

UNIwersytet
Technologiczno-Przyrodniczy
Im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
w Bydgoszczy



Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Tomasz Jeliński

ZASTOSOWANIE
CHROMOFORU ALIZARYNOWEGO
DO ILOŚCIOWEJ OCENY
PROCESU UTWARDZANIA EPOKSYDÓW

PROMOTOR

PROF. DR HAB. N. CHEM. PIOTR CYSEWSKI

BYDGOSZCZ
2014

UNIwersytet
Technologiczno-Przyrodniczy
Im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
w Bydgoszczy



Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Tomasz Jeliński

ZASTOSOWANIE
CHROMOFORU ALIZARYNOWEGO
DO ILOŚCIOWEJ OCENY
PROCESU UTWARDZANIA EPOKSYDÓW

PROMOTOR

PROF. DR HAB. N. CHEM. PIOTR CYSEWSKI

BYDGOSZCZ
2014

*Serdeczne podziękowania dla
Pana prof. dr hab. Piotra Cysewskiego
za życzliwość i pomoc
udzieloną podczas pisania niniejszej pracy,
a także dla Rodziny za wsparcie i wyrozumiałość.*

Wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie zostały opisane w następujących pracach:

1. Jeliński T., Cysewski P., 2013. Zastosowanie alizaryny do spektrofotometrycznego oznaczania niezwiązanej ilości aminy w utwardzonym polimerze epoksydowym. *Przemysł Chemiczny* 93, 326 – 330.
2. Jeliński T., Cysewski P., Makarewicz E., 2013. Application of alizarin colorimetric measurements for quantification of amine extraction by model food simulants from epoxy polymer. *SpringerPlus* 2, 593.
3. Cysewski P., Jeliński T., 2013. Accuracy of color prediction of anthraquinone dyes in methanol solution estimated from first principle quantum chemistry computations. *Journal of Molecular Modeling* 19, 4089 – 4097.
4. Cysewski P., Jeliński T., Przybyłek M., Shyichuk A., 2012. Color prediction from first principle quantum chemistry computations: a case of alizarin dissolved in methanol. *New Journal of Chemistry* 36, 1836 – 1843.

Wyniki zostały również zaprezentowane w formie komunikatów zjazdowych:

1. Color prediction of anthraquinones by means of first principle quantum chemistry computations. *Modeling & Design of Molecular Materials*, Wrocław, Polska, 2012.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	7
Abstract	8
1. Wstęp	9
1.1. Żywice epoksydowe	9
1.1.1. Rodzaje żywic epoksydowych oraz ich otrzymywanie	11
1.1.2. Charakterystyka i zastosowanie żywic epoksydowych	15
1.1.3. Utwardzanie żywic epoksydowych	19
1.1.4. Modyfikacja żywic epoksydowych	26
1.2. Utwardzacze aminowe żywic epoksydowych	29
1.2.1. Charakterystyka najważniejszych utwardzaczy aminowych	30
1.2.2. Szkodliwość utwardzaczy aminowych	33
1.3. Barwniki antrachinonowe	40
1.3.1. Charakterystyka barwników antrachinonowych	41
1.3.2. Właściwości i zastosowanie alizaryny	43
1.4. Kolor jako parametr technologiczny	44
2. Cel pracy.....	50
3. Metodyka badawcza	51
3.1. Materiały użyte do badań	51
3.1.1. Żywice epoksydowe	51
3.1.2. Utwardzacze	53
3.1.3. Rozpuszczalniki	54
3.2. Krzywe kalibracyjne	54
3.2.1. Przygotowanie krzywych kalibracyjnych	54
3.2.2. Walidacja krzywych kalibracyjnych	57
3.3. Oznaczanie ilości uwalnianego utwardzacza	58
3.3.1. Przygotowane próbek	58
3.3.2. Ekstrakcja	58
3.4. Właściwości mechaniczne powłok	59
3.4.1. Twardość względna	59
3.4.2. Tłoczność	60
3.5. Statystyczna analiza populacji.....	60
3.6. Uzasadnienie wyboru chromoforu	60

4. Teoretyczna charakterystyka chromoforu alizarynowego	65
4.1. Opis równowag tautomerycznych alizaryny	65
4.2. Metodyka przewidywania koloru	67
4.3. Teoretyczne wyznaczenie koloru chromoforu alizarynowego	73
4.4. Kolor alizaryny w środowisku alkalicznym	77
5. Monitorowanie procesu utwardzania epoksydów	80
5.1. Uzasadnienie konieczności przygotowania krzywych wzorcowych ...	80
5.2. Walidacja krzywych kalibracyjnych	81
5.2.1. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza Z1	82
5.2.2. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza TFF	85
5.2.3. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza ET	88
5.2.4. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PAC	91
5.2.5. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PF	94
5.2.6. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza IDA	97
5.2.7. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza KT	100
5.2.8. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza Saturamid ...	103
5.2.9. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PAT 125	106
5.2.10. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PAT 140 ..	109
5.2.11. Wybór krzywej kalibracyjnej	112
5.3. Ilościowa charakterystyka uwalniania utwardzaczy z żywic epoksydowych	112
6. Badanie żywic krzemooorganicznych	121
6.1. Uwalnianie utwardzaczy z żywic krzemooorganicznych	121
6.2. Optymalizacja procesu utwardzania żywic krzemooorganicznych	124
7. Wnioski	130
Spis rycin	132
Spis tabel	137
Bibliografia	139

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy zastosowano chromofor alizarynowy do oznaczenia ilości utwardzacza aminowego uwolnionego z utwardzonej żywicy epoksydowej. Ze względu na szkodliwość utwardzaczy aminowych, wywołujących między innymi podrażnienia skóry, określenie stopnia ich uwalniania z niecałkowicie utwardzonego polimeru epoksydowego jest bardzo istotnym zagadnieniem technologicznym i ekologicznym.

Wybór chromoforu alizarynowego poprzedzony był analizą szeregu barwników, co doprowadziło do wyselekcjonowania chromoforu najbardziej czułego na zmiany pH wywołane obecnością utwardzaczy aminowych oraz charakteryzującego się najwyraźniejszą zmianą koloru. Charakterystykę chromoforu alizarynowego rozpoczęto od ustalenia, która z możliwych form tautomerycznych jest formą dominującą, a tym samym odpowiedzialną za obserwowany kolor. Ze względu na istotność koloru jako parametru charakteryzującego barwnik, opracowano metodykę przewidywania koloru opartą na zastosowaniu obliczeń kwantowo-mechanicznych. Metodyka ta polegała na porównaniu koloru wyrażonego w przestrzeni CIE dla widm uzyskanych eksperymentalnie oraz obliczonych teoretycznie. Zidentyfikowano również czynniki wpływające na dokładność przewidywania koloru. Ponadto ustalono jakie funkcjonały zdefiniowane w ramach metodyki TD-DFT są najbardziej odpowiednie do przewidywania koloru alizaryny. Opracowaną metodykę zastosowano również do przewidywania koloru roztworów alizaryny w środowisku silnie zasadowym.

W badaniach uwalniania utwardzaczy wykorzystano popularne żywice epoksydowe z serii Epidian 5 oraz nowo zsyntezowane żywice poli(glicydylosiloksanowe). Ponadto zastosowano dziesięć utwardzaczy aminowych, a wśród nich jeden z najpowszechniej stosowanych czynników utwardzających, trietylenotetraaminę. Do określenia ilości uwalnianych utwardzaczy zastosowano pomiary spektrofotometryczne wykorzystując fakt, że alizaryna jest chromoforem zależnym od pH roztworu. Aspekt ekologiczny został scharakteryzowany poprzez zastosowanie do ekstrakcji rozpuszczalników będących symulantami żywności. Na uwalnianą ilość utwardzacza wpływ miała zarówno lepkość żywicy jak i lepkość utwardzacza. Ponadto pozostawienie utwardzonych próbek żywicy na okres sześciu miesięcy, jak również symulowanie ekspozycji na światło słoneczne, także wpływało na uwalnianie utwardzaczy. Badane żywice krzemooorganiczne okazały się ekologicznie korzystniejszym materiałem powłokotwórczym ze względu na wyraźnie mniejsze uwalnianie utwardzacza aminowego w porównaniu do typowych żywic epoksydowych. Opracowaną metodykę wykorzystano do optymalizacji procesu utwardzania żywic krzemooorganicznych. Umożliwiło to określenie parametrów procesu, przy których uwalnianie utwardzaczy było najmniejsze, a jednocześnie zachowane były odpowiednie właściwości powłoki.

ABSTRACT

In this study alizarin chromophore was used for quantification of the amount of amine hardener released from cured epoxy resin. Considering the toxicity of amine hardeners, resulting mostly in contact dermatitis, quantification of their extraction from partially cured epoxy polymers is an important task, both from technological and ecological perspective.

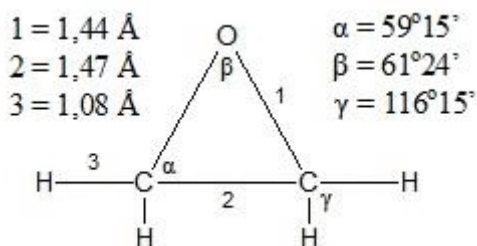
The choice of alizarin chromophore was preceded by the analysis of a number of dyes. This led to the selection of a chromophore, which was most sensitive to pH changes induced by amine hardeners and had the most distinct color change. The characterization of alizarin chromophore began with the determination of the most dominant form among all tautomeric forms possible. Bearing in mind the importance of color as a parameter characterizing dyes, a methodology was developed to predict color based on quantum mechanics computations. This methodology relied on a comparison of color expressed in CIE color space both for experimentally obtained and calculated spectra. Also, the factors influencing the accuracy of color prediction were identified. Furthermore, it was determined which functionals of the TD-DFT methodology are most suitable for color prediction of alizarin. The developed methodology was also used for color prediction of alizarin in alkaline solution.

Popular epoxy resins of Epidian 5 series, as well as newly synthesized poly(glycidoxysiloxane) resins were used in the studies, along with ten amine hardeners, including one of the most widely used hardeners, triethylenetetraamine. Spectrophotometry was used for determination of released amine hardeners, taking advantage of the fact, that alizarin, depending on the pH of the solution, exists both in protonated and dissociated forms, which are characterized by different absorption maxima wavelengths. It was found, that amine hardeners are extracted from epoxy resin by using food simulant solvents. The viscosity of both resin and hardener influenced the amine hardener release, that is with increasing viscosity the released amount diminished. Also, leaving cured epoxy resin samples for six months in ambient conditions, as well as exposing them to simulated sunlight resulted in a decrease of the released hardener amount. Organosilicone resins turned out to be a more valuable coating material from an ecological perspective. The amount of released hardener did not exceed 3% of its initial mass, which is significantly smaller than in the case of typical epoxy resins. The developed method was successfully used for optimization of the curing process of organosilicone resins. This enabled the determination of such curing parameters, which give coatings with the smallest amine hardener release with simultaneous preservation of desired properties of the coating.

1. WSTĘP

1.1. ŻYWICE EPOKSYDOWE

Żywice epoksydowe definiuje się jako cząsteczki zawierające co najmniej dwa ugrupowania epoksydowe, aczkolwiek termin ten odnosi się nie tylko do prepolimerów zawierających reaktywne grupy epoksydowe, ale także do polimerów utwardzonych, w których wszystkie grupy epoksydowe mogły przereagować podczas procesu utwardzania. Ugrupowanie epoksydowe to płaski, trójczołowy pierścień zbudowany z dwóch atomów węgla i jednego atomu tlenu, zwany często pierścieniem oksiranowym lub grupą etoksylinową. Pomimo tego, że pierścień epoksydowy wykazuje podobieństwa w budowie do cyklopropanu, kąty pomiędzy atomami oraz długości wiązań nie są identyczne [1], jak pokazano na ryc. 1.1.



Ryc. 1.1. Geometria pierścienia epoksydowego.

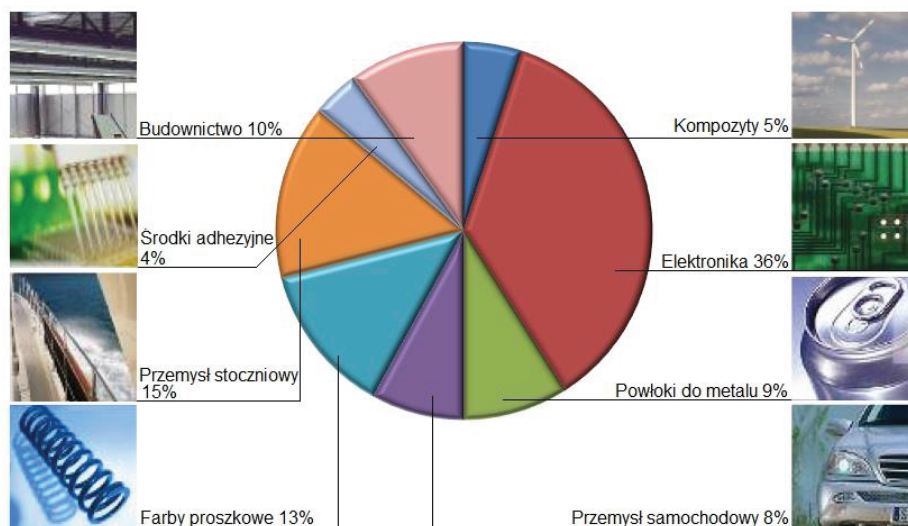
Struktura epoksydów była przedmiotem licznych badań [2], które doprowadziły do wniosku, że atomy węgla w pierścieniu wykazują hybrydyzację sp^2 . Jeden z orbitali p każdego z atomów węgla nakłada się z orbitalem p atomu tlenu, tworząc orbital cząsteczkowy, zaś pozostałe orbitale p nakładają się bocznie w płaszczyźnie pierścienia. Struktura taka, wynikająca z obecności w pierścieniu elektrododatniego atomu tlenu, powoduje że kąty pomiędzy atomami nie wynoszą 60° jak w przypadku cyklopropanu. Różne są także długości wiązań [3]. Prowadzi to do naprężeń w pierścieniu, których konsekwencją jest jego wysoka reaktywność związana z otwarciem pierścienia.

Pierwsze związki, które mogłyby zostać obecnie nazwane żywicami epoksydowymi zostały zsyntezowane w roku 1891 przez Niemca Lindmanna [4], zaś w roku 1909 rosyjski chemik Prileschajew odkrył, że olefiny reagują z kwasem nadtlonobenzoowym, tworząc epoksydy [5]. W 1934 roku P. Schlack z koncernu I.G. Farbenindustrie wystąpił o przyznanie patentu na sposób syntezy wysokocząsteczkowych poliamin poprzez reakcję związków zawierających więcej niż jedną grupę epoksydową z aminami [6], jednakże znaczenie tego procesu nie zostało docenione. Do rozpowszechnienia żywic epoksydowych w latach czterdziestych XX wieku przyczynili się niezależnie

Pierre Castan (Szwajcaria) oraz Sylvan Greenlee (Stany Zjednoczone) [7]. Castan pracował nad żywicami mającymi zastąpić wulkanit używany jako materiał dentystyczny, co zaowocowało powstaniem żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu A, utwardzanej za pomocą bezwodnika ftalowego. Greenlee z kolei prowadził badania nad podobnymi żywicami, które charakteryzowały się jednak większą masą cząsteczkową. Badania te doprowadziły do powstania żywic charakteryzujących się wyjątkowo dobrą adhezją, twardością i odpornością cieplną, co w konsekwencji spowodowało ich wykorzystanie jako materiały powłokowe.

