. 15 nm. Detektorem był miniaturowy spektrometr CCD (EPP2000C, Stellarnet, Inc., USA), a do transmisji światła z miejsca pomiaru do spektrometru posłużyły światłowody. Działanie układu pomiarowego oparte było na zasadzie pobudzania sondy molekularnej rozpuszczonej w monomerze do świecenia poprzez naświetlanie światłem z diody LED i analizie światła fluorescencji sondy z użyciem spektrometru. Pomiarzy przebiegu utwardzania badanych kompozycji epoksydowych metodą FPT były wykonywane na próbkach cienkowarstwowych o grubości 0,1 mm. Do monitorowania procesu sieciowania zastosowano pomiar stosunku intensywności fluorescencji (*R*) mierzonych przy dwóch różnych długościach fali, zlokalizowanych po obu stronach maksimum. Do wyznaczenia *R* dzielono intensywność fluorescencji przy mniejszej długości fali przez intensywność przy większej długości fali.

2.3. Przygotowanie kompozycji epoksydowych

Sporządzano roztwór sondy fluorescencyjnej w utwardzacz o stężeniu 0,1% w stosunku do masy całości mieszaniny reagentów. Do odważonej ilości żywicy epoksydowej wkraplano obliczoną ilość roztworu utwardzacza zawierającego sondę, tak aby uzyskać równomolowy stosunek reaktywnych grup epoksydowych żywicy do pierwszorzędowych grup aminowych utwardzacza. Kompozycje intensywnie mieszano bagietką przez ok. 1 min, a następnie kroplę mieszaniny umieszczano pomiędzy dwoma szkiełkami mikroskopowymi utrzymywanymi w stałej odległości ok. 0,1 mm z użyciem odpowiednich przekładek dystansowych i ściskaczy. Tak przygotowaną próbkę cienkowarstwową umieszczano na głowicy pomiarowej w odległości ok. 2 cm od diody LED i natychmiast uruchamiano zapis widm fluorescencyjnych sondy. Aby uniknąć potencjalnej możliwości fotodekompozycji sondy, światło wzbudzenia włączano tylko na czas pomiaru odpowiedzi sondy (ok. 1 s). Badania prowadzono w temperaturze pokojowej (20°C).

3. Wyniki i dyskusja

Wstępne próby monitorowania procesu utwardzania kompozycji epoksydowych metodą FPT z użyciem 7-(dietyloamino)-4-metylokumaryny (Coumarin 1) w roli sondy fluores-

scencyjnej wykazały, że metoda FPT może dostarczać wiele cennych informacji o procesie sieciowania [8]. Sonda Coumarin-1 okazała się bardzo przydatna do badań kompozycji epoksydowych w skali laboratoryjnej. Jednak sondy fluorescencyjne zawierające grupy funkcyjne o charakterze zasadowym, takie jak trzeciorzędowe grupy aminowe obecne w Coumarin-1, mogą katalizować powolną anionową polimeryzację związków epoksydowych w czasie ich składowania. W zastosowaniach przemysłowych technologii FPT zwykle sonda będzie dodawana do monomeru już na etapie produkcji monomerów. Dodatek Coumarin-1 do monomeru epoksydowego mógłby skracać okres przydatności żywic epoksydowych znacznikowanych tą sondą; Coumarin-1 może być dodawana tylko do utwardzaczy, co ogranicza jej uniwersalność. Aby ten problem rozwiązać, wybraliśmy pochodne kumaryny **A–C**, które nie zawierają grup aminowych.

Sonda **A** zawierała grupę hydroksylową zamiast dietyloaminowej. Grupa hydroksylowa może posłużyć do chemicznego wbudowywania sondy do żywicy epoksydowej, jeśli to nie zaburzy odpowiedzi sondy na zmiany zachodzące w trakcie procesu utwardzania i takie badania są już w toku. Sondy **B** i **C** nie zawierały grup reaktywnych, a więc można było oczekiwać, że sondy te nie będą wpływały w żaden sposób na przebieg procesu utwardzania.

