

JOANNA ORTYL, KATARZYNA SAWICZ, ROMAN POPIELARZ*

**MONITOROWANIE PROCESU UTWARDZANIA
ŻYWIC EPOKSYDOWYCH ZA POMOCĄ
SONDY FLUORESCENCYJNEJ****MONITORING OF CURING PROCESS OF EPOXY RESINS
USING A FLUORESCENT PROBE****Streszczenie**

Zbadano przydatność technologii sond fluorescencyjnych (FPT) do monitorowania przebiegu procesu utwardzania żywic epoksydowych aminami alifatycznymi. W roli sondy fluorescencyjnej wykorzystano oranż akrydynowy. Jako wskaźnik postępu utwardzania przyjęto stosunek intensywności fluorescencji mierzonych przy dwóch długościach fali, zlokalizowanych po obu stronach maksimum widma fluorescencji sondy. Stwierdzono, że widmo fluorescencji sondy akrydynowej przesuwa się w stronę fal krótszych w miarę postępu addycji grup aminowych do epoksydowych. Umożliwia to śledzenie postępu utwardzania żywic epoksydowych. Zaproponowano więc użycie metody FPT do badań kinetyki utwardzania kompozycji epoksydowych oraz do kontroli stopnia utwardzenia powłok epoksydowych stosowanych w przemyśle.

Słowa kluczowe: fluorescencja, sondy fluorescencyjne, żywice epoksydowe

Abstract

Applicability of fluorescence probe technique (FPT) for monitoring of the progress of curing of epoxy resins with amine hardeners has been evaluated. Acridine orange was applied as a fluorescent probe. Ratio of fluorescence intensities, measured at two wavelengths located on both sides of the probe fluorescence spectrum, was applied as an indicator of the curing progress. It was found that the fluorescence spectrum of acridine orange shifted to shorter wavelengths with the progress of addition polymerization of the amine/epoxide system. This enabled monitoring of the curing process of epoxy formulations by FPT. Hence, the application of FPT for study of the curing kinetics and for control of degree of cure of epoxy coatings used in industry has been proposed.

Keywords: fluorescence, fluorescent probes, epoxy resins

* Joanna Ortyl, Katarzyna Sawicz, Roman Popielarz, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

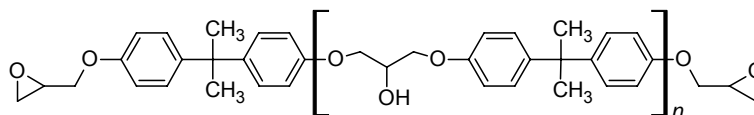
Technika sond fluorescencyjnych, nazywana FPT od angielskiej nazwy: *Fluorescence Probe Technique*, jest metodą szeroko stosowaną do badań procesów fotopolimeryzacji. Jej popularność wynika z faktu, że jest metodą niezwykle czułą, niedestruktywną, o krótkim czasie odpowiedzi oraz, co najważniejsze, może być stosowana do badań *in situ*. FPT znalazła największe zastosowanie do śledzenia procesów fotopolimeryzacji wolnorodnikowej [1–4], jednak nic nie stoi na przeszkodzie w wykorzystaniu jej również do monitorowania postępu innych procesów stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych, takich jak procesy poliaddycji lub polikondensacji [5–7]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań zastosowania metody FPT do monitorowania przebiegu procesów poliaddycji monomerów epoksydowych do wielofunkcyjnych amin alifatycznych, prowadzącego do usieciowanych tworzyw epoksydowych.