Masowa produkcja i wykorzystanie żywic epoksydowych rozpoczęły się na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych XX wieku, przy czym zdecydowanie największe ich ilości stosowano jako powłoki [8]. Od tego czasu żywice epoksydowe stały się jednym z kluczowych produktów spośród wszystkich materiałów polimerowych, a jednocześnie na ich temat powstała ogromna liczba publikacji naukowych oraz patentów. O rozwoju tej branży świadczy fakt, że o ile w roku 1991 światowe zapotrzebowanie na żywice epoksydowe wynosiło około 500 tysięcy ton [9], to w roku 2010 zapotrzebowanie to szacowano na 1,91 miliona ton, przy czym zdolności wytwórcze są większe i wynoszą około 2,5 miliona ton [10]. Na kontynencie azjatyckim skupione jest ponad 64% globalnej produkcji żywic, podczas gdy w Europie udział ten wynosi 27%, a Stany Zjednoczone odpowiadają za 9% globalnej produkcji. Również z punktu widzenia popytu najbardziej chłonnym rynkiem jest rynek azjatycki, co związane jest z rozwijającym się przemysłem Indii oraz Chin. Do największych producentów żywic epoksydowych należą takie firmy jak Nan Ya Plastics (Tajwan), Dow Chemical Company (Stany Zjednoczone), Momentive Specialty Chemicals (Stany Zjednoczone) czy Jiangsu (Chiny) [10,11]. Żywice epoksydowe produkowane są także w Polsce, w Zakładach Chemicznych „Organika – Sarzyna” w Nowej Sarzynie. Wartość światowego rynku żywic epoksydowych wynosiła w 2011 roku około 5,5 miliarda dolarów i szacuje się, że do roku 2017 może przekroczyć 8 miliardów dolarów [11].

Żywice epoksydowe zaliczane do materiałów termoutwardzalnych dostępne są jako ciała stałe i ciekłe, przy czym żywice ciekłe mogą występować jako żywice bezrozpuszczalniki, emulsje wodne bądź roztwory w rozpuszczalnikach. Żywice epoksydowe mają zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu. Szczególnie istotną rolę odgrywają w przemyśle lotniczym, samochodowym, budowlanym, elektrycznym i elektronicznym, stoczniowym, chemicznym i tekstylnym. Żywice epoksydowe wykorzystywane są jako farby i powłoki, promotory adhezji, a także wyrabia się z nich całe elementy konstrukcyjne. Na ryc. 1.2. przedstawiono procentowy udział różnych gałęzi przemysłu w całkowitym zużyciu wytwarzanych żywic epoksydowych.



Ryc. 1.2. Zastosowanie żywic epoksydowych.

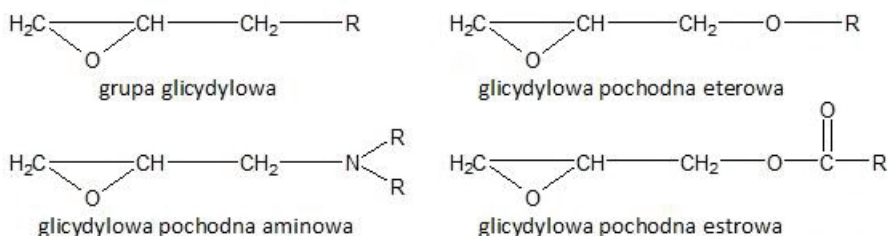
Perspektywy rozwoju przemysłu żywic epoksydowych związane są z rozwojem tzw. bio-polimerów. Już obecnie wykorzystuje się kwasy tłuszczowe oraz ich estry do produkcji monomerów epoksydowych [12]. Trwają także badania nad zastąpieniem bisfenolu A, kluczowego surowca do produkcji żywic epoksydowych, jego analogami pochodzenia biologicznego. W tym celu wykorzystać można m. in. naturalne związki organiczne takie jak sorbitol oraz izosorbid. Kwestią otwartą pozostaje pytanie, kiedy dostępne będą takie ilości analogów bisfenolu A, które będą umożliwiały ich komercyjne użycie oraz jakimi właściwościami będą charakteryzowały się wytworzone z nich produkty w porównaniu z klasycznymi żywicami epoksydowymi. Pomimo tego wydaje się, że wraz z dążeniem do jak najlepszego zagospodarowania różnego rodzaju surowców organicznych, często będących produktami odpadowymi, postępować będą badania nad rozwojem biopolimerów epoksydowych.

1.1.1. Rodzaje żywic epoksydowych oraz ich otrzymywanie

Żywice epoksydowe można podzielić na dwie podstawowe kategorie, mianowicie żywice glicydyłowe oraz żywice nie-glicydyłowe.

1.1.1.1. Glicydyłowe żywice epoksydowe

Żywice wywodzące się od epichlorohydryny określane są jako żywice glicydyłowe i posiadają tzw. grupę glicydyłową. Ich synteza polega na reakcji epichlorohydryny ze związkami posiadającymi co najmniej dwa aktywne atomy wodoru. Do związków takich zaliczyć można m. in.: związki fenolowe, mono- i di- aminy, amino-fenole, heterocykliczne amidy i imidy, diole i polirole. Na ryc. 1.3. przedstawiono przykładowe połączenia grupy glicydyłowej [13,14,15].

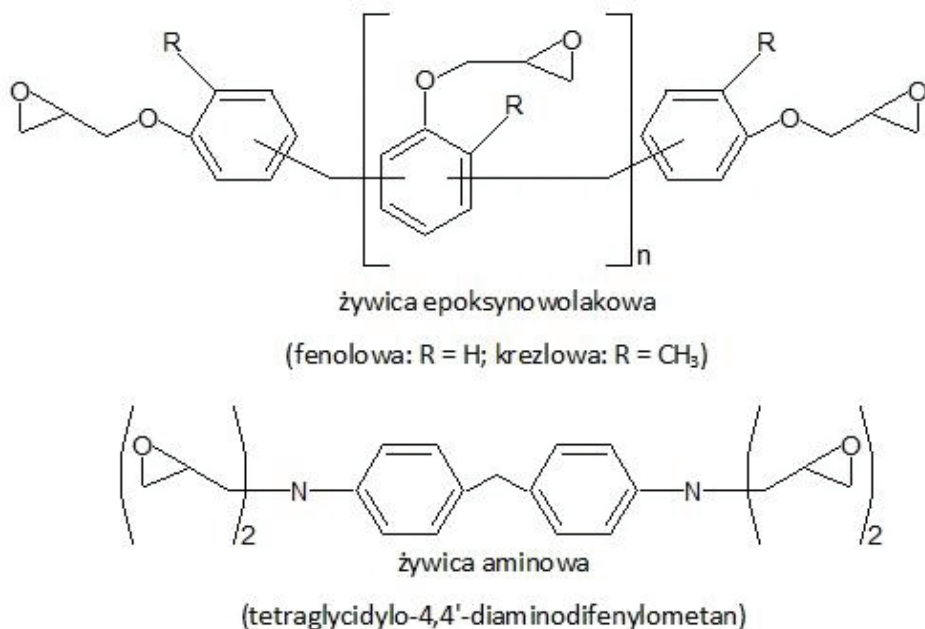


Ryc. 1.3. Przykładowe połączenia grupy glicydylowej.

Okolo 75% używanych żywic to pochodne eteru diglicydylowego bisfenolu A (DGEBA). Związek ten należy do glicydylowych pochodnych eterowych, które są najpopularniejszą grupą epoksydów, a powstają w reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną [16]. Wzór strukturalny tych żywic przedstawiony został w dalszej części pracy na ryc. 3.1.1.

Podstawowy składnik do syntezy tego typu żywic, tj. bisfenol A (2,2-bis(p-hydroksyfenilo)propan) powstaje w reakcji kondensacji fenolu z acetonem w obecności silnie kwaśnych kationitów lub mocnych kwasów mineralnych [17]. Syntezę żywic prowadzi się na ogół poprzez bezpośrednią kondensację bisfenolu A z epichlorohydryną w środowisku zasadowym [13]. Właściwości żywic typu DGEBA zależą od ich stopnia polimeryzacji, a w zależności od stosunku molowego epichlorohydryny do bisfenolu A otrzymuje się żywice o różnej masie cząsteczkowej. Żywice poli(hydroksyestrowe) również powstają w reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną, ale w przeciwieństwie do żywic typu DGEBA nie zawierają terminalnych grup epoksydowych, co poprawia ich termiczną stabilność [18].

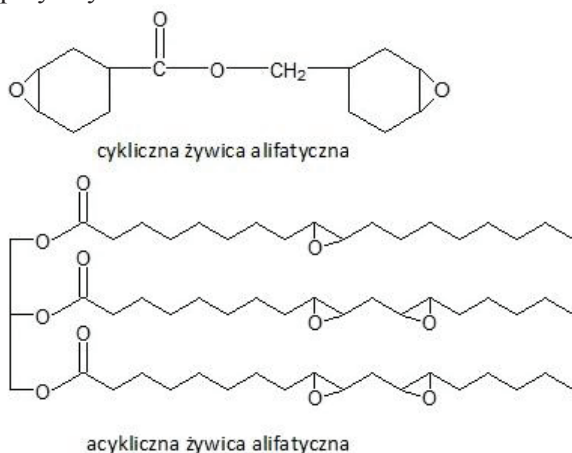
Do innych żywic tego typu zaliczyć można epoksynowolaki fenolowe i krezolowe, etery glicydylowe alifatycznych dioli, heterocykliczne glicydyle amidowe i imidowe, czy aromatyczne glicydyle aminowe. Istotną rolę odrywają żywice epoksynowolakowe, które są żywicami wielofunkcyjnymi charakteryzującymi się większą odpornością chemiczną i termiczną w porównaniu z żywicami typu DGEBA. Nowolaki syntezuje się poprzez katalizowaną kwasem reakcję kondensacji formaldehydu z fenolem lub krezolem [19]. Tak zsyntezowane nowolaki ulegają reakcji z epichlorohydryną. Krezolowe epoksynowolaki charakteryzują się lepszą stabilnością i mniejszą absorpcją wody niż epoksynowolaki fenolowe [20]. Żywice powstałe w reakcji epichlorohydryny z aminami również charakteryzują się podwyższoną odpornością termiczną i właściwościami mechanicznymi, umożliwiającymi ich zastosowanie np. w przemyśle lotniczym [21]. Wzory strukturalne przykładowych żywic glicydylowych przedstawiono na ryc. 1.4.



Ryc. 1.4. Wzory strukturalne niektórych żywic glicydylowych.

1.1.1.2. Nie-glicydylowe żywice epoksydowe

Nie-glicydylowe żywice epoksydowe można podzielić na żywice, w których grupa epoksydowa włączona jest w pierścień cykloalifatyczny oraz żywice, w których grupa epoksydowa jest częścią łańcucha alifatycznego, jak przedstawiono na ryc. 1.5. Ich synteza polega na epoksydowaniu związków nienasyconych przy użyciu nadtlenu wodoru lub kwasu nadoctowego [22].



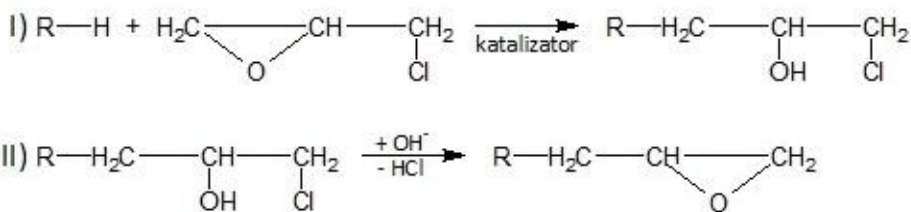
Ryc. 1.5. Nie-glicydylowe połączenia epoksydowe.

Cykliczne żywice alifatyczne charakteryzują się mniejszą lepkością w porównaniu do żywic diglicydylowych, co pozwala m.in. na zastosowanie ich jako rozcieńczalników dla standardowych żywic glicydylowych, a także większą kruchością ze względu na większy stopień usieciowania. Ze względu na swoje właściwości elektryczne stosowane są m.in. w obudowach transformatorów. Wśród acyklicznych żywic alifatycznych można wyróżnić trzy grupy: epoksydowane polimery dienowe, epoksydowane oleje oraz poliglikolowe diepoksydy. Istotną rolę odgrywają epoksydowane kwasy tłuszczowe i ich estry, których epoksydacja zachodzi przy użyciu nadtlenu wodoru lub nadkwasów. Związki te są stosowane jako wielofunkcyjne monomery i oligomery do dalszych syntez [23].

1.1.1.3 Otrzymywanie żywic epoksydowych

Przemysłowe znaczenie mają dwie metody otrzymywania epoksydów. Pierwszą jest epoksydowanie epichlorohydryną związków posiadających aktywne atomy wodoru, a drugą epoksydowanie wiązań podwójnych związków nienasyconych [9,13].

Epoksydowanie epichlorohydryną umożliwia wprowadzenie grupy glicydydowej do związków zawierających atom wodoru łatwo dysocjujący w środowisku zasadowym. Jeśli związki wyjściowe zawierają dwie lub więcej odpowiednich grup funkcyjnych możliwe jest uzyskanie żywic diepoksydowych lub poliepoksydowych. Synteza przebiegać może dwuetapowo, a oba etapy reakcji są katalizowane przez zasady. Pierwszym etapem syntezy jest addycja, podczas której następuje otwarcie pierścienia epoksydowego z utworzeniem chlorohydryny. Następnie zachodzi dehydrohalogenacja i tworzy się nowa grupa epoksydowa. Dalsze reakcje addycji i kondensacji mogą prowadzić do utworzenia związku di- lub poliepoksydowego. Możliwy jest także proces jednoetapowy, w którym nie wyodrębnia się chlorohydryny [13,24-26].



Ryc. 1.6. Tworzenie związków epoksydowych z epichlorohydryny, reakcja dwuetapowa: I – addycja, II – dehydrohalogenacja.