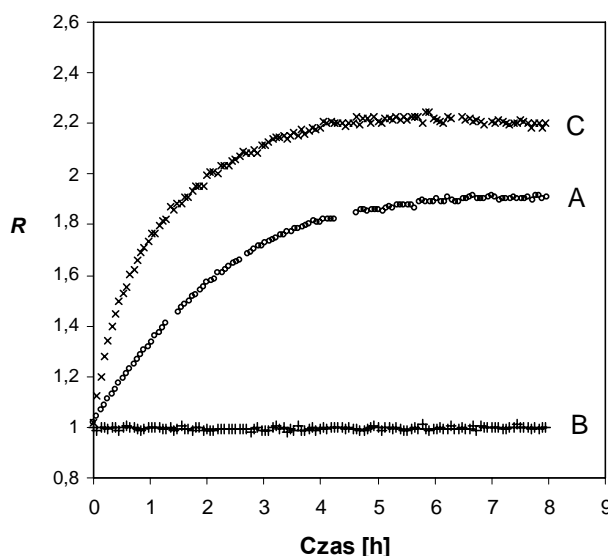
Przeprowadzono badania monitorowania procesu utwardzania modelowych kompozycji epoksydowych typu żywica epoksydowa/poliamina dla kompozycji o stosunku równoważnikowym grup epoksydowych żywicy do reaktywnych atomów wodoru w grupach aminowych utwardzacza 1:3, dla którego przypadła średnio 1 pierwszorzędowa grupa aminowa utwardzacza TETA na jedną grupę glicydylową żywicy epoksydowej. Takie proporcje reagentów zapewniają zwykle optymalne parametry wytrzymałościowe utwardzonego produktu. Do monitorowania odpowiedzi sond fluorescencyjnych na zmiany zachodzące w badanym układzie wybrano pomiar stosunków intensywności fluorescencji (R), mierzonych przy dwóch różnych długościach fali (równanie 1), z których pierwsza (λ_1) odpowiadała połowie intensywności fluorescencji sondy po krótkofalowej stronie widma, natomiast drugą długość fali (λ_2) dobierano indywidualnie dla każdej sondy, tak aby wartość R startowała od 1,0

$$R = \frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} \quad (1)$$

Uzyskane krzywe kinetyczne przedstawiono na rys. 1.

Na podstawie kształtu krzywych kinetycznych otrzymanych metodą FPT (rys. 1) można stwierdzić, że tylko dwie spośród badanych pochodnych kumaryny umożliwiają śledzenie zmian zachodzących w układzie z użyciem stosunków intensywności fluorescencji. Położenie widma fluorescencyjnego 7-metoksy-4-metylokumaryny (**B**) okazało się niewrażliwe na zachodzące zmiany. W wypadku pozostałych przebadanych sond widać, że reagują one na zmiany już od samego początku procesu, co objawia się wzrostem R i stromym nachyleniem zależności R od czasu. Natychmiast po zmieszaniu żywicy epoksydowej z utwardzaczem rozpoczyna się reakcja. W miarę zużywania się reaktywnych grup aminowych oraz epoksydowych w układzie szybkość poliaddycji stopniowo zmniejsza się i w końcu spada do zera, co powoduje osiągnięcie plateau na krzywych kinetycznych. Sondy **A** i **C** różnią się czułością, na co wskazuje różny zakres zmienności R , oraz wrażliwością na poszczególne etapy procesu utwardzania, o czym świadczą różne nachylenia krzywych kine-

tycznych. Sonda **C** wykazuje większą wrażliwość niż sonda **A** na zmiany zachodzące w początkowym etapie utwardzania (rys. 1). Można to wytłumaczyć większym rozmiarem cząsteczki sondy **C**. Najprawdopodobniej duża trójpierścieniowa struktura sondy **C** łatwiej ulega unieruchomieniu już we wczesnych etapach procesu utwardzania, co powoduje, że odpowiedź tej sondy na zmiany lepkości jej mikrootoczenia są najbardziej wyczuwalne na początku procesu, natomiast w dalszych etapach procesu utwardzania sonda ta reaguje głównie na zmiany polarności. Obie sondy wskazują, że w wypadku badanej kompozycji epoksydowej proces utwardzania praktycznie się zakończył po upływie 5–7 h.