Żywice epoksydowe otrzymuje się zwykle z dianu lub innych bisfenoli i epichlorohydryny. W stanie nieusieciowanym są one lepкими cieczami lub termoplastycznymi ciałami stałymi, w zależności od ciężaru cząsteczkowego. W celu uzyskania wyrobu użytkowego w postaci odlewu, wypraski, laminatu, błony lakierowej lub klejowej itp. żywicę przekształca się w produkt nietopliwy i nierozpuszczalny przez usieciowania przestrzenne z użyciem różnych utwardzaczy. W wyniku usieciowania tworzywa epoksydowe nabierają cennych właściwości, takich jak: duża wytrzymałość mechaniczna, odporność na działanie czynników atmosferycznych, wody i chemikaliów, wysoka stabilność termiczna oraz bardzo dobre właściwości dielektryczne, które predysponują je do różnorodnych zastosowań [8]. Właściwości te w dużym stopniu zależą od warunków utwardzania i stopnia usieciowania produktu końcowego. Dlatego opracowanie niedestrukcyjnej metody, pozwalającej na monitorowanie przebiegu procesów sieciowania żywic epoksydowych lub ocenę stopnia usieciowania produktu końcowego, jest bardzo istotne. Metoda FPT jest taką niedestrukcyjną metodą. Pozwala na śledzenie zmian mikrolepkości lub polarności zachodzących m.in. w trakcie procesów polimeryzacji. Również w trakcie utwardzania żywic epoksydowych następuje znaczny wzrost lepkości układu nawet o kilka rzędów wielkości, chociaż niekoniecznie znaczna zmiana polarności. Tak więc eksperymentalne zbadanie, czy zmiany zachodzące w trakcie sieciowania żywic epoksydowych mogą być monitorowane metodą optyczną za pomocą sondy fluorescencyjnej, było głównym celem niniejszego artykułu.

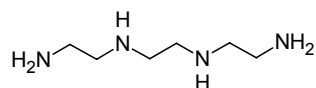
2. Eksperyment

2.1. Materiały

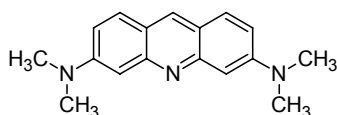
Epidian 5 [25068-38-6] – żywica epoksydowa otrzymana z bisfenolu A i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej LE = 0,48 mol/100 g, wyprodukowana w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarżyna”, o następującej strukturze



Trietylenotetramina (TETA) [112-24-3] – utwardzacz aminowy pochodził z Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”

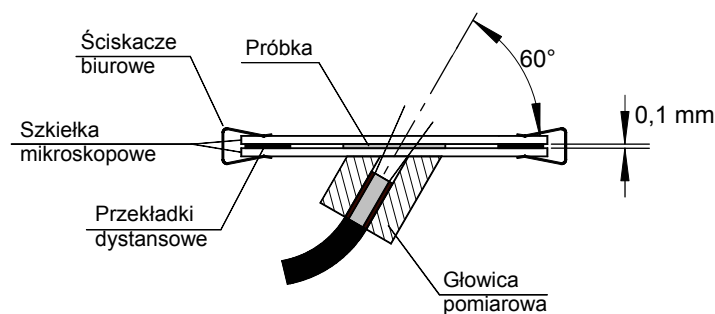


Oranż akrydynowy (3,6-bis(dimetyloamino)akrydyna) – zastosowany w roli sondy fluorescencyjnej został zakupiony od Ferak-Berlin w postaci chlorowodoru. Przed zastosowaniem wolny oranż akrydynowy wytrącono z wodnego roztworu chlorowodoru poprzez dodanie roztworu NaOH, odsączenie i wysuszenie



2.2. Aparatura

Układ pomiarowy składał się ze źródła światła wzbudzenia fluorescencji, którym była fioletowa dioda LED, emitująca światło przy długości fali $\lambda_{\max} = 402$ nm, spektrometru EPP2000C, produkcji StellarNet Inc. (USA), oraz głowicy pomiarowej, na której umieszczana była badana próbka (rys. 1). Całość była sterowana za pomocą mikrokomputera. Do przenoszenia światła pomiędzy poszczególnymi komponentami aparatury zastosowano kable światłowodowe. Pomiary przebiegu utwardzania badanych kompozycji epoksydowych metodą FPT wykonywano na próbkach cienkowarstwowych. Badaną kompozycję umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi rozdzielonymi przekładkami o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy (rys. 1).



Rys. 1. Głowica pomiarowa wraz z badaną próbką

Fig. 1. Measurement head with sample

2.3. Przygotowanie kompozycji epoksydowych

Sporządzano roztwór sondy fluorescencyjnej w utwardzacz o takim stężeniu, aby po dodaniu żywicy epoksydowej stężenie sondy wyniosło 0,10% w stosunku do masy całości kompozycji. W celu przyspieszenia rozpuszczania sondy w utwardzacz mieszaninę

ogrzewano na czaszy grzewczej przez 2 min w temperaturze ok. 200°C, po czym umieszczano jeszcze na kilkanaście minut w łaźni ultradźwiękowej. Następnie do odważonej ilości żywicy epoksydowej dodawano obliczoną ilość utwardzacza zawierającego sondę tak, aby uzyskać zaplanowane proporcje reagentów (tab. 1). Całość intensywnie mieszano bagietką przez ok. 1 min, kroplę mieszaniny umieszczano na szkiełku mikroskopowym i natychmiast uruchamiano pomiar stosunków intensywności fluorescencji sondy w równych odstępach czasu. Ze względu na stosunkowo długie czasy utwardzania kompozycji światło wzbudzenia włączano tylko na czas pomiaru odpowiedzi sondy, natomiast w przerwie pomiędzy pomiarami było ono wyłączone, aby uniknąć fotodekompozycji sondy.