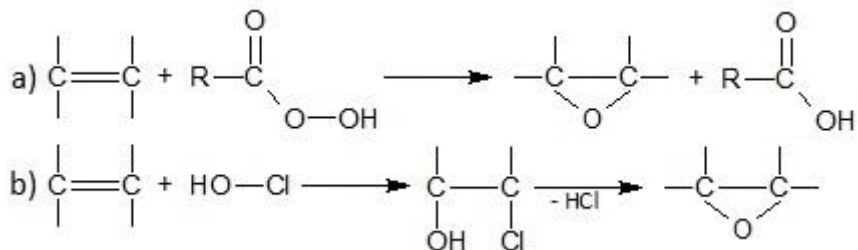
Jednocześnie z zasadniczymi reakcjami zachodzić mogą niekorzystne reakcje uboczne, które zależą od warunków prowadzenia reakcji. Można do nich zaliczyć: reakcję grup epoksydowych z drugorzędowymi grupami wodorotlenowymi, co prowadzi do otrzymania rozgałęzionych cząsteczek

żywicy, reakcję cząsteczek żywicy z epichlorohydryną, polimeryzację epichlorohydryny lub jej hydrolizę oraz izomeryzację końcowej grupy epoksydowej do grupy aldehydowej lub ketonowej [25].

Epoksydowanie związków nienasyconych można prowadzić na dwa zasadnicze sposoby. Pierwszy z nich to bezpośrednie przyłączenie tlenu do obydwu atomów węgla z wiązaniem podwójnym, a drugi to przyłączenie chloru i grupy hydroksylowej do wiązania podwójnego, czyli powstanie chlorohydryny a następnie dehydrohalogenacja [13,27].

Bezpośrednie utlenianie związków nienasyconych powietrzem lub tlenem stosuje się jedynie do otrzymywania tlenku etylenu, gdyż w wypadku wyższych alkenów metoda ta nie daje dobrych efektów. Istnieje kilka metod uzyskiwania związków epoksydowych z alkenów przez bezpośrednie przyłączenie tlenu do atomów węgla przy wiązaniu podwójnym. Na skalę przemysłową stosuje się epoksydowanie podwójnych wiązań nadkwasami *in situ*, wytworzonymi w środowisku reakcji przez nadtlenek wodoru. Stosuje się takie kwasy jak np. kwas nadoctowy i nadmrowkowy oraz nadkwas nieorganiczny. Podobna metoda stosowana jest w laboratoriach. Epoksydowanie wiązań podwójnych można także prowadzić za pomocą tlenu aktywowanego katalizatorami, którymi są odpowiednie kompleksy metali przejściowych i odczynniki redukujące. Można także użyć nadtlenku wodoru lub wodoronadtlenku w obecności katalizatora heterofazowego [13,27].

Pośrednie epoksydowanie prowadzi się przez przyłączenie elementów kwasu podchlorawego i eliminację chlorowodoru. Stosuje się kwas podchlorawy *in situ* lub przygotowane wcześniej estry tego kwasu oraz inne reagenty wytwarzające jony Cl^+ . Reakcja ta nie jest jednokierunkowa, gdyż mogą się tworzyć dichlorki, chloroetery oraz inne związki [13].



Ryc. 1.7. Epoksydowanie wiązań podwójnych za pomocą nadkwasów (a) i epoksydowanie pośrednie (b).

1.1.2. Charakterystyka i zastosowanie żywic epoksydowych

Żywice epoksydowe, jak wspomniano wcześniej, znajdują zastosowanie w licznych dziedzinach przemysłu, co czyni je jednymi z najbardziej popularnych materiałów polimerowych. Ciekłe żywice epoksydowe są cieczami o małej lepkości, które ulegają przekształceniu do formy usieciowanej. Istnieją

wprawdzie inne ciekłe żywice, takie jak żywice fenolowe, poliestrowe lub akrylowe, które ulegają podobnym procesom utwardzania [28], ale żywice epoksydowe charakteryzują się unikalną kombinacją właściwości, takich jak:

- mała lepkość [29],
- łatwość utwardzania [30],
- mały skurcz objętościowy [31],
- duża siła adhezyjna [32],
- dobra izolacja elektryczna [33],
- korzystne właściwości mechaniczne [34],
- odporność chemiczna [35],
- łatwość modyfikacji [36].

Właściwości żywic epoksydowych mogą być łatwo modyfikowane poprzez tworzenie kompozytów z innymi żywicami, dobór szerokiej gamy utwardzaczy, dodawanie napelnaczy, rozcieńczalników czy też innych modyfikatorów [37].

1.1.2.1. Przykłady zastosowania żywic epoksydowych

Wśród szerokiej gamy zastosowań żywic epoksydowych wyróżnić można kilka obszarów w których ich stosowanie jest szczególnie popularne. Należą do nich:

1) Powłoki.

Ponad połowa wytwarzanych żywic epoksydowych jest wykorzystywana do produkcji powłok ochronnych, co wynika z dużych możliwości ich modyfikowania. Różnego rodzaju powłoki otrzymywane z żywic epoksydowych odznaczają się takimi właściwościami jak duża odporność chemiczna, bardzo dobra adhezja i mały skurcz przy utwardzaniu, niewielka przenikalność wody, pary wodnej i tlenu oraz dobre właściwości mechaniczne i dielektryczne. Ze względu na skład układu błonotwórczego wyroby uzyskane z substancji epoksydowych możemy podzielić na: rozpuszczalnikowe dwuskładnikowe i jednoskładnikowe, wodorozcieńczalne, ciekłe bezrozpuszczalnikowe i proszkowe [13,38]. Powłoki z żywic epoksydowych stosowane są m. in. jako pokrycia w przemyśle samochodowym i lotniczym, w przemyśle chemicznym do pokrywania wewnętrznych i zewnętrznych warstw zbiorników, w przemyśle spożywczym do pokrywania pojemników i puszek i we wszelkich dziedzinach przemysłu, gdzie występuje konieczność stosowania zabezpieczeń przed korozją. Do zalet żywic epoksydowych stosowanych jako powłoki proszkowe należą: większa przyczepność do podłoża bez konieczności stosowania gruntów, poprawa efektu dekoracyjnego powłoki, połysku, łatwości barwienia czy też możliwość stosowania cieńszych powłok [39]. Cały czas poszukiwane są powłoki spełniające rosnące wymagania odbiorców i z tego względu prowadzone są liczne badania nad ich właściwościami [40-43].

2) Środki adhezyjne.

Utwardzone żywice epoksydowe charakteryzują się bardzo dobrą adhezją i mogą być stosowane do wiązania wielu materiałów takich jak metale, drewno, ceramika, szkło czy tworzywa sztuczne. Doskonałe właściwości adhezyjne żywic epoksydowych sprawiają, że znajdują one powszechne zastosowanie, wynikające także z ich odporności korozyjnej, prostej aplikacji i niewielkiego kosztu [44,45]. Ze względu na zależność zdolności adhezyjnej epoksydów od takich czynników jak właściwości powierzchni [46] czy wpływ środowiska [47], badania nad nimi koncentrują się na ich różnorodnej modyfikacji [48], w tym zastosowaniu nanorurek węglowych [49].

3) Kompozyty i laminaty.

Przydatność żywic epoksydowych jako matryc dla materiałów kompozytowych wynika z ich doskonałej adhezji, małego skurczu podczas utwardzania oraz odporności mechanicznej, chemicznej i elektrycznej. Jako laminaty żywice epoksydowe używane są wraz z takimi materiałami jak włókna szklane [50], grafit [51], azbest [52], włókna syntetyczne takie jak Kevlar [53] oraz inne materiały jak papier czy tkaniny. Typowe zastosowania takich laminatów obejmują przemysł lotniczy i kosmiczny, gdzie wykorzystuje się je do produkcji wewnętrznych części samolotów a nawet elementów promów kosmicznych, przemysł chemiczny w którym stosowane są do produkcji zbiorników i rur. Stosuje się je także jako materiały elektroizolacyjno – konstrukcyjne.

4) Odlewy.

Żywice epoksydowe stosowane są również w technikach odlewniczych, w których istotnymi zaletami jest niewielki skurcz tychże żywic w trakcie utwardzania i brak produktów ubocznych, co umożliwia bezciśnieniowe prowadzenie procesu. Techniki te mają zastosowanie w elektronice, gdzie stosowane są do hermetyzacji różnego rodzaju elementów takich jak kondensatory [54-56]. Za pomocą odlewów wytwarza się również elementy przełączników czy izolacje. Odlewy z żywic epoksydowych stosuje się także w wielu dziedzinach przemysłu jako formy a także jako prototypowe modele podczas opracowywania różnych wyrobów. Żywice epoksydowe można także stosować w biotechnologii do wytwarzania systemów kanałów mikrofluidalnych [57].

5) Materiały konstrukcyjne.

Żywice epoksydowe stosowane są w celu poprawy właściwości tradycyjnych materiałów konstrukcyjnych takich jak metale, beton czy drewno. Bardzo istotnym zastosowaniem tych żywic jest modyfikacja [58] jak i łączenie [59] betonowych elementów. Ponadto żywice te stosuje się do naprawy pęknięć w różnych materiałach. Ważną rolę odgrywają także matryce polimerowe z naturalnymi włóknami jako napełniaczami [60].

1.1.2.2. Badanie właściwości żywic epoksydowych

Ze względu na szerokie spektrum zastosowań żywic epoksydowych konieczne staje się możliwie precyzyjne określenie ich właściwości. Z tego względu stosuje się szereg metod analitycznych służących określaniu m. in. takich parametrów żywic jak: zawartość grup epoksydowych, zawartość grup hydroksylowych, zawartość chloru, ciężar cząsteczkowy i jego rozkład, właściwości termiczne, lepkość [9].

1) Zawartość grup epoksydowych.

Liczbę epoksydową można zdefiniować jako liczbę równoważników epoksydowych w 100 gramach żywicy, przy czym zawartość grup epoksydowych w żywicy może być też wyrażana w inny sposób [13]. Ilościowe oznaczanie zawartości grup epoksydowych opiera się na ich reakcji z halogenowodorami. Istnieje wiele wariantów tego oznaczania, a jedna z najprostszych metod wykorzystuje bezpośrednio miareczkowanie roztworem HBr w lodowatym kwasie octowym wobec fioletu krystalicznego [61]. Możliwe jest także spektrofotometryczne oznaczanie zawartości grup epoksydowych wykorzystujące spektrofotometrię w podczerwieni. Analiza taka jest możliwa ze względu na fakt, że grupy epoksydowe posiadają charakterystyczne pasma absorpcji w podczerwieni.

2) Zawartość grup hydroksylowych.

Grupy hydroksylowe występują w wielu rodzajach żywic epoksydowych, a także mogą być wynikiem niecałkowitego przereagowania wyjściowego związku z epichlorohydryną. Oznaczanie grup hydroksylowych jest istotne, ponieważ mogą one działać jak katalizatory przyspieszające reakcje żywicy epoksydowej z utwardzaczem. Obecność grup epoksydowych uniemożliwia zastosowanie wielu technik analitycznych, ale powszechnie stosowana metoda opiera się na reakcji grup hydroksylowych z tetrahydroglinianem litu [62]. Uwalniany w tej reakcji wodór może być oznaczany za pomocą chromatografii gazowej. Inną stosowaną metodą jest reakcja z bezwodnikiem octowym w pirydynie nasyconej chlorowodorkiem pirydyny [13].

3) Zawartość chloru.

Obecność chloru w żywicach epoksydowych może wynikać ze stosowania chlorowanych półproduktów w żywicach samogasnących lub być wynikiem niecałkowitej dehydrohalogenacji podczas syntezy żywic (tzw. chlor aktywny), a także reakcji epichlorohydryny z drugorzędowymi grupami hydroksylowymi bądź fenolowymi grupami hydroksylowymi (tzw. chlor nieaktywny). Całkowita zawartość chloru może być oznaczana za pomocą tzw. „bomby Parra”, w której próbka jest utleniana, po czym następuje miareczkowanie azotanem srebra [63]. Chlor aktywny można oznaczać za pomocą wodorotlenku potasu, służącego do hydrolizy i zobojętnienia aktywnego chloru [64]. Chlor nieaktywny można oznaczyć tylko po mineralizacji próbki przez spalenie.

4) Ciężar cząsteczkowy.

W analizie żywic epoksydowych duże znaczenie mają metody chromatograficzne [65]. Ciężar cząsteczkowy żywic epoksydowych może być wyznaczony za pomocą chromatografii żelowej, chromatografii HPLC i osmometrii. W przypadku niskocząsteczkowych żywic epoksydowych możliwe jest stosowanie ebulliometrii oraz metody analizy grup końcowych. Rozkład ciężaru cząsteczkowego oznaczać można m. in. poprzez chromatografię cienkowarstwową i chromatografię wykluczeniową.

5) Właściwości termiczne.

Stałe żywice epoksydowe w stanie krystalicznym mogą być charakteryzowane przez podanie ich temperatury topnienia. Większość żywic syntetycznych i naturalnych w stanie stałym zachowuje się jak przechłodzone ciecze i niemożliwe jest wyznaczenie w ich przypadku temperatury topnienia, wobec czego wyznacza się dla nich tzw. temperaturę mięknięcia. Pomiarów dokonywać można wykorzystując aparat Boetiusa czy też metodę rtęciową Durrana [27]. Stabilność termiczną żywic epoksydowych określa się stosując analizę termogravimetryczną (TGA) i skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) [66].

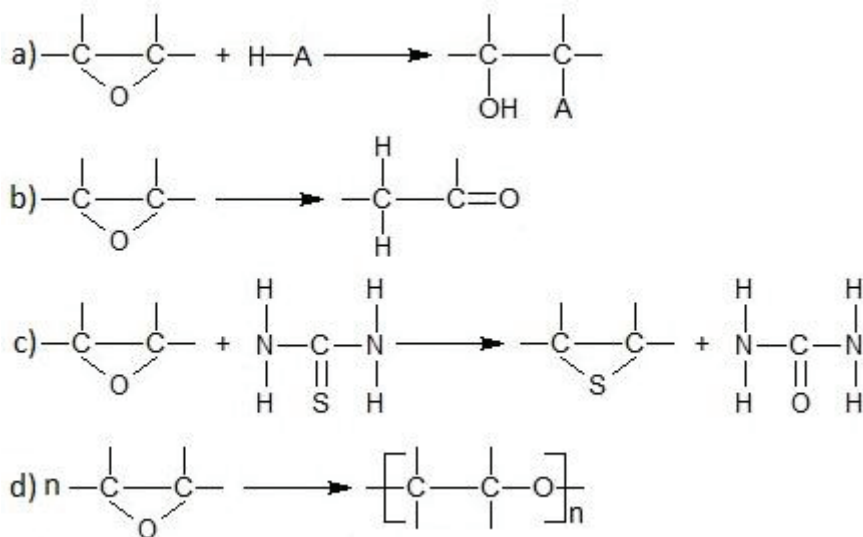
6) Lepkość.

Znajomość właściwości reologicznych żywic epoksydowych jest konieczna dla ich właściwej syntezy, modyfikacji oraz stosowania i z tego powodu badanie ich lepkości jest niezwykle istotne. Pomiary lepkości żywic prowadzi się z wykorzystaniem wiskozymetrów, np. wiskozymetru Brookfielda czy Höpplera. Szczególnie korzystne jest stosowanie obrotowego wiskozymetru Brookfielda, ze względu na oferowany przez niego szeroki zakres mierzalnych lepkości, możliwość ciągłego prowadzenia pomiarów oraz bezpośredni pomiar lepkości dynamicznej. W przypadku wielu innych wiskozymetrów do jej wyznaczenia konieczny jest pomiar gęstości żywic, ponieważ wiskozymetr mierzy tylko lepkość kinematyczną [13].