Rys. 1. Przebieg procesu utwardzania Araldite GY793 trietylenotetraminą, monitorowany z użyciem sond kumarynowych A–C

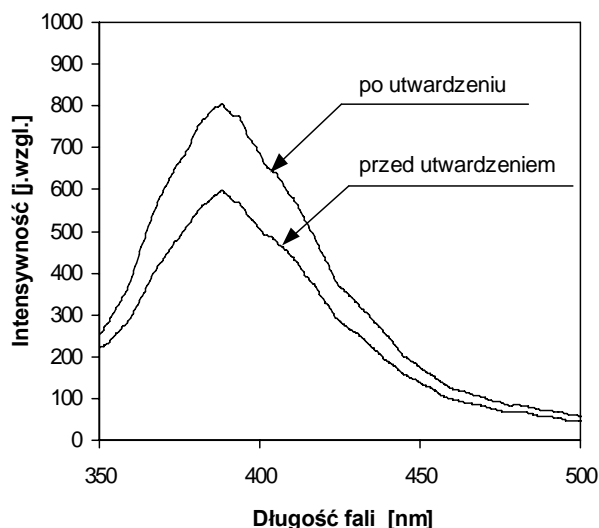
Fig. 1. The course of curing process of Araldite GY793 with triethylenetetramine, monitored using coumarins A–C as fluorescent probes

Widma fluorescencyjne sond **A** i **C** przesuwają się w stronę fal krótszych wraz ze wzrostem stopnia usieciowania układu, co obserwuje się jako wzrost wartości R . Przesunięcie to nie jest duże (rzędu kilku nanometrów), ale jest wystarczające do precyzyjnego śledzenia przebiegu utwardzania z użyciem stosunków intensywności fluorescencji R .

Brak przesunięcia widma fluorescencyjnego sondy **B** jest zaskakujący. Sonda ta różni się od sondy **A** tylko grupą metylową wstawioną w miejsce atomu wodoru grupy hydroksylowej sondy **A**. Tak znaczna różnica w odpowiedzi sond **A** i **B** na zmiany zachodzące w trakcie utwardzania kompozycji epoksydowej sugeruje, że w oddziaływaniu tych sond z otoczeniem dużą rolę odgrywają wiązania wodorowe z grupą hydroksylową sondy **A**, których tworzenie nie jest możliwe w wypadku grupy metoksylowej sondy **B**. Dokładne wyjaśnienie tego zjawiska wymaga jednak dalszych badań.

Zaobserwowano również, że podczas gdy kształt i położenie widma fluorescencyjnego sondy **B** nie ulegały zmianie, intensywność fluorescencji wzrastała w miarę postępu utwardzania kompozycji epoksydowej. Na rysunku 2 przedstawiono widma fluorescencyjne

sondy **B** przed utwardzeniem i po utwardzeniu badanej kompozycji. Nasunęło to pomysł wykorzystania zmian intensywności fluorescencji sondy **B** do śledzenia przebiegu procesu utwardzania.



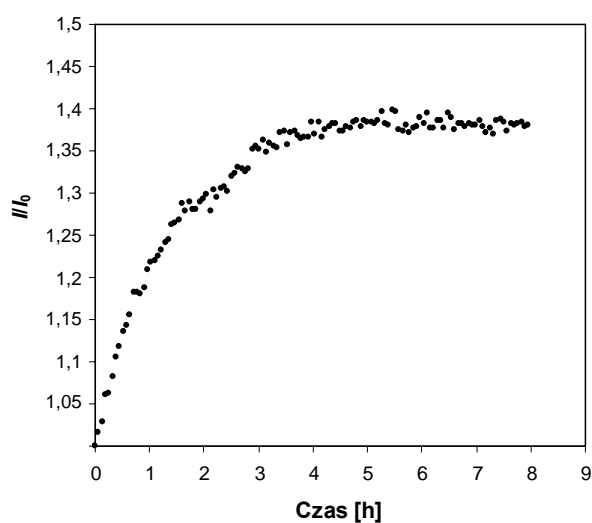
Rys. 2. Widma fluorescencyjne sondy **B** w kompozycji epoksydowej przed utwardzeniem i po utwardzeniu

Fig. 2. Fluorescence spectra of probe B in the epoxy formulation before and after cure

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania pomiaru intensywności fluorescencji przy pojedynczej długości fali w wypadku sondy **B**, dla której metoda pomiaru stosunku R zawodzi, na rys. 3 przedstawiono zależność względnej intensywności fluorescencji sondy (I/I_0), mierzonej przy maksimum widma fluorescencyjnego, względem intensywności początkowej (I_0) od czasu.