Tabela 1

Skład badanych kompozycji

Symbol próbki	Zawartość Epidianu 5 [%]	Zawartość TETA [%]	Zawartość sondy [%]	$\frac{[NH]}{[epox]}$ *
P-3/6	94,35	5,55	0,100	0,50
P-3/5	93,26	6,64	0,100	0,60
P-3/4	91,78	8,12	0,100	0,75
P-3/3	89,35	10,52	0,128	1,00
P-3/2	84,75	15,15	0,100	1,50
P-3/1	73,59	26,31	0,100	3,00

* Stosunek molowy reaktywnych atomów wodoru z grup aminowych utwardzacza do grup epoksydowych z Epidianu (grupy NH₂ są liczone podwójnie).

2.4. Monitorowanie przebiegu utwardzania metodą FPT

Do monitorowania procesu sieciowania badanych kompozycji zastosowano stosunek intensywności fluorescencji zdefiniowany następującym wzorem

$$R = \frac{I_1}{I_2}$$

gdzie:

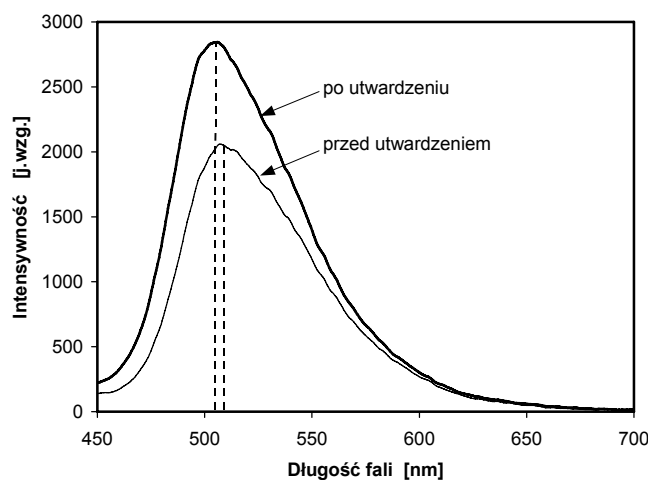
I_1 – natężenie fluorescencji sondy, mierzone przy 485 nm,

I_2 – natężenie fluorescencji sondy przy 555 nm.

Wybrane długości fali odpowiadały położeniu połowy wysokości widma fluorescencji sondy po obu stronach maksimum, w świeżo sporządzonej kompozycji o stechiometrycznym stosunku aktywnych wodorów utwardzacza do ilości grup epoksydowych (**P-3/3** w tab. 1). Wszystkie badania prowadzono w temperaturze 20°C.

3. Wyniki i dyskusja

Już pierwsze próby poliaddycji trietylenotetraminy (TETA) do Epidianu 5 w obecności oranżu akrydynowego wykazały, że jego widmo fluorescencyjne przesuwają się w stronę fal krótszych w miarę postępu poliaddycji (rys. 2), podobnie jak widmo innych sond fluorescencyjnych typu TICT w trakcie procesów polimeryzacji [9]. Przesunięcie to nie jest duże (rzędu kilka nanometrów), ale jest wystarczające do precyzyjnego śledzenia przebiegu utwardzania z użyciem stosunków intensywności fluorescencji. Zaobserwowano również, że intensywność fluorescencji sondy akrydynowej wzrastała w miarę postępu utwardzania badanych kompozycji (rys. 2). Wynika to z usztywniania otoczenia sondy w trakcie utwardzania, które spowalnia procesy dyfuzji odpowiedzialne za częściowe wygaszanie fluorescencji w środowisku o małej lepkości. Można by, teoretycznie, wykorzystać pomiar intensywności fluorescencji sondy przy pojedynczej długości fali jako wskaźnik postępu procesu poliaddycji. Jednak natężenie fluorescencji przy pojedynczej długości fali zależy nie tylko od zmian zachodzących w otoczeniu sondy, ale również od takich czynników, jak stężenie sondy w układzie czy grubość próbki, których zmiany uniemożliwiłyby porównywanie odpowiedzi sondy dla różnych składów kompozycji. Pod tym względem pomiar stosunków intensywności fluorescencji sondy jest lepszy, gdyż jest pomiarem względnym, niezależnym od stężenia sondy ani od wymiarów geometrycznych próbki.