1.1.3. Utwardzanie żywic epoksydowych

Ze względu na swoją specyficzną budowę pierścieni epoksydowy jest silnie reaktywny. Do reakcji grupy epoksydowej zaliczyć można:

- reakcje przyłączenia (nukleofilowej addycji połączonej z otwarciem pierścienia epoksydowego) wody, alkoholi, fenoli, amin, kwasów karboksylowych, bezwodników kwasowych i innych związków,
- reakcje podstawienia,
- reakcje przegrupowania,
- reakcje polimeryzacji.



Ryc. 1.8. Reakcje grupy epoksydowej: a) przyłączenie, b) przegrupowanie c) podstawienie, d) polimeryzacja.

Reakcje te przebiegają z otwarciem pierścienia epoksydowego, a najistotniejsze znaczenie mają reakcje przyłączenia ponieważ stosowane są w procesach utwardzania żywic epoksydowych, podczas których tworzą się struktury usieciowane. Sieciowaniem nazywa się proces w czasie którego jedna lub więcej substancji, na przykład żywica epoksydowa z utwardzaczem, ulega przekształceniu, w wyniku którego tworzy się trójwymiarowa sieć nadcząsteczkowa, w której łańcuchy pierwotne polimeru są ze sobą powiązane i tracą częściowo zdolność do samodzielnego ruchu [67]. Sieciowanie ma bardzo istotny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne polimerów [68,69]. Polimery usieciowane charakteryzują się nierozpuszczalnością, nietopliwością i ograniczonym pęcznieniem. Właściwości usieciowanego polimeru w dużym stopniu zależą od charakteru wiązań, gęstości ich występowania, a także od ich rozkładu w polimerze. Wiązania te mogą być rozmieszczone w sposób przypadkowy, wykazywać rozmieszczenie przypadkowe z wyjątkiem pewnych obszarów, na przykład obszarów krystalicznych, a także być ze sobą skorelowane [70].

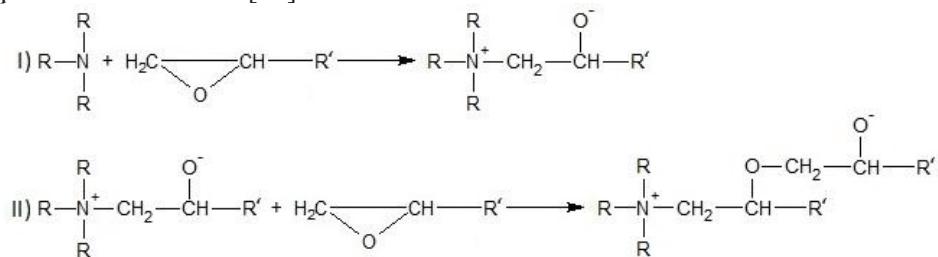
1.1.3.1. Mechanizm utwardzania żywic

Żywice epoksydowe mają zdolność do reagowania z licznymi czynnikami utwardzającymi, sieciującymi lub z samymi sobą, co prowadzi do powstania usieciowanych materiałów o dobrej wytrzymałości i adhezji. Tego typu reakcje żywic epoksydowych związane są z otwarciem pierścienia epoksydowego, która przebiega według mechanizmu jonowego. Zrywanym wiązaniem jest

silnie spolaryzowane wiązanie węgiel – tlen, które rozpada się z wytworzeniem jonów. Reakcje te są prowadzone na ogół w rozpuszczalnikach polarnych, jak na przykład sama żywica oraz mogą być one przyspieszane poprzez dodawanie polarnych reagentów [27]. W zależności od stosowanej żywicy epoksydowej oraz rodzaju utwardzacza utwardzanie może być przeprowadzane w temperaturze normalnej lub podwyższonej [9]. Reakcje utwardzania są egzotermiczne, a szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury [71]. Wydzielane ciepło podnosi temperaturę środowiska reakcyjnego, co zależy od reaktywności układu i szybkości z jaką ciepło odprowadzane jest do otoczenia. Niektóre układy żywica – utwardzacz wymagają bardzo wysokiej temperatury, jednakże na ogół zastosowanie zbyt wysokiej temperatury prowadzi do powstawania pęcherzy a nawet termicznej degradacji.

Reakcje utwardzania można zasadniczo podzielić na dwa typy: homopolimeryzację i poliaddycję [9,27].

W przypadku gdy w reakcji utwardzania uczestniczą jedynie cząsteczki żywicy epoksydowej, mamy do czynienia z homopolimeryzacją. Powstała struktura zawiera tylko cząsteczki żywicy epoksydowej, połączone ze sobą za pomocą ich miejsc reaktywnych. W procesie tym uczestniczy związek inicjujący homopolimeryzację. Związek ten nie jest wbudowywany w powstałą sieć, a także nie ma istotnego wpływu na właściwości utwardzonej żywicy. Homopolimeryzacja zapewnia na ogół lepszą odporność na warunki środowiska i temperaturę niż poliaddycja. Jednocześnie sprawia, że powstała struktura jest bardziej sztywna, co stwarza konieczność stosowania zmiękczaczy. Do podstawowych inicjatorów homopolimeryzacji należą kwasy i zasady Lewisa, jak na przykład addukty trifluorku boru [72] czy aminy trzeciorzędowe [73]. Rozwijają się także metody utwardzania żywic epoksydowych za pomocą promieniowania UV [74].

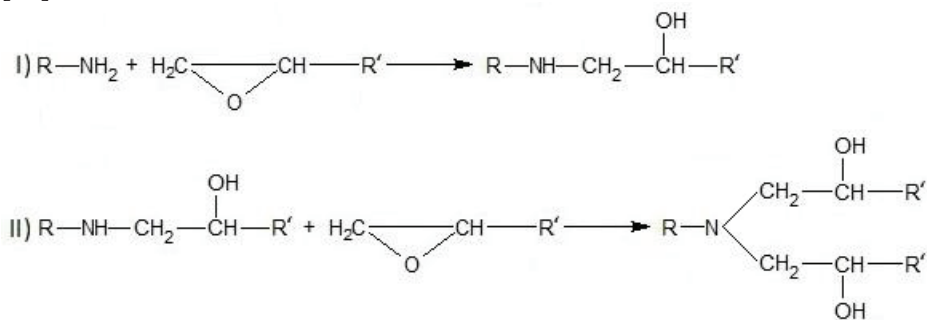


Ryc. 1.9. Reakcja homopolimeryzacji żywicy epoksydowej (na przykładzie aminy trzeciorzędowej).

Poliaddycja zachodzi, gdy żywica epoksydowa reaguje z innym związkiem, zwanym utwardzaczem, w obecności lub przy braku obecności katalizatora. Utwardzona struktura jest heteropolimerem złożonym z cząsteczek żywicy połączonych ze sobą za pomocą miejsc reaktywnych utwardzacza. Wspólną cechą stosowanych związków jest posiadanie aktywnych atomów

wodoru. Do tego typu związków można zaliczyć między innymi kwasy organiczne i ich bezwodniki oraz amidy i aminy [75]. W przeciwieństwie do katalizatorów homopolimeryzacji związki te dodaje się ilości od kilku do kilkudziesięciu procent w stosunku do ilości żywicy.

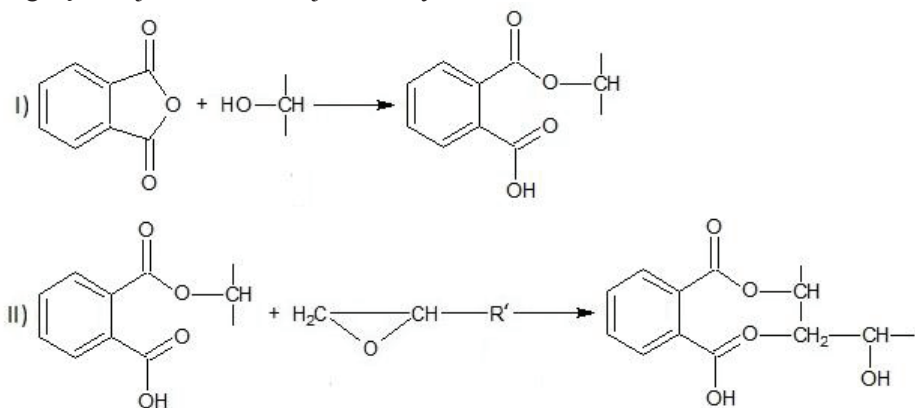
Powszechnie stosowanymi środkami utwardzającymi są pierwszo- i drugorzędowe aminy. Do tej grupy związków należą diaminy i poliaminy alifatyczne, diaminy aromatyczne i cykloalifatyczne, addukty amin oraz inne związki aminowe [13]. W przypadku amin alifatycznych utwardzanie zachodzi w temperaturze pokojowej lub nieznacznie podwyższonej, z kolei w przypadku amin aromatycznych wymagane są wyższe temperatury. Żywyce epoksydowe utwardzane aminami charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną, przy czym największą wytrzymałość i odporność uzyskuje się w przypadku amin aromatycznych. Proces utwardzania polega na przyłączeniu się aminy do grupy epoksydowej, co skutkuje powstaniem aminy o wyższej rzędowości oraz grupy hydroksylowej. Powstała amina reaguje z grupą epoksydową kolejnej cząsteczki żywicy. Szybkość reakcji w przypadku amin pierwszorzędowych jest większa niż w przypadku amin drugorzędowych [76].



Ryc. 1.10. Utwardzanie żywicy epoksydowej za pomocą amin (na przykładzie aminy pierwszorzędowej).

Bezwodniki kwasowe należą obok amin do najbardziej popularnych środków utwardzających. Do zalet stosowania bezwodników należy niewielki skurcz objętościowy i mały egzotermiczny efekt cieplny, aczkolwiek wymagane jest ogrzewanie mieszaniny przez dłuższy czas w wysokiej temperaturze. Usieciowane za pomocą bezwodników żywice cechują się stabilnością termiczną i brakiem naprężeń wewnętrznych. Stosuje się przede wszystkim cykliczne bezwodniki dikarboksyłowych kwasów organicznych oraz dibezwodniki kwasów tetrakarboksyłowych [13]. W pierwszym etapie reakcji utwardzania następuje przyłączenie bezwodnika do drugorzędowej grupy hydroksylowej i powstanie kwaśnego estru. Następnie grupa karboksylowa utworzonego estru reaguje z grupą epoksydową żywicy, tworząc wiązanie estrowe i wytwarzając nową grupę hydroksylową. Grupa ta reaguje z kolejnym

bezwodnikiem kwasowym, a powtarzający się proces prowadzi do rozgałęzionej i usieciowanej struktury.



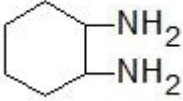
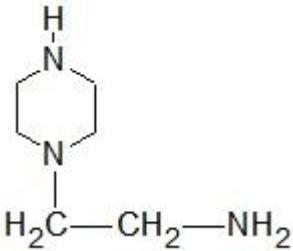
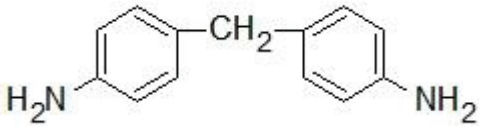
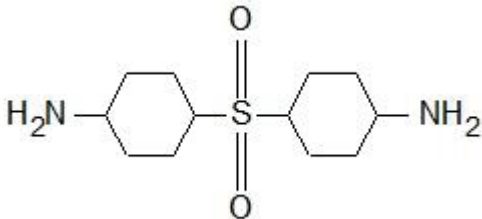
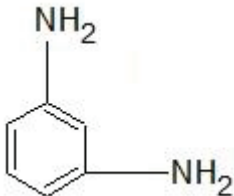
Ryc. 1.11. Utwardzanie żywicy epoksydowej za pomocą bezwodników (na przykładzie bezwodnika ftalowego).

Innymi, rzadziej stosowanymi utwardzaczami żywic epoksydowych są kwasy karboksylowe, związki fenolowe, izocyjany oraz merkaptany [77]. Mechanizm reakcji utwardzania może być badany za pomocą wielu technik analitycznych takich jak spektroskopia FTIR [78], spektroskopia elektronowego rezonansu spinowego (ESR) [79], a także spektroskopia NMR [80]. Techniki takie jak skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) [81] czy spektroskopia dielektryczna [82] pozwalają na badanie makroskopowych parametrów procesu utwardzania.

1.1.3.2. Najczęściej stosowane utwardzacze żywic epoksydowych

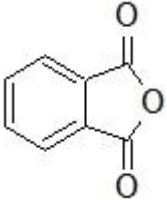
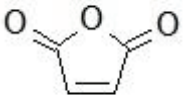
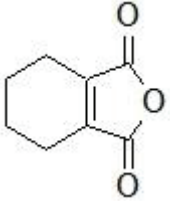
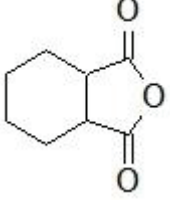
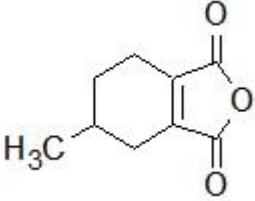
Wybór typu żywicy, jak również odpowiedniego utwardzacza zależy od wielu czynników, takich jak: przeznaczenie kompozycji, lepkość, czas żelowania, temperatura utwardzania, właściwości mechaniczne, termiczne, chemiczne i elektryczne, jak również ograniczenia środowiskowe, a także koszt. W literaturze można znaleźć liczne przykłady utwardzaczy żywic epoksydowych, wraz ze sposobami prowadzenia procesu utwardzania i potencjalnymi zastosowaniami [13,37]. W tabeli 1.1. zestawiono nazwy najpopularniejszych utwardzaczy aminowych oraz ich wzory strukturalne, zaś w tabeli 1.2. nazwy i wzory utwardzaczy bezwodnikowych.

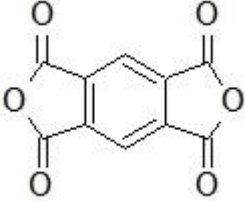
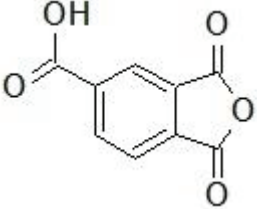
Tabela 1.1. Popularne utwardzacze aminowe.

Wzór strukturalny	Nazwa (oznaczenie)
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Dietylenotriamina (DETA)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$	Trietylenotetraamina (TETA)
	1,2-diaminocykloheksan (DAC)
	N-aminoetylopiperazyna (AEP)
	4,4'-metylenodianilina (MDA)
	4,4'-diaminodifenylosulfon (DDS)
	1,3-fenylenodiamina (MPDA)

Charakterystykę powszechnie stosowanych utwardzaczy aminowych omówiono szczegółowo w rozdziale 1.2.