Z rysunku 3 wynika, że jest możliwe monitorowanie procesu utwardzania kompozycji epoksydowych nawet z pomocą sondy **B**, stosując względną intensywność fluorescencji (I/I_0) zamiast wartości R w roli wskaźnika postępu reakcji. Zastosowanie pomiaru względnej intensywności fluorescencji (I/I_0) zamiast intensywności absolutnej (I) eliminuje wpływ wielu parametrów zarówno sondy, jak i układu pomiarowego, takich jak: stężenia sondy w układzie, grubości warstwy badanej próbki kompozycji, odległości głowicy pomiarowej od powierzchni próbki, czułości spektrometru itp. Jednak należy pamiętać, że w przeciwieństwie do stosunku intensywności fluorescencji R , który jest wielkością względną niezależną od zmian warunków pomiaru w czasie trwania monitorowanego procesu, pomiar względnej intensywności fluorescencji przy pojedynczej długości fali musi być wykonywany w warunkach stacjonarnych, gdzie próbka, jak i wszystkie komponenty aparatury są utrzymywane w pozycji nieruchomej w trakcie trwania całego badania. Metoda ta nie będzie się więc nadawała do monitorowania procesów utwardzania on-line, gdy badany obiekt przemieszcza się względem głowicy pomiarowej. Ponadto wadą sondy **B** jest stosunkowo niska wydajność kwantowa fluorescencji w porównaniu z innymi sondami, co

przy typowym stężeniu sondy rzędu 0,1% i grubości warstwy 0,1 mm daje bardzo niskie natężenie fluorescencji. Pomiar słabych natężeń światła nie tylko jest trudny z technicznego punktu widzenia, ale powoduje pewien statystyczny rozrzut punktów pomiarowych ze względu na nakładanie się szumów własnych aparatury pomiarowej na wyniki pomiarów, co widać na rys. 3. Tak więc do praktycznych zastosowań sondy **A** i **C** będą dużo lepsze od sondy **B**.



Rys. 3. Monitorowanie utwardzania kompozycji epoksydowej Araldite GY793/TETA metodą pomiaru intensywności fluorescencji sondy **B** przy pojedynczej długości fali

Fig. 3. Monitoring of the curing process of Araldite GY793/TETA formulation by means of fluorescence intensity of probe **B** at a single wavelength

4. Podsumowanie

Wszystkie zbadane pochodne kumaryny **A–C** mogą być zastosowane w roli sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów utwardzania żywic epoksydowych poliaminami. Sondy te wykazują różną wrażliwość na zmiany zachodzące w ich mikrootoczeniu. Jednak użycie 7-metoksy-4-metylo-kumaryny (**B**) wyklucza możliwość monitorowania badanego procesu za pomocą stosunków intensywności fluorescencji R , co ogranicza zastosowanie tej sondy tylko do badań w warunkach stacjonarnych oraz następcza trudności związanych z dokładnością pomiaru. Sondy 7-hydrokso-4-metylokumaryna (**A**) oraz 4-metylo-2*H*-benzo[*h*]chromen-2-on (**B**) są pod tym względem dużo lepsze.

Zastosowanie metody FPT i proponowanych sond fluorescencyjnych umożliwia wyznaczanie czasu potrzebnego do kompletnego utwardzenia kompozycji epoksydowych oraz może dostarczać dodatkowych informacji o przebiegu procesu sieciowania i stopniu usztywnienia usieciowanych produktów epoksydowych. Dlatego dalsze poszukiwania nowych sond fluorescencyjnych oraz nowych rozwiązań związanych z technologią FPT są w pełni uzasadnione.

Literatura

- [1] Bryan E., *Chemistry and Technology of epoxy Resins*, Chapman & Hall, London 1994.
- [2] Popielarz R., Neckers D.C., RadTech '96 North America UV/EB Conf. Proc., 1996, 271-277.
- [3] Wang Z.J., Song J.C., Rong B., Neckers D.C., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 34, 1996, 325-333.
- [4] Popielarz R., *Zastosowania sond fluorescencyjnych do badań procesów polimeryzacji*, [w:] *Modyfikacja polimerów*, OWPW, Wrocław 2005, 165-169.
- [5] Preat J., Jacquemin D., Perpete E.A., *Theoretical investigations of the UV spectra of coumarin derivatives*, *Chem. Phys. Letters* 415, 2005, 20-24.
- [6] Bhat S.V., Nagasampagi B.A., Sivakumar M., *Charter 9: Phenolics, Natural Dyes and Pigments*, *Chemistry of Natural Products*, Springer, 2005, 613-618.
- [7] Sharma G.V.M., Reddy J.J., Lakshmi P.S., Krishna P.R., *Tetrahedron Letters* 46, 2005, 6119-6121.
- [8] Sawicz K., Ortyl J., Popielarz R., materiały konferencyjne Ogólnopolskiego Sympozjum nt. „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce”, w druku.