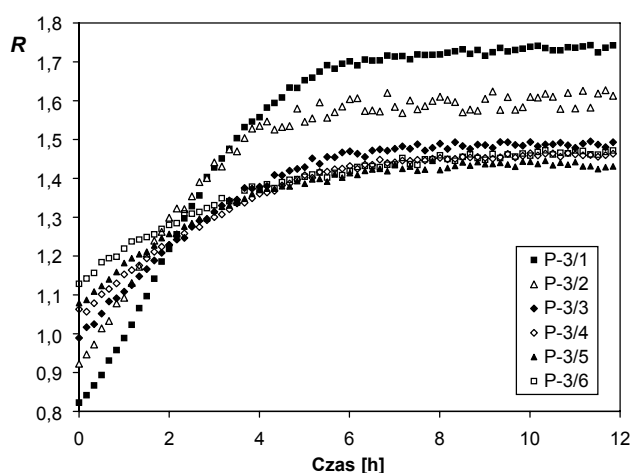
Rys. 2. Widma fluorescencyjne sondy akrydynowej przed i po utwardzeniu kompozycji **P-3/3**

Fig. 2. Fluorescence spectra of acridine orange probe before and after cure of formulation **P-3/3**

Przeprowadzono więc serię pomiarów przebiegu utwardzania Epidianu 5 metodą FPT dla próbek różniących się składem początkowym (tab. 1). Uzyskane krzywe kinetyczne, wyrażone z użyciem stosunków intensywności fluorescencji R , mierzonych przy stałych długościach fali, przedstawiono na rys. 3.

Kształt krzywych kinetycznych sieciowania Epidianu 5 trietylenotetraminą, otrzymany metodą FPT, jest typowy dla procesów poliaddycji, co wskazuje, że sonda akrydynowa reaguje na zmiany zachodzące w układzie już od samego początku procesu (rys. 3). Na-

tychmiast po zmieszaniu żywicy epoksydowej z utwardzaczem rozpoczyna się reakcja, co objawia się wzrostem R i stromym nachyleniem zależności R od czasu. W miarę zużywania się reaktywnych grup aminowych i epoksydowych w układzie szybkość poliaddycji stopniowo zmniejsza się i w końcu zanika, co powoduje osiągnięcie plateau na krzywych kinetycznych. Na rysunku 3 wskazano, że w przypadku układu Epidian 5/TETA proces utwardzania w temperaturze 20°C jest praktycznie zakończony po upływie 6–8 h od momentu zmieszania składników. Wynika stąd, że metodą FPT można wyznaczać czas potrzebny do kompletnego utwardzenia kompozycji epoksydowych, co jest bardzo istotnym parametrem każdej kompozycji chemoutwardzalnej.



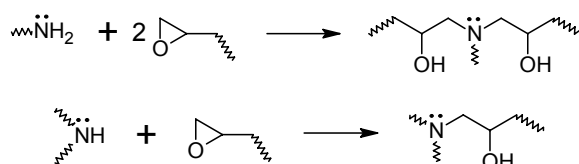
Rys. 3. Przebieg procesu utwardzania Epidianu 5 za pomocą trietylenotetraminy dla różnych proporcji reagentów

Fig. 3. The course of Epidian 5 curing with triethylenetetramine hardener for various hardener/Epidian 5 compositions