Tabela 1.2. Popularne utwardzacz bezwodnikowe.

Wzór strukturalny	Nazwa
	Bezwodnik ftalowy
	Bezwodnik maleinowy
	Bezwodnik tetrahydroftalowy
	Bezwodnik heksahydroftalowy
	Bezwodnik metylotetrahydroftalowy

Wzór strukturalny	Nazwa
	Bezwodnik piromelitowy
	Bezwodnik trimelitowy

W porównaniu z żywicami utwardzanymi za pomocą amin, żywice utwardzane bezwodnikami kwasowymi charakteryzują się większą odpornością chemiczną, a także lepszymi właściwościami elektrycznymi. Reakcje utwardzania żywic za pomocą bezwodników kwasowych wymagają wyższych temperatur i dłuższych czasów utwardzania, ale charakteryzują się mniejszym skurczem, a egzotermiczny efekt cieplny reakcji jest niewielki. Bezwodniki o trwałym pierścieniu bezwodnikowym nie utwardzają żywic epoksydowych, a w przypadku pozostałych bezwodników istotne są takie ich cechy jak mieszalność z żywicą oraz reaktywność, która nie powinna być ani zbyt mała ani zbyt duża [13]. Bezwodniki kwasowe jako utwardzacze żywic epoksydowych znane są od dawna, ale w dalszym ciągu budzą zainteresowanie badaczy [83-85].

1.1.4. Modyfikacja żywic epoksydowych

Pomimo tego, że żywice epoksydowe odznaczają się wieloma korzystnymi właściwościami, w dalszym ciągu poszukuje się metod, które pozwoliłyby na polepszenie takich ich właściwości jak elastyczność czy ognioodporność, przy zachowaniu wszystkich użytecznych cech epoksydów. Wyróżnić można kilka podstawowych działań, mających na celu poprawę właściwości żywic epoksydowych.

1) Uelastycznianie.

Utwardzone żywice epoksydowe charakteryzują się dużą sztywnością oraz posiadają dużą wytrzymałość na rozciąganie, ściskanie i zginanie. Jednakże, są to tworzywa kruche, które posiadają małe wydłużenie względne przy zerwaniu i charakteryzują się małą udurowością. Mała elastyczność żywic epoksydowych jest powodem występowania w ich strukturze naprężeń wewnętrznych. Naprężenia te mogą powstawać na skutek zmian temperatury, tzn. kurczenia się

próbki przy spadku temperatury i jej rozszerzania przy wzmoczeniu, przy czym najgroźniejsze są szybkie zmiany temperatury. Naprężenia wewnętrzne występują także przy połączeniach żywicy epoksydowej z innymi materiałami, ze względu na ich różną rozszerzalność cieplną. Naprężenia wewnętrzne są również rezultatem tzw. chemicznego skurczu utwardzania, czyli zmniejszania się objętości mieszaniny reakcyjnej na skutek procesów zachodzących podczas utwardzania [13]. Na skutek działania naprężeń wewnętrznych w wyrobach z żywic epoksydowych powstawać mogą mikropęknięcia, których rozrost prowadzić będzie do utraty korzystnych właściwości żywic. Aby temu zapobiec stosuje się uelastycznianie żywicy. Proces ten ma na celu poprawę jej właściwości mechanicznych (obniżenie temperatury kruchości i zeszklenia polimeru, zwiększenie elastyczności materiału, obniżenie twardości i zwiększenie odporności na rozciąganie), przy jednoczesnym zachowaniu takich właściwości jak odporność termiczna i chemiczna [86]. Możliwe są różne sposoby zwiększania elastyczności żywic: chemiczna modyfikacja żywicy w celu zwiększenia jej elastyczności, zwiększenie masy cząsteczkowej żywicy, zmniejszenie stopnia usieciowania polimeru epoksydowego oraz wprowadzenie zdyspergowanej fazy plastyfikatora do usieciowanej matrycy utwardzonego polimeru epoksydowego. Do najczęściej stosowanych jako środki uelastyczniające związków zaliczyć można: polisiarczyki [87], poliestry [88], siloksany [89], związki akrylowe [90,91]. Bardzo ważną grupą związków są kauczuki z kopolimerów butadienowo-akrylonitrylowych [92-94]. W tych samych celach stosuje się także termoplasty takie jak polisulfony [95,96] oraz związki zawierające grupy epoksydowe [97].

2) Napełnianie.

Dodanie napełniacza do żywicy epoksydowej ma na celu obniżenie kosztu kompozycji a także poprawę niektórych jej właściwości czy też ułatwienie przetwórstwa. Wśród korzyści które niesie ze sobą użycie napełniaczy można wymienić: przedłużenie czasu życia kompozycji, zmniejszenie efektu cieplnego reakcji, zmniejszenie skurczu objętościowego, zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła, a przy tym zmniejszenie rozszerzalności cieplnej, zwiększenie stabilności termicznej, poprawę takich właściwości mechanicznych jak wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, zmniejszenie naprężeń wewnętrznych, zwiększenie odporności chemicznej oraz zmiana właściwości dielektrycznych [13]. W kontekście zwiększenia elastyczności żywic istotny może być dodatek napełniaczy włóknistych, które powodują zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie. Pod wpływem napełniaczy zwiększa się również moduł sprężystości. Z drugiej strony stosowanie napełniaczy może skutkować niepożądanymi efektami takimi jak: zwiększenie lepkości i niejednorodność składu kompozycji, pogorszenie właściwości mechanicznych na skutek aglomeracji napełniaczy, adsorbowanie wilgoci na powierzchni ziaren napełniaczy [13]. Do napełniaczy stosowanych w żywicach epoksydowych należą: aluminium [98], mączka kwarcowa [99], mika [100], grafit [101], krzem [102,103], szkło [104]. Podstawowe parametry charakteryzujące napełniacz to

kształt, wielkość ziaren i rozrzut granulometryczny, stopień czystości. W zależności od rodzaju napełniacza zmieniają się właściwości żywicy do której został on dodany, przy czym istotnym wymaganiem jest brak reakcji napełniacza z żywicą i utwardzaczem. Na właściwości napełnionej żywicy ma także wpływ obecność innych dodatków oraz obróbka napełniacza przed jego dodaniem do żywicy. Osobną kategorią napełniaczy są barwniki i pigmenty, takie jak biel tytanowa [105], służące do barwienia żywic. Dobiera się je indywidualnie do danego typu żywicy oraz utwardzacza i nie powinny one wpływać na reakcje utwardzania.

3) Rozcieńczanie.

Kompozycje żywic epoksydowych o małej lepkości są stosowane m.in. przy klejeniu elementów o dużej powierzchni, a także przy nakładaniu powłok ochronnych. Jeżeli żywica epoksydowa jest ciałem stałym lub cieczą o dużej lepkości konieczne jest jej obniżenie. W przypadku kompozycji utwardzanych na gorąco obniżenia lepkości dokonuje się poprzez zwiększenie temperatury podczas przerobu, co umożliwi stosowanie prostych układów żywica – utwardzacz lub dodanie rozpuszczalnika [13]. Rozpuszczalnik jest usuwany przed procesem utwardzania, a tym samym jest tylko środkiem ułatwiającym przetwórstwo i nie pozostaje w tworzywie, a więc nie wpływa na jego właściwości. Do stosowanych rozpuszczalników należą alkohole, ketony, estry, węglowodory aromatyczne. W przypadku kompozycji utwardzanych na zimno konieczne jest stosowanie tzw. rozcieńczalników, będących ciekłymi trudno lotnymi związkami organicznymi o niewielkiej lepkości [106]. Ze względu na budowę wyróżnić można rozcieńczalniki nieaktywne i aktywne. Rozcieńczalniki nieaktywne nie posiadają grup funkcyjnych, które mogłyby reagować z żywicą bądź utwardzaczem. Należą do nich wysokowrzące węglowodory aromatyczne takie jak ksylen i styren oraz trudno lotne estry, np. ftalan dibutylowy. Rozcieńczalniki aktywne biorą udział w reakcji sieciowania i w zależności od budowy dzielą się na trzy grupy. Rozcieńczalniki z jedną grupą epoksydową to m.in. etery monoglicydytowe alkoholi i fenoli [107], które zmniejszają funkcyjność układu a tym samym gęstość usieciowania. Jako rozcieńczalniki tego typu stosowane są również żywice epoksydowe o małej lepkości, np. żywice alifatyczne i niektóre ciekłe żywice cykloalifatyczne [107]. Rozcieńczalnikami mogą też być związki niezawierające grup epoksydowych [13], jak np. etery cykliczne, nitryle, laktony, itp. które reagują z innymi grupami funkcyjnymi.

4) Zwiększanie ognioodporności.

Żywice epoksydowe są materiałami palnymi co ogranicza możliwości ich stosowania w aplikacjach, w których szczególnie istotna jest odporność na ogień. Konieczna staje się tym samym modyfikacja żywic w celu zwiększenia ich ognioodporności. Tradycyjnie jako środki opóźniające palenie się stosowano związki zawierające atomy chlorowców, które były używane jako kopolimery żywic epoksydowych. Jednym z powszechnie stosowanych związków tego typu był tetrabromobisfenol A, TBBPA [108]. Działanie tych

związków polega na tym, że podczas ich termicznej degradacji wydzielają się halogenowodory, które reagują z rodnikami wodorowymi i hydroksylowymi wytwarzając niereaktywną cząsteczkę oraz rodnik halogenowy, który jako mniej aktywny w mniejszym stopniu uczestniczy w reakcjach rodnikowego utleniania [109]. Jednakże powstające podczas spalania takich materiałów związki są silnie toksyczne, w związku z czym obecnie rezygnuje się z ich stosowania. Alternatywą dla związków zawierających atomy chlorowców są związki zawierające fosfor [110-112], które również działają na zasadzie wychwytywania jonów. Innym przykładem związków opóźniających palenie są związki zawierające azot [113], które emitują obojętne gazy tworzące warstwę izolacyjną zapobiegającą rozprzestrzenianiu się reakcji spalania. Wśród rozpowszechnionych modyfikatorów żywic epoksydowych znajdują się związki krzemu i także one mogą być stosowane w celu ograniczenia palności epoksydów [114]. Poliedralne oligomeryczne silsekwioksany (POSS) stosowane jako modyfikatory żywic epoksydowych wpływają nie tylko na ich palność, ale także na właściwości mechaniczne [115,116]. Podobne właściwości wykazują także dimetylosiloksany [117] oraz tetrametylosiloksany [118], a istotną rolę odgrywają również związki zawierające zarówno krzem jak i fosfor [119].

1.2. UTWARDZACZE AMINOWE ŻYVIC EPOKSYDOWYCH

Aminy należą do najczęściej stosowanych utwardzaczy żywic epoksydowych i jak już wspomniano, do tego celu nadają się zarówno aminy pierwszo-, drugo- jak i trzeciorzędowe. Dwa pierwsze rodzaje amin reagują na zasadzie poliaddycji, zaś aminy trzeciorzędowe biorą udział w procesach homopolimeryzacji. Powszechność stosowania amin zaowocowała licznymi pracami, których celem było badanie kinetyki utwardzania żywic epoksydowych. Wśród technik zastosowanych do badania tego procesu zaliczyć można spektroskopię FTIR [120], spektroskopię Ramana [121], chromatografię żelową [122], różnicową kalorymetrię skaningową [123] czy spektroskopię dielektryczną [124]. Badania kinetyki procesu utwardzania doprowadziły do wniosku, że w dwuetapowej reakcji utwardzania (ryc. 1.1.3.3.) to drugi etap decyduje o powstaniu usieciowanej struktury. Pierwszy etap prowadzi do utworzenia dość łatwo rozpuszczalnego polimeru liniowego, natomiast przebiegający wolniej drugi etap skutkuje powstaniem nierozpuszczalnego, usieciowanego polimeru [125]. Powstająca w tym etapie amina trzeciorzędowa powinna katalizować reakcję utwardzania, ale najprawdopodobniej ze względów przestrzennych jest to niemożliwe. Wiadomo także, że grupy epoksydowe reagują z grupami hydroksylowymi powstałymi w etapie addycji, ale szybkość ich reakcji z grupami aminowymi jest wyraźnie większa i dopiero po wyczerpaniu grup aminowych tworzą się połączenia eterowe grup epoksydowych z hydroksylowymi [126]. W przypadku amin drugorzędowych, dla których szybkość utwardzania jest mniejsza, poliaddycja diamin prowadzi

do powstania polimerów liniowych, zaś poliaddycja poliamin do powstania polimerów usieciowanych. Obecność związków zawierających grupy hydroksylowe (np. woda, etanol, fenol) przyspiesza proces utwardzania. Jest to spowodowane tworzeniem wiązań wodorowych z tlenem grupy epoksydowej, co ułatwia rozerwanie wiązania węgiel – tlen [127]. Szybkość reakcji utwardzania żywic epoksydowych zależy od struktury utwardzacza aminowego i obecności dużych podstawników, których obecność powoduje powstawanie przeszkód przestrzennych. Oznacza to na przykład, że aminy pierwszorzędowe zawierające jeden podstawnik łatwiej reagują z grupami epoksydowymi w pierścieniu niż aminy drugorzędowe.

1.2.1. Charakterystyka najważniejszych utwardzaczy aminowych

W zależności od budowy, aminy używane jako utwardzacze żywic epoksydowych można podzielić na kilka grup [13].

1) Aminy alifatyczne.