Struktura oranżu akrydynowego pozwala zaklasyfikować go do sond fluorescencyjnych typu TICT (ang.: *Twisted Intramolecular Charge Transfer probes*) [10]. Sondy tego typu zwykle zawierają grupy dialkilominowe na sprzężonym układzie aromatycznym, które pełnią rolę donora elektronu i równocześnie są zdolne do ulegania skręcaniu względem płaszczyzny pierścienia w stanie wzbudzonej sondy, oraz grupy elektroakceptorowe zdolne do tworzenia wewnątrzcząsteczkowego układu z przeniesieniem elektronu. W oranżu akrydynowym grupy dimetyloaminowe pełnią rolę donora elektronu, natomiast elektroujemny atom azotu w centralnym pierścieniu pirydynowym pełni rolę akceptora. Sondy TICT są w różnym stopniu solwatowane w stanie wzbudzonej, w zależności od polarności środowiska, w którym się znajdują, co powoduje, że przesuwają one swoje widmo fluorescencji w stronę fal dłuższych wraz ze wzrostem polarności otoczenia. Z kolei tendencja do skręcania grup dialkiloaminowych względem płaszczyzny pierścienia w wyniku wzbudzenia elektronowego czyni te sondy wrażliwymi również na zmiany mikrolepkości otoczenia (tj. lepkości środowiska sondy w skali molekularnej). Wraz ze wzrostem mikrolepkości otoczenia sondy te przesuwają swoje widmo fluorescencji w stronę fal

krótszych, gdyż usztywnianie otoczenia sondy utrudnia rotację grup funkcyjnych powodującą stabilizację stanów wzbudzonych.

Odpowiedź oranżu akrydynowego na zmiany zachodzące w trakcie utwardzania żywicy epoksydowej jest zgodna z charakterystyką sond TICT, przynajmniej w zakresie wrażliwości na zmiany mikrolepkości. Rzeczywiście, widmo fluorescencyjne tej sondy przesuwa się w stronę fal krótszych wraz ze wzrostem stopnia usieciowania układu, co obserwuje się jako wzrost wartości R . Zmiany polarności w badanym układzie są jednak mniej oczywiste. Sieciowanie polega na tworzeniu wiązań pomiędzy atomami azotu grup aminowych utwardzacza TETA (monomeru 6-funkcyjnego) i skrajnymi atomami węgla grup epoksydowych Epidianu 5 (monomeru dwufunkcyjnego) wg następujących reakcji

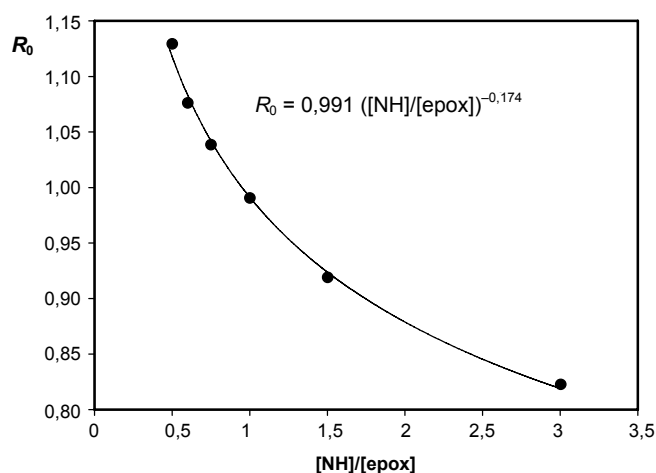


W wyniku procesu poliaddycji każda pierwszorzędowa lub drugorzędowa grupa aminowa utwardzacza jest przekształcana w trzeciorzędową grupę aminową i wolne grupy hydroksylowe. Niezależnie od rzędowości grup aminowych wolne pary elektronowe na atomach azotu są zdolne do oddziaływania z dodatnio naładowanymi fragmentami wzbudzonych cząsteczek sondy, powodując ich stabilizację. Ze względu na to, że ilość grup aminowych w układzie w trakcie utwardzania nie zmienia się, a zmienia się tylko ich rzędowość, można by oczekiwać, że zmiany polarności układu związane ze zmianą rzędowości grup aminowych będą pomijalnie małe. Z kolei powstawanie wolnych grup hydroksylowych w miejsce grup epoksydowych w wyniku procesu utwardzania powinno zwiększać polarność układu, ponieważ wiadomo, że grupy hydroksylowe są zdolne do solwatowania polarnych stanów wzbudzonych sond fluorescencyjnych poprzez tworzenie wiązań wodorowych z ujemnie naładowanymi stronami dipoli. Zatem zmiany mikrolepkości i polarności w trakcie procesu utwardzania kompozycji epoksydowych aminami działają w przeciwnych kierunkach. Gdyby dominującym czynnikiem decydującym o odpowiedzi sondy akrydynowej był wzrost polarności układu w trakcie sieciowania, to sonda powinna przesuwać swoje widmo fluorescencyjne w stronę fal dłuższych, a jest dokładnie odwrotnie. Dowodzi to, że oranż akrydynowy reaguje głównie na zmiany mikrolepkości układu Epidian 5/TETA w trakcie procesu sieciowania, a wpływ zmian polarności jest mniej istotny.

W zależności od składu kompozycji Epidian 5/TETA krzywe kinetyczne procesu utwardzania rozpoczynają się od różnych wartości R , co wskazuje, że odpowiedź sondy akrydynowej zależy od składu mieszaniny reagentów. Na rysunku 4 przedstawiono zależność początkowego stosunku intensywności fluorescencji sondy (R_0) od stosunku liczby grup aminowych do epoksydowych w kompozycji ($[NH]/[epox]$) przed jej utwardzeniem. Przy liczeniu stosunku $[NH]/[epox]$ pierwszorzędowe grupy aminowe są liczone podwójnie, gdyż każda grupa NH_2 może reagować z dwoma grupami epoksydowymi.

Wartość R_0 maleje wraz ze wzrostem zawartości utwardzacza w kompozycji. Oddziaływania grup aminowych utwardzacza są zdolne do stabilizacji stanów wzbudzonych sondy, co może być przyczyną przesuwania widma fluorescencji sondy w stronę fal dłuższych wraz ze wzrostem liczby grup aminowych w układzie. Jednak również lepkość

świeżych kompozycji Epidian 5/TETA malała wraz ze zwiększaniem zawartości utwardzacza, co zapewne przyczyniło się do dalszego spadku wartości R_0 . W tym momencie trudno byłoby powiedzieć, który z czynników, wzrost polarności czy spadek lepkości świeżych kompozycji, miał dominujący wpływ na początkową wartość R . Niemniej jednak zależność R_0 od składu kompozycji jest zależnością monotoniczną, którą można opisać równaniem empirycznym i równanie takie stosować do weryfikacji składu kompozycji stosowanych w przemyśle (rys. 4). Pomiar R_0 dla świeżo sporządzonej kompozycji zawierającej sondę fluorescencyjną jest bardzo szybki i zajmuje mniej niż minutę, łącznie ze sporządzeniem próbki, podczas gdy błąd pracownika związany ze źle dobranym składem kompozycji może mieć poważne konsekwencje przy masowych zastosowaniach kompozycji epoksydowych.



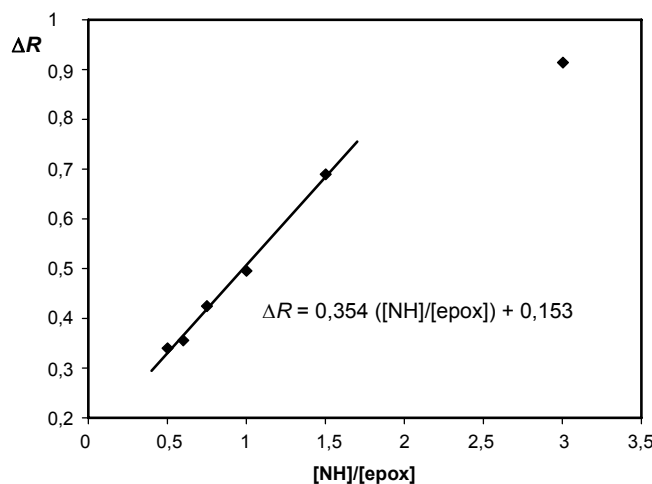
Rys. 4. Zależność początkowego stosunku intensywności fluorescencji sondy akrydynowej (R_0) od składu kompozycji Epidian 5/TETA

Fig. 4. Dependence of initial fluorescence intensity ratio (R_0) of acridine orange probe on the composition of Epidian 5/TETA formulation

Wpływ składu mieszaniny reagentów na wrażliwość sondy akrydynowej na zmiany zachodzące w trakcie utwardzania przedstawiono na rys. 5. Jako wskaźnik czułości sondy przyjęto różnicę (ΔR) pomiędzy wartością stosunku intensywności fluorescencji sondy w żywicy usieciowanej i wartością początkową, zdefiniowany następującym wzorem, gdzie R_{12h} oznacza wartość R po 12 h

$$\Delta R = R_{12h} - R_0$$

Na rysunku 5 wskazano, że w zakresie użytecznych składów kompozycji Epidian 5/TETA, obejmujących stechiometryczny stosunek liczby grup aminowych do epoksydowych $\pm 50\%$ w każdą stronę, czułość sondy akrydynowej jest liniową funkcją stosunku $[NH]/[epox]$. W zakresie tym powstaje polimer silnie usieciowany. Jedynie dla stosunku $[NH]/[epox]$ rzędu 3:1 wartość ΔR odchyła się od liniowości, co może być związane z bardzo słabym usieciowaniem układu przy tak dużym nadmiarze utwardzacza.