Aminy alifatyczne stosuje się w sytuacjach kiedy nie jest możliwe prowadzenie utwardzania w podwyższonych temperaturach. Ze względu na małą lepkość amin alifatycznych ułatwione jest tworzenie kompozycji z żywicami epoksydowymi i utwardzanie w temperaturze pokojowej. Reakcje utwardzania przy użyciu amin alifatycznych charakteryzują się dużą szybkością i wydzielaniem dużych ilości ciepła. Jest to przyczyną ograniczenia używania tych amin do zastosowań wymagających mniejszych ilości żywicy i krótszych czasów utwardzania, ponieważ czas życia kompozycji w stanie umożliwiającej przetwórstwo jest krótki. Prostą aminą alifatyczną stosowaną jako utwardzacz jest etylenodiamina (EDA) [128], która powoduje szybkie żelowanie żywicy, jednakże utwardzona żywica jest sztywna oraz krucha i dopiero zastosowanie aminy o dłuższych łańcuchach poprawia jej elastyczność. Dietylenotriamina (DETA) [129] zawiera zarówno pierwszo- jak i drugorzędowe grupy aminowe i wykazuje właściwości typowe dla amin alifatycznych, czyli krótki czas życia kompozycji i duże egzotermiczny efekt cieplny reakcji. Stosuje się ją do utwardzania niewielkich odlewów, klejów i lakierów, przy czym poprawę właściwości uzyskuje się prowadząc dodatkowe utwardzanie w podwyższonej temperaturze. Jednym z najpowszechniej używanych utwardzaczy jest trietylenotetraamina (TETA) [130,131]. Żywice utwardzone za pomocą tej aminy charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na warunki atmosferyczne. Podczas utwardzania wydzielają się znaczne ilości ciepła, zaś czas życia kompozycji z żywicą Epidian 5 wynosi około 30 minut. Nadmiar aminy powoduje mięknięcie żywicy, a zbyt mała jej ilość pogarsza odporność termiczną i chemiczną żywicy. Aminą o zbliżonych właściwościach jest tetraetylenopentaamina (TEPA) [132], charakteryzuje się ona jednak większą lepkością. Jako środki utwardzające stosuje się również polieteroaminy [133]. Zapewniają one utwardzanym materiałom elastyczność, jednakże wykazują przy tym małą odporność na rozpuszczalniki, wobec czego polieteroaminy

łączy się z innymi aminami i stosuje w różnych kompozycjach. Aminy alifatyczne podlegają modyfikacjom poprzez tworzenie adduktów z tlenkami etylenu i propylenem oraz żywicami epoksydowymi. Ma to na celu zmniejszenie toksyczności amin oraz zmianę ich reaktywności. Na skutek przyłączenia tlenu etylenu do dietylenotriaminy powstają aminy o jednej lub dwóch grupach hydroksylowych, które to grupy zwiększają reaktywność aminy. Jednocześnie nowopowstałe związki są mniej lotne i mniej toksyczne od wyjściowego związku. Oksyetylenowana dietylenotriamina posiada mniej czynnych atomów wodoru, a tym samym żywica jest słabiej usieciowana, co obniża jej odporność chemiczną. Jednocześnie ze względu na higroskopijność oksyetylenowanej dietylenotriaminy, pogarszają się jej właściwości dielektryczne. Dietylenotriamina tworzy także addukty z żywicami epoksydowymi, które charakteryzują się mniejszą lotnością i większą reaktywnością, a obecność grup hydroksylowych zwiększa szybkość utwardzania. W przeciwieństwie do poprzednich związków nadają się one do utwardzania epoksydów w warunkach dużej wilgotności. Stosuje się także addukty amin alifatycznych z akrylonitrylem i ketonami. Wprowadzenie grup cyjanoetylowych skutkuje zmniejszeniem reaktywności, a jednocześnie wydłużeniem czasu życia kompozycji z żywicą i zmniejszenie egzotermicznego efektu cieplnego. Żywice utwardzane takimi adduktami charakteryzują się słabszym usieciowaniem, co wpływa na ich zmniejszoną odporność termiczną, ale także zwiększoną udarność. Ketoiminy również zapewniają wydłużony czas życia kompozycji.

2) Aminy cykloalifatyczne.

Aminy tego rodzaju wymagają wyższych temperatur w celu przeprowadzenia reakcji utwardzania, a sporządzone z nich kompozycje charakteryzują się dobrą odpornością chemiczną. Jako jeden z pierwszych utwardzaczy aminowych stosowano piperydynę [134]. Związek ten powoduje zmniejszenie lepkości kompozycji, a powstające podczas poliaddycji trzeciorzędowe grupy aminowe katalizują reakcję polimeryzacji żywicy. Pierwszy etap reakcji utwardzania jest silnie egzotermiczny, co wymusza początkowe stosowanie niższej temperatury. Długi czas życia kompozycji i łagodny przebieg procesu utwardzania zapewnia 1,8-diaminometan [135]. Ze względu na zapewnianie bardzo dobrej odporności chemicznej i termicznej stanowi on alternatywę dla amin aromatycznych. Często stosowaną aminą cykloalifatyczną jest izoforonodiamina [136]. Nadaje ona żywicom bardzo dobrą odporność termiczną i mechaniczną, w związku z czym jest stosowana m.in. w materiałach powłokowych i laminatach. Do innych stosowanych jako utwardzacze amin cykloalifatycznych należą m.in.: bis(3-metylo-4-aminocykloheksylo)metan, cykloheksyloaminopropyloamina, N-aminoetylopiperazyna. Podobnie jak w przypadku amin alifatycznych, modyfikacje amin cykloalifatycznych mają na celu zmniejszenie ich toksyczności, a także zwiększenie ich reaktywności. Osiąga się to poprzez wprowadzenie przyspieszaczy takich jak poliaminy alifatyczne, aminy

trzeciorzędowe i kwasy organiczne. Aminy cykloalifatyczne tworzą również, wraz z dodatkiem plastyfikatorów, addukty z żywicami epoksydowymi

3) Aminy aromatyczne.

Stosowanie amin aromatycznych jako utwardzaczy pozwala zasadniczo na uzyskanie utwardzonych żywic o większej odporności termicznej i chemicznej w porównaniu do żywic utwardzanych aminami alifatycznymi. Aminy aromatyczne reagują z żywicami epoksydowymi w podwyższonych temperaturach i choć reakcja utwardzania przebiega także w temperaturze pokojowej jest ona bardzo wolna. Spowodowane jest to ich mniejszą zasadowością w porównaniu do amin alifatycznych oraz obecnością pierścieni aromatycznych stanowiących przeszkody przestrzenne. Ponadto w czasie utwardzania tworzą się stałe produkty o wysokiej temperaturze topnienia, które dopiero w wysokich temperaturach ulegają usieciowaniu. Mniejsza reaktywność amin aromatycznych powoduje, że efekt cieplny reakcji utwardzania jest mniejszy niż w przypadku amin alifatycznych. Dodatek związków kwasowych powoduje przyspieszenie reakcji utwardzania. Powszechnie stosowanym utwardzaczem aminowym jest 1,3-fenylo diamina (MPDA) [137]. Jest ona ciałem stałym, co komplikuje przetwórstwo i wymusza topienie aminy lub stosowanie mieszanin, w których aminy występują w stanie ciekłym. Utwardzane za pomocą 1,3-fenylo diamin żywice charakteryzują się bardzo dobrą odpornością chemiczną, termiczną i dobrymi właściwościami dielektrycznymi. 4,4'-diaminodifenylo metan (metylenodianilina, MDA) [138] jest kolejną aminą aromatyczną używaną w charakterze utwardzacza, a utwardzone nią żywice wykazują bardzo dobre właściwości mechaniczne i elektroizolacyjne. Ze względu na potencjalne działanie rakotwórcze obecnie stosuje się jej stopy z innymi aminami. Żywice utwardzone za pomocą 4,4'-diaminodifenylo sulfonu (DDS) [139] posiadają wysoką temperaturę odkształcenia cieplnego i zachowują dobre właściwości mechaniczne nawet w wysokich temperaturach, co skutkuje ich wykorzystaniem w przemyśle lotniczym i kosmicznym. Podobnie jak żywice alifatyczne, również żywice aromatyczne tworzą addukty np. z eterem fenylowo – glicydylowym i małowcząsteczkowymi żywicami epoksydowymi, przy czym stosuje się rozcieńczalniki i kwaśne aktywatory. Jako utwardzacze stosuje się także kondensaty anilinowo – formaldehydowe [140].

4) Trzeciorzędowe utwardzacze aminowe.

Ze względu na mechanizm utwardzania celowe wydaje się wyodrębnić grupę utwardzaczy aminowych, które biorą udział w reakcji homopolimeryzacji. Wszystkie stosowane związki tego typu są aminami trzeciorzędowymi, zarówno alifatycznymi jak i cykloalifatycznymi. Wśród trzeciorzędowych amin alifatycznych wyróżnić można m.in. diaminy alifatyczne, trietanolaminę oraz diaminoetylo etanol. Szczególnie aminy zawierające grupy hydroksylowe przyspieszają polimeryzację epoksydów. Specyficzną grupą tych utwardzaczy tworzą aminy alifatyczne posiadające pierścień aromatyczny jak np. benzylodimetyloamina. Najefektywniejszymi

utwardzaczami tego typu są aminy zawierające zarówno grupy hydroksylowe jak i pierścienie aromatyczne [141], do których należy 2-(dimetyloaminometylo)fenol. Trietylenodiamina (DABCO) [142] oraz heksametylenotetraamina to także trzeciorzędowe aminy cykloalifatyczne stosowane jako utwardzacze.

5) Inne związki aminowe.

Jako utwardzacze żywic epoksydowych stosuje się również poliaminoamidy [143]. Do zalet tej grupy związków należą mniejsza toksyczność i lotność w porównaniu z aminami, łatwość mieszania z żywicami oraz mały skurcz objętościowy. Zwiększenie ilości poliaminoamidu powoduje zwiększenie elastyczności utwardzonej żywicy, ale na skutek słabszego usieciowania pogarszać może się jej odporność chemiczna. Proces utwardzania, analogiczny jak w przypadku poliamin, w temperaturze pokojowej jest powolny i przyspiesza w podwyższonej temperaturze, a także w obecności związków zawierających grupy hydroksylowe. Poliaminoamidy kwasów tłuszczowych otrzymuje się w wyniku dimeryzacji kwasów tłuszczowych w reakcji Dielsa-Aldera. Długie łańcuchy kwasu tłuszczowego zwiększają odporność na wodę żywic utwardzanych takimi poliaminoamidami, ale jednocześnie obniża się ich odporność chemiczna. Jako utwardzacze stosuje się także bismaleidy [144], które występują z żywicami epoksydowymi w układach dwu- i trójskładnikowych. Jako utwardzacz powłok proszkowych powszechnie stosowany jest dicyjanodiamid [145]. Ze względu na jego nierozpuszczalność w żywicy w niskich temperaturach konieczne jest stosowanie wysokich temperatur utwardzania, a jako przyspieszacze reakcji stosuje się aminy trzeciorzędowe z imidazolami. Imidazole wykorzystywane są zarówno jako przyspieszacze utwardzania jak i samodzielne utwardzacze [146]. Jako utwardzacze imidazole katalizują reakcje homopolimeryzacji epoksydów i wymagają podwyższonych temperatur, a reakcji utwardzania towarzyszy silny efekt egzotermiczny.

1.2.2. Szkodliwość utwardzaczy aminowych

Szkodliwość utwardzaczy aminowych wynika z faktu, że wiele amin jest związkami toksycznymi. Toksyczność ta jest rezultatem ich budowy, skutkującej specyficznymi oddziaływaniami z żywymi organizmami, jak również ich właściwości fizykochemicznych, które wpływają także na stopień toksyczności.

1.2.2.1. Toksyczność związków chemicznych

Niemalże wszystkie substancje chemiczne mogą wykazywać szkodliwe, w tym toksyczne, działanie, oczywiście w zależności od ich ilości czy uwarunkowań środowiskowych. W polskim prawodawstwie termin „substancje szkodliwe” ma nieco szersze znaczenie niż termin „substancje toksyczne”. Substancjami toksycznymi nazywa się „substancje i mieszaniny, które

w przypadku połknięcia, wchłonięcia drogą oddechową lub przez skórę ich małych ilości mogą spowodować zgon albo ostre lub przewlekłe niekorzystne skutki dla zdrowia człowieka”, podczas gdy w przypadku substancji szkodliwych pominięte jest sformułowanie dotyczące małych ilości substancji [147]. Jeszcze szerszy zakres substancji obejmuje termin „substancje niebezpieczne”, który zawiera w sobie nie tylko substancje szkodliwe i toksyczne, ale także m.in. substancje wybuchowe, łatwopalne, drażniące czy uczulające. Do tej szerokiej kategorii wliczają się również substancje rakotwórcze i mutagenne, aczkolwiek potocznie uważa się je często za specyficzny rodzaj substancji toksycznych. Działanie substancji toksycznych zależy od ich właściwości fizykochemicznych, takich jak budowa chemiczna, rozpuszczalność, lotność, itp., które nazywane są czynnikami zewnątrzustrojowymi. Czynniki wewnątrzustrojowymi są struktura komórek, tkanek i narządów, aktywność biologiczna danego związku chemicznego oraz czynniki osobnicze jak płeć czy wiek [148]. Jako że podstawą zakwalifikowania danej substancji jako substancji toksycznej jest jej oddziaływanie na żywy organizm, jako wskaźniki toksyczności stosuje się pojęcia dawki śmiertelnej (LD – ang. *lethal dose*) oraz stężenia śmiertelnego (LC – ang. *lethal concentration*) [149]. Wskaźniki te oznaczają odpowiednio dawkę potrzebną do spowodowania śmierci określonego procenta badanych zwierząt danego gatunku oraz stężenie związku we wdychanym powietrzu, które powoduje śmierć określonego procenta badanych zwierząt danego gatunku po określonym czasie wdychania. Różne klasyfikacje podają różne granice dawki oraz stężenia śmiertelnego, które są podstawą do sklasyfikowania substancji jako bardzo, bądź mało toksyczną. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia [147] jako bardzo toksyczne uznaje się substancje które charakteryzują się dawką śmiertelną LD₅₀ po naniesieniu na skórę szczura ≤ 50 mg/kg substancji oraz stężeniem śmiertelnym LC₅₀ po narażeniu inhalacyjnym szczura przez 4 godziny przy dawce $\leq 0,25$ mg/dm³.

Jak wspomniano wcześniej, właściwości fizykochemiczne i budowa substancji wywierają istotny wpływ na jej toksyczność. Korelacja budowy chemicznej związku i jego toksyczności napotyka na trudności ze względu na złożony metabolizm oraz skomplikowane oddziaływania z receptorami, aczkolwiek możliwe jest określenie pewnych prawidłowości [150]. Wśród czynników strukturalnych zwiększających toksyczność wyróżnić można: obecność wiązań nienasyconych, występowanie lewoskrętnych izomerów optycznych, obecność takich podstawników jak grupa aminowa, nitrowa, nitrozowa czy cyjanowa. Określanie toksyczności związków na podstawie ich budowy jest tylko pewnym uogólnieniem, chociażby dlatego, że niektóre podstawniki mogą zarówno zwiększać jak i zmniejszać toksyczność związków chemicznych. Pewne ogólne wnioski można również wyciągnąć badając właściwości fizykochemiczne substancji. Wiele substancji w warunkach normalnych jest cieciami, które mogą przechodzić w stan gazowy, a pary takiej substancji mogą być wdychane lub wchłaniane przez skórę. Z tego względu im

bardziej lotna jest substancja tym większe jest ryzyko ekspozycji. Lotność substancji jest charakteryzowana przez temperaturę wrzenia, czyli temperaturę w której ciśnienie par cieczy jest równe ciśnieniu atmosferycznemu. Im niższa temperatura wrzenia tym większa lotność danej substancji i tym większe ryzyko ekspozycji. Często istotną informacją jest również znajomość gęstości par substancji, co pozwala przewidzieć gdzie będzie się ona zbierała. Rozpuszczalność substancji w wodzie jest niezwykle ważną właściwością substancji toksycznych, ponieważ ich obecność w środowisku naturalnym i organizmach żywych, a także ich biodegradacja zależy w głównym stopniu od rozpuszczalności w wodzie. Rozpuszczalność związków chemicznych zależy od ich polarności, a tym samym od polarności rozpuszczalnika, ale także wielkości i struktury cząsteczek związku. Przykładowo obecność długich i rozgałęzionych łańcuchów węglowych zmniejsza rozpuszczalność. W przypadku wdychania substancji szkodliwych istotna jest także ich dyspersja w gazach i parach. Z rozpuszczalnością wiąże się również współczynnik podziału substancji szkodliwej pomiędzy dwa rozpuszczalniki, który może mieć istotne znaczenie w procesach bioakumulacji.