Rys. 5. Zależność czułości sondy akrydynowej od składu kompozycji Epidian 5/TETA

Fig. 5. Dependence of the sensitivity of acridine orange probe on the composition of Epidian 5/TETA formulation

W praktycznych zastosowaniach sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów utwardzania żywic epoksydowych, wartość ΔR może być wykorzystana jako wskaźnik stopnia utwardzenia kompozycji. Przykładowo, jeśli w trakcie kontroli jakości już utwardzonej kompozycji Epidian 5/TETA okaże się, że z jakiegoś powodu wartość ΔR znacznie odbiega od wartości standardowej wynikającej z rys. 5, wówczas można przypuszczać, że stopień usieciowania badanej kompozycji również odbiega od wartości uzyskanej w warunkach standardowych.

Końcowy stosunek intensywności fluorescencji sondy, mierzony po utwardzeniu kompozycji, też może być wskaźnikiem jakości utwardzenia, ale mniej dokładnym niż ΔR , ponieważ – jak wynika z rys. 3 – wartość R końcowego w szerokim zakresie użytecznych składów kompozycji, począwszy od składu stechiometrycznego (próbka **P-3/3**) w kierunku nadmiaru grup epoksydowych, aż do próbki **P-3/6**, zmienia się tylko od 1,49 do 1,47, czyli mniej niż o 2%. Sama wartość R końcowego nie niesie jednak informacji o początkowym składzie kompozycji i jeśli np. z pomiaru $R = 1,6$, to na podstawie samej wartości R końcowego nie można stwierdzić, czy wynika ona z większego stopnia utwardzenia kompozycji niż ten uzyskiwany w 20°C, czy – być może – stopień usieciowania jest niski, a wartość R końcowego wynika ze zbyt dużego nadmiaru utwardzacza. Pomiar wartości R_0 i ΔR wyklucza taką dwuznaczność.

4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że metoda FPT może być z powodzeniem stosowana do badań procesów sieciowania żywic epoksydowych. Co ważniejsze, może być również wykorzystana do kontroli składu i stopnia utwardzenia kompozycji epoksydowych stosowanych w przemyśle w celu wyeliminowania błędów przy produkcji gotowych wyrobów z tych kompozycji. Ze względu na prostotę urządzenia pomiarowego oraz dużą szybkość pomiaru stosunków intensywności fluorescencji sond z użyciem spektrometru CCD metoda ta może zostać z powodzeniem stosowana do monitorowania w sposób ciągły procesów utwardzania żywic epoksydowych bezpośrednio w liniach produkcyjnych oraz do badań kinetyki utwardzania tych kompozycji.

Literatura

- [1] Bosch P., Fernandez-Arizpe A., Mateo J.L., Catalina F., Peinado C., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, 153, 135-143.
- [2] Wang Z.J., Song J.C., Rong B., Neckers D.C., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 1996; 34, 325-333.
- [3] Popielarz R., *Zastosowania sond fluorescencyjnych do badań procesów polimeryzacji*, [w:] *Modyfikacja polimerów*, OWPW, Wrocław 2005, 165-169.
- [4] Popielarz R., Neckers D.C., *RadTech'96 North America UV/EB Conference Proceedings* 1996, 271-277.
- [5] Vantanparast R., Li S., Hakala K., Lemmetyinnen H., *Macromolecules* 2000, 33, 438-443
- [6] Itagaki H., Horie K., Mitra I., *Progress in Polymer Science* 1990, 15, 361-424.
- [7] Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* 2005, 11, 4314-4325.
- [8] Bryan E., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Chapman & Hall, London 1994.
- [9] Jager W.F., Volkers A.A., Neckers D.C., *Macromolecules* 1995, 28, 8153-8158.
- [10] Peinado C., Salvador E.F., Catalina F., Lozano A.E., *Polymer* 2001, 42, 2815-2825.