Substancje toksyczne mogą wywierać szkodliwe działanie w miejscu kontaktu takim jak skóra poprzez uszkodzenie tkanek lub oddziaływać na organy wewnętrzne po zaabsorbowaniu przez organizm. Absorpcja substancji toksycznych odbywa się zasadniczo poprzez skórę, płuca i układ pokarmowy. Wiele substancji jest absorbowanych przez układ pokarmowy w procesie trawienia, przykładowo słabe kwasy rozpuszczalne w lipidach są podatne na absorpcję w żołądku, choć w tych samych warunkach słabe zasady ulegają absorpcji w mniejszym stopniu. Substancje w stanie gazowym, a także substancje stałe w formie aerozoli lub pyłów, które dostały się do organizmu poprzez układ oddechowy są absorbowane w płucach. W przypadku gazów ich absorpcja zależy od rozpuszczalności we krwi, a w przypadku stałych substancji decydująca jest wielkość ich cząsteczek. Chociaż skóra stanowi barierę ochronną organizmu wiele substancji potrafi przeniknąć przez naskórek, dostając się do skóry właściwej. Liczne substancje, takie jak żrące kwasy i zasady, uszkadza naskórek i tym samym ułatwia penetrację w głąb skóry. Związki chemiczne są rozprowadzane w organizmie po tym jak dostaną się do krwiobiegu, z którego mogą wnikać do organów wewnętrznych, co jest zależne od wielkości przepływu krwi i zdolności związku do przenikania przez błony komórkowe. Toksyczne związki mogą być wiązane w tkankach lub organach, co skutkuje ich akumulacją. W zależności od tego czy powstające wiązania są silne czy słabe, akumulacja ta może być mniej lub bardziej odwracalna. Związki chemiczne akumulują się przede wszystkim w wątrobie, nerkach, tkance tłuszczowej i kostnej. Proces usuwania toksycznych związków polega na ich przemianie w metabolity, które na ogół są mniej toksyczne niż związki wyjściowe. Przemiany metaboliczne obejmują reakcje rozkładu, jak hydroliza, a także reakcje przyłączania, w których tworzą się addukty związków toksycznych lub ich metabolitów.

1.2.2.2. Toksyczność amin

Zarówno aminy alifatyczne jak i aromatyczne wykazują działanie toksyczne [151]. Aminy alifatyczne to substancje silnie drażniące oczy, skórę i błony śluzowe. Jako związki zasadowe podwyższają pH tkanek, które były narażone na kontakt z nimi. Kontakt z oczami może skutkować uszkodzeniem rogówki i utratą wzroku. Ich oddziaływanie z organami wewnętrznymi może skutkować martwicą wątroby i nerek oraz obrzękiem płuc. Aminy alifatyczne mają charakterystyczny zapach amoniaku, a wdychanie ich par może skutkować podrażnieniem nosa i gardła. Toksyczność wielu amin alifatycznych została zbadana przez Greim'a i współpracowników [152]. Ich ustalenia pokazują, że po przekształceniu amin w ich sole toksyczność wyrażona parametrem LD₅₀ malała znacząco, co oznacza, że toksyczność ostra amin wynika z ich zasadowości. Ponadto wydłużenie łańcucha aminy skutkowało wyraźnym spadkiem toksyczności. Toksyczne działanie amin alifatycznych objawiało się podrażnieniem oczu, skóry i błon śluzowych. Nie odnotowano za to długoterminowego oddziaływania toksycznego (toksyczność przewlekła), właściwości kancerogennych ani toksycznego wpływu na rozmnażanie. W tabeli 1.3. przedstawiono dane na temat toksyczności przykładowych amin alifatycznych.

Tabela 1.3. Toksyczność przykładowych amin alifatycznych.

Amina	Toksyczność
Metyloamina	Działa drażniąco na skórę, oczy i układ oddechowy. Może wywoływać oparzenia skóry i uszkodzenia rogówki. Może powodować uszkodzenia wątroby i nerek. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 400 mg/kg
Propyloamina	Drażniąca dla skóry, oczu i układu oddechowego. Może wywoływać zaburzenia oddychania i uszkadzać wątrobę. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 570 mg/kg
Butyloamina	Silny środek drażniący dla oczu, skóry i układu oddechowego (silniejszy niż propyloamina). Może wywoływać obrzęki m. in. płuc. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 366 mg/kg
Cykloheksyloamina	Silny środek drażniący dla oczu, skóry i układu oddechowego. W kontakcie ze skórą może wywoływać oparzenia i prowadzić do utraty wzroku. Długotrwała ekspozycja wywołuje zmiany w wątrobie, nerkach i mózgu. Posądza się ją o działanie mutagenne. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 156 mg/kg
Trietylenotetraamina	Działania drażniąco na skórę, oczy i błony śluzowe, może wywoływać oparzenia. LD ₅₀ , szczury, doustnie > 2000 mg/kg

Amina	Toksyczność
Etanoloamina	Wywołuje silne podrażnienie oczu i łagodniejsze podrażnienie skóry (zaczerwienienia, opuchnięcia). Oddziałuje toksycznie na reprodukcję. LD ₅₀ , szczury, doustnie ~ 1000 mg/kg
<i>meta</i> -Ksylenodiamina	Wywołuje silne podrażnienia i oparzenia oczu i skóry. Podrażnia układ oddechowy. Długotrwała ekspozycja może prowadzić do zapalenia oskrzeli, powstawania alergii skóry oraz uszkodzenia wątroby i nerek. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 930 mg/kg
Etylenodiamina	Silny środek drażniący, wywołujący pęcherze na skórze, uszkodzenia wzroku i podrażnienia układu oddechowego prowadzące do obrzęku płuc. Przewlekła ekspozycja może wywołać uszkodzenia płuc, wątroby i nerek. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 500 mg/kg

Toksyczne działanie amin aromatycznych może być dwójakie. Aminy aromatyczne mogą wywoływać zatrucie objawiające się zawrotami głowy, ataksją, anemią, sinicą, retikulocytozą, a ponadto mogą wykazywać działanie kancerogenne. Wśród amin, które wywołują lub mogą wywoływać raka znajdują się m. in. benzydyna, *orto*-tolidyna, dianizydyna, naftyloamina czy fenylotydrazyna. Metabolitami amin aromatycznych, które tworzą się w reakcjach hydroksylacji są hydroksyloaminy oraz aminofenole. Tworzą one wiązania kowalencyjne z makrocząsteczkami takimi jak białka i kwasy nukleinowe oraz tworzą wolne rodniki tlenowe. Prowadzi to do powstawania zmian nowotworowych, a także tworzenia się methemoglobiny, co ogranicza transport tlenu i wywołuje niedotlenienie komórek [153]. Co ciekawe, izomery *orto*- wykazują zwykle większą kancerogenność niż izomery *meta*- i *para*-. W przeciwieństwie do amin alifatycznych aminy aromatyczne nie wywołują poparzeń skóry czy uszkodzenia rogówki, mogą jednak wywoływać podrażnienia. W przypadku ciężkich zatruc ostrych może wystąpić żółtaczka, niedokrwistość i zaburzenia układu nerwowego, a zatrucia przewlekłe mogą charakteryzować się wywołaniem zjawiska hemolizy oraz uszkodzeniami wątroby i nerek. W tabeli 1.4. przedstawiono dane na temat toksyczności przykładowych amin aromatycznych.

Tabela 1.4. Toksyczność przykładowych amin aromatycznych.

Amina	Toksyczność
Anilina	Wywołuje bóle i zawroty głowy, osłabienie, ataksję. Na skutek utleniania jonów żelaza w hemoglobinie wpływa na transport tlenu, powodując anemię. Działa umiarkowanie drażniąco na skórę i na oczy. Może powodować raka nerek i pęcherza. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 250 mg/kg

Amina	Toksyczność
Toluidyna	Wykazuje działanie kancerogenne. Atakuje wątrobę, nerki, układ krwionośny, skórę. Zatrucie daje objawy podobne do zatrucia aniliną: anemię, bóle głowy, sinicę itp. Wywołuje także alergię kontaktowe. Różne izomery wykazują nieco różniącą się toksyczność. LD ₅₀ , myszy, doustnie = 330 –740 mg/kg
Fenyloaminy	Kontakt z nią może wywoływać drżenie, drgawki, ślinotok i porażenie układu oddechowego. Izomer <i>para</i> - jest substancją silniej toksyczną niż pozostałe izomery. Objawy zatrucia są gwałtowniejsze, wywołuje także podrażnienia skóry, oczu, układu oddechowego i uszkodzenia wątroby. Izomer <i>orto</i> posądza się o działanie rakotwórcze. LD ₅₀ , szczury, doustnie = maks. 650 mg/kg
Benzydyna	Jest substancją rakotwórczą, wywołującą nowotwory pęcherza, wątroby, płuc i skóry. Objawy toksyczności ostrej to nudności, wymioty, uszkodzenia wątroby i nerek. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 566 mg/kg
Naftyloamina	W dużych dawkach wywołuje krwimocz, krwotoczne zapalenie pęcherza, zaburzenia pracy układu oddechowego, duszności. Jest substancją rakotwórczą, przy czym 2-naftyloamina wykazuje silniejsze działanie kancerogenne niż 1-naftyloamina. Atakowanymi narządami są nerki, wątroba, pęcherz, płuca, skóra. LD ₅₀ , szczury, doustnie = 727 mg/kg
Difenyloamina	Wykazuje wyraźnie mniejszą toksyczność niż anilina. Długotrwała ekspozycja może prowadzić do uszkodzenia wątroby, nerek i pęcherza, a także podwyższonego ciśnienia i wyprysków na skórze. LD ₅₀ , świnki morskie, doustnie = 300 mg/kg

1.2.2.3. Przykłady szkodliwości utwardzaczy aminowych

Badania nad szkodliwym działaniem utwardzaczy aminowych były prowadzone równoległe z badaniami nad toksycznością żywic epoksydowych. Z tego względu konieczne jest przedstawienie również toksycznego oddziaływania samych żywic epoksydowych. Związki epoksydowe mogą wywoływać podrażnienie skóry, oczu oraz układu oddechowego. Epoksydy o małej masie cząsteczkowej są silniejszymi czynnikami drażniącymi niż te o większej masie. Skutkami kontaktu epoksydów i ich składników ze skórą mogą być rumień wielopostaciowy, pokrzywka kontaktowa, bielactwo. Akita i współpracownicy [154] opisali przypadek alergii kontaktowej o silnym przebiegu u mężczyzny prowadzącego badania nad papierem termicznym. Czynnikiem drażniącym był surowiec do produkcji żywic epoksydowych – bisfenol A. Sasseville [155] raportował przypadek mechanika samolotowego,

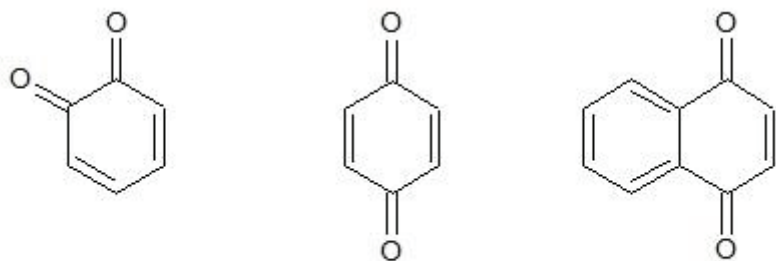
u którego wystąpił świąd, pokrzywka oraz obrzęk języka i krtani. Objawy te zostały wywołane żywicą epoksydową oraz aktywnymi rozcieńczalnikami. Kumar i Freeman [156] opisali przypadek pracownika fabryki ceramiki, u którego rozwinęła się depigmentacja skóry na skutek uczulenia na żywicę epoksydową [156]. W raporcie opisującym sytuację w Finlandii [157] podano, że na 182 pacjentów u których wystąpiły objawy uczuleniowe po kontakcie z epoksydami aż 80% okazało się być uczulonych na żywicę epoksydową DGEBA. Opisane przypadki dotyczyły przede wszystkim podrażnień miejscowych, ale związki epoksydowe mogą wykazywać również przewlekłą toksyczność uszkadzając narządy wewnętrzne. Ponadto należy pamiętać, że niektóre związki epoksydowe jak tlenek etylenu i epichlorohydryna są substancjami mutagennymi i kancerogennymi.

Jednymi z pionierskich badań na temat szkodliwości nie tylko samych żywic, ale także utwardzaczy aminowych była praca Bourne'a i współpracowników [158]. Uznali oni, że wiele podrażnień i uczuleń występujących u ludzi mających kontakt z utwardzonymi żywicami epoksydowymi może być wynikiem działania utwardzaczy aminowych. Stwierdzili także, że związane jest to z niecałkowitym przereagowaniem grup aminowych z grupami epoksydowymi, co skutkuje obecnością niezwiązanego utwardzacza aminowego w próbkach, jak ustalili za pomocą ekstrakcji próbek żywicy. Ponadto doszli oni do wniosków, że utwardzanie na gorąco prowadzi do powstawania produktów mniej toksycznych, w przeciwieństwie do utwardzania na zimno, w wyniku którego powstają produkty o wysokim pH. Zwrócili również uwagę na fakt, że obróbka utwardzanych żywic epoksydowych może prowadzić do alergii kontaktowej na skutek ekspozycji na drobny pył żywicy, w którym zawartość wolnych utwardzaczy aminowych może się zwiększać na skutek wzrostu temperatury przy obróbce mechanicznej. Powołując się na wcześniejsze prace innych autorów, przedstawili przypadki szkodliwości amin. Przypadek inżyniera opracowującego kompozycje żywicy z aminami pokazuje, że uczulenie może rozwinąć się do tego stopnia, że minimalna ilość dowolnego składnika kompozycji wywołuje natychmiastowe i silne podrażnienie. Wśród opisanych przypadków był także przypadek alergii kontaktowej, która rozwinęła się u człowieka korzystającego z protezy ręki wykonanej z utwardzonej aminą żywicy epoksydowej. Opisany został również przypadek prowadzącego do śmierci uszkodzenia wątroby spowodowanego działaniem *para*-fenylojdiaminy u asystentki fryzjerki. Również liczne późniejsze badania wskazują na toksyczne działania utwardzaczy aminowych. W przywoływanym już raporcie [157] podano, że 23% przebadanych pacjentów u których rozwinęła się alergii kontaktowa było uczulonych na utwardzacz aminowy. Chu i współpracownicy [159] zbadali przypadek alergii kontaktowej rozprzestrzeniającej się u pracowników budujących metro, którzy mieli kontakt z utwardzaną żywicą epoksydową. Okazało się, że badani pracownicy reagowali alergicznie nie tylko na samą żywicę epoksydową, ale także na utwardzacz, w tym przypadku *meta*-ksylenodiaminę. Badania prowadzone

przez grupę fińskich badaczy [160] dotyczyły szkodliwego działania szeregu utwardzaczy aminowych żywic epoksydowych i potwierdziły toksyczne działanie takich amin jak dietylenotriamina, trietylenotetraamina oraz izoforonodiamina. Badania te były kontynuowane, potwierdzając toksyczność wielu stosowanych jako utwardzacze amin, choć stwierdzono, że aminy takie jak trietylenotetraamina czy tetraetylenopentaamina wykazują działanie uczulające w niewielkiej liczbie przypadków. Grupa badaczy norweskich [161] prowadziła kilkuletnie badania malarzy pracujących w przemyśle naftowym, którzy mieli kontakt z farbami epoksydowymi. Również w tym przypadku ujawnione zostały reakcje alergiczne na utwardzacze aminowe, mianowicie *meta*-ksylenodiaminę, 2,2,4-trimetyloheksametylenodiaminę oraz 2,4,6-tris(dimetyloaminometylo)fenol. Uczulające działanie izoforonodiaminy opisali Dahlquist i Frrgert [162], zaś etylenodiaminy oraz trietylenotetraaminy Rudzki [163]. Bachanek i współpracownicy [164] opisali przypadek utraty zębów wśród pracowników zakładów lotniczych, mających kontakt z żywicami epoksydowymi, ich rozpuszczalnikami i utwardzaczami. Pracownicy ci cierpieli na zły stan uzębienia, charakteryzujący się znaczną utratą zębów, sięgającą 74%.

1.3. BARWNIKI ANTRACHINONOWE

Cykliczne nienasycone diketony tworzą grupę związków nazywanych chinonami. Są to związki zawierające dwie grupy ketonowe przy sześciocznym pierścieniu zawierającym dwa wiązania podwójne (ryc. 12). Chinony powstają z reaktywnych związków aromatycznych zawierających grupy elektrodonorowe, takich jak fenole, poprzez dearomatyzację połączoną z utlenianiem. Chinony pełnią ważną rolę w biochemii, stanowiąc części wielu biologicznie istotnych cząsteczek. Wykorzystywane są w medycynie, a także w chemii jako czynniki utleniające. Jako barwniki stosuje się jednak przeważnie pochodne benzochinonu – antrachinony.



1,2-benzochinon

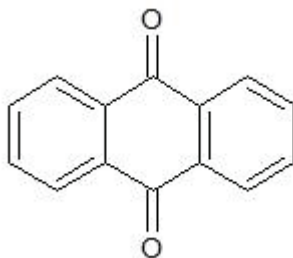
1,4-benzochinon

1,4-naftochinon

Ryc. 1.12. Wzory strukturalne przykładowych chinonów.

1.3.1. Charakterystyka barwników antrachinonowych

Grupa związków zwanych antrachinonami wzięła swoją nazwę od antrachinonu (9,10-antrachinon, 9,10-dioksoantracen). Związek ten posiada układ trzech sprzężonych pierścieni, z których dwa skrajne są aromatyczne, a pierścień środkowy zawiera dwie grupy ketonowe (ryc. 13).

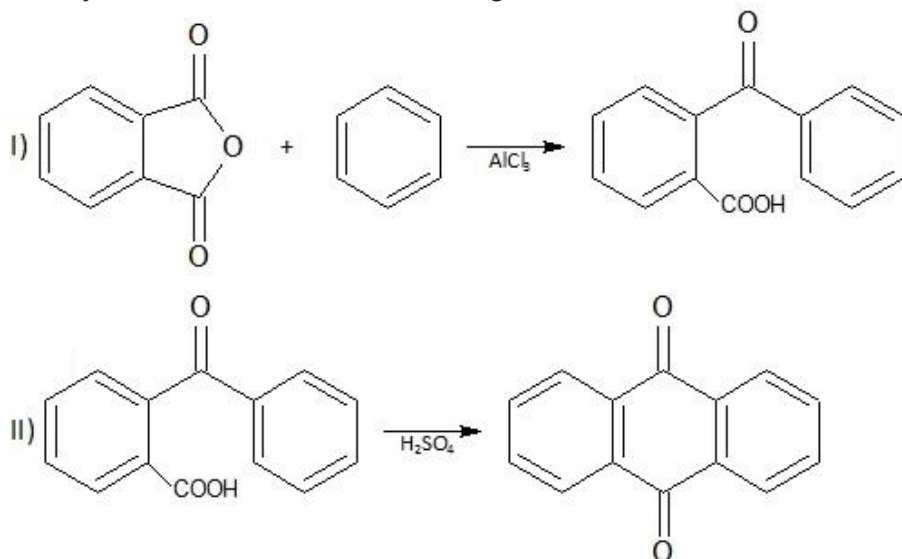


Ryc. 1.13. Wzór strukturalny 9,10-antrachinonu.

Antrachinon jest żółtą krystaliczną substancją o temperaturze topnienia wynoszącej 286°C i temperaturze wrzenia wynoszącej 377°C. Jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Antrachinon zsyntezowano już w pierwszej połowie XIX wieku, a reakcje chemiczne, jakim ulega ten związek również były badane od dawna [165]. Obecność pierścieni aromatycznych powoduje, że ulega on reakcjom typowym dla związków aromatycznych, jak np. nitrowanie i sulfonowanie. Ze względu na istotne znaczenie pochodnych antrachinonu ważnymi reakcjami są hydroksylacja i wprowadzanie halogenów. Antrachinon jest odporny na działanie czynników utleniających, aczkolwiek utlenianiu mogą ulegać łańcuchy boczne jego pochodnych. Redukcja antrachinonu prowadzi do wytworzenia dihydroksyantracenu.

Istnieją dwie powszechnie stosowane metody syntezy antrachinonów [166]. Utlenianie antracenu pozwala na uzyskanie antrachinonu z dużą wydajnością. Najczęściej stosowanymi czynnikami utleniającymi są dichromian sodu, kwas chromowy oraz kwas azotowy. Metoda ta nadaje się dobrze do syntezy 9,10-antrachinonu, ale słabiej do syntezy jego pochodnych, ze względu na to, że istnieje niewiele dostępnych antracenu z odpowiednimi grupami funkcyjnymi. Dodatkowo grupy te mogłyby być podatne na działanie czynników utleniających. Drugi sposób syntezy opiera się na reakcji Friedla-Craftsa i wykorzystywany jest w niej benzen oraz bezwodnik ftalowy. W obecności chlorku glinu jako katalizatora związki te tworzą produkt przejściowy w postaci kwasu. Na skutek ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym następuje cyklizacja produktu przejściowego i wytworzenie antrachinonu. Ten sposób syntezy umożliwia powstawanie pochodnej 9,10-

antrachinonu, gdyż możliwe jest stosowanie jako substratów podstawionych pochodnych benzenu i bezwodnika ftalowego.



Ryc. 1.14. Synteza antrachinonów poprzez reakcję Friedla-Craftsa.

Antrachinony wykorzystywane są w dużym stopniu jako barwniki, przy czym wiele z nich jest pozyskiwanych z roślin, bakterii czy grzybów [167]. Wśród pochodnych antrachinonu ważną rolę odgrywają pochodne dihydroksylowe. 1,4-dihydroksy-9,10-antrachinon (chinizaryna) oraz jego pochodne są barwnikami nadającymi materiałom zabarwienie pomarańczowe [168], a w kompleksach z metalami są używane jako pigmenty [169]. 1,3-dihydroksy-9,10-antrachinon (purpuroksantyna) jest innym izomerem dihydroksyantrachinonu stosowanym jako barwnik [170]. Kwas karminowy (7- α -D-glukopiranozylo-9,10-dihydro-3,5,6,8-tetrahydroksy-1-metylo-9,10-dioksoantraceno karboksylowy) jest barwnikiem pozyskiwanym z owadów, stosowanym jako środek do barwienia produktów spożywczych [171]. Kwas antrachinono-2-sulfonowy (Acid Blue 25) jest używany nie tylko do barwienia wełny, jedwabiu, tkanin syntetycznych czy papieru, ale także w badaniach procesów adsorpcji [172]. Barwniki antrachinonowe mogą być również używane jako fotouczulacze w ogniach słonecznych [173]. Wśród wielu popularnych barwników antrachinonowych znajdują się związki noszące takie oznaczenia jak Disperse Red 9, Disperse Red 11, Solvent Violet 13, Disperse Blue 1. Antrachinony znajdują również szerokie zastosowanie w medycynie. Wykorzystuje się ich właściwości przeciwnowotworowe [174-176], stosuje jako środki przeczyszczające [177], antymalaryczne [178] oraz jako środki przeciw drobnoustrojom [179]. Antrachinony stosowane mogą być również jako wskaźniki dla oznaczania metali [180].

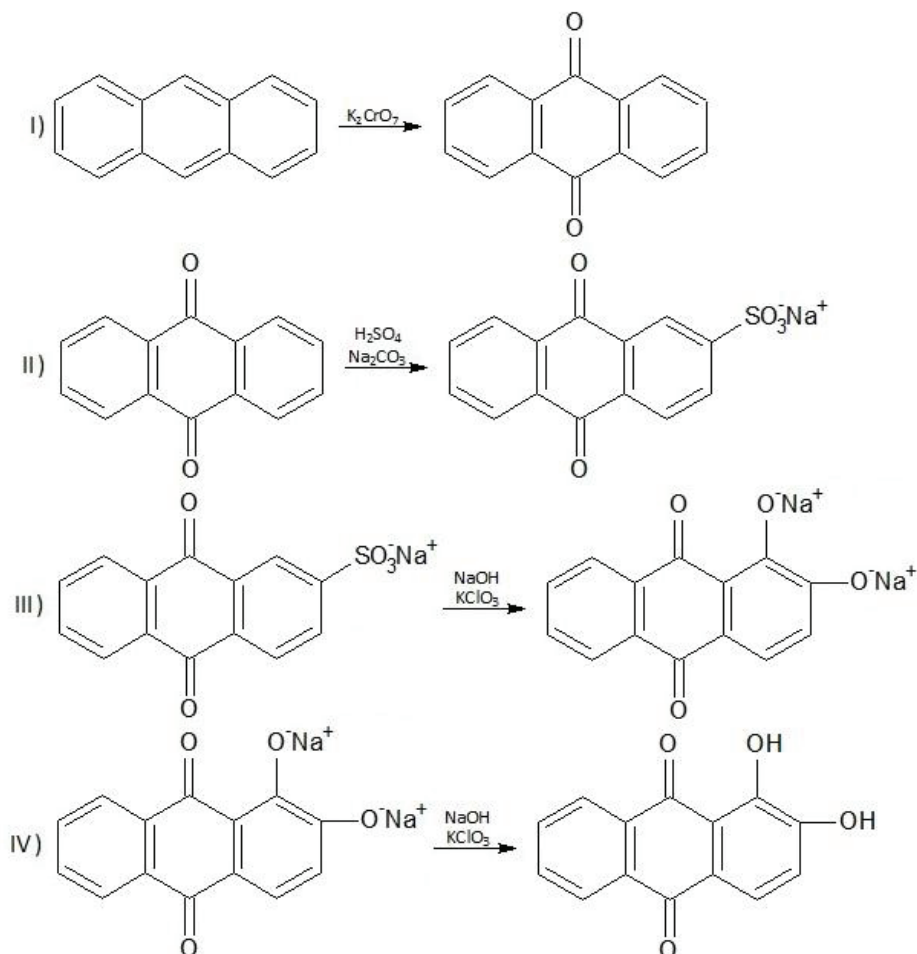
1.3.2. Właściwości i zastosowanie alizaryny

Jedną z najszerzej stosowanych pochodnych antrachinonowych jest alizaryna, związek o nazwie systematycznej 1,2-dihydroksy-9,10-antrachinon. Naturalnym źródłem alizaryny są rośliny z gatunku marzanowatych, np. *Rubia tinctorum* (marzanna barwierska) [181]. Alizaryna była pierwszym zsyntezowanym w laboratorium barwnikiem naturalnym. Jako związek wyjściowy syntezy stosuje się antracen, który jest utleniany dichromianem potasu. Powstały antrachinon jest sulfonowany dymiącym kwasem siarkowym w wysokiej temperaturze i traktowany węglanem sodu, w wyniku czego tworzy się sól sodowa kwasu antrachinono-2-sulfonowego. Działanie wodorotlenkiem sodu i chloranem potasu oraz następujące później zakwaszenie prowadzi do uzyskania 1,2-dihydroksy-9,10-antrachinonu [182].

Początkowo alizaryna wykorzystywana była jako barwnik do barwienia tkanin, ale wraz z odkrywaniem kolejnych właściwości tego związku obszary jego zastosowania ulegały rozszerzeniu. Alizaryna wykazuje działanie antygenotoksyczne [183], czyli zapobiega reakcji rakotwórczych związków chemicznych z DNA. Jest także częścią składową cząsteczki adriamycyny, leku stosowanego w chemioterapii [184]. Właściwości barwiące alizaryny są wykorzystywane do dzisiaj, nie tylko w przemyśle barwników, ale także w restauracji dzieł sztuki [185], wykrywaniu metali [186] i przekształcaniu energii słonecznej [187]. Zdolności kompleksujące alizaryny znajdują zastosowanie w licznych technikach analitycznych, w tym analizie albumin w serum [188], wykrywaniu kationów metali [189] i pomiarach twardości wody [190].

Znaczenie antrachinonów, jako grupy związków i alizaryny, jako przedstawiciela tej grupy związków jest potwierdzone dużą liczbą publikacji naukowych na ich temat oraz licznymi badaniami, które były prowadzone w przeszłości i są prowadzone obecnie. Szczególnie interesującą dziedziną badań jest wyznaczenie widma absorpcyjnego alizaryny i jej tautomerów w różnych warunkach. Ferreiro i Rodriguez-Otero badali wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu za pomocą metody Hartree-Focka i ustalili możliwe formy tautomeryczne różnych dihydroksyantrachinonów [191]. Późniejsze badania takich autorów jak Das [192], Fain [193] i Dunacan [194] były ważnym krokiem w procesie ustalenia widma absorpcyjnego alizaryny w jej formie neutralnej i anionowej. Teoria funkcjonałów gęstości zależnych od czasu była używana w celu przewidywania widm dihydroksyantrachinonów [195] i oceny wpływu tautomeryczności na widma absorpcyjne dihydroksyantrachinonów w formie neutralnej i anionowej [196]. Badano także solwatochromizm alizaryny [197]. Przyjmuje się obecnie, że alizaryna występuje w trzech formach: sprotonowanej i dwóch formach anionowych, odpowiadających mono- oraz dianionowi [198]. W roztworach kwaśnych alizaryna wykazuje maksimum absorbancji przy $\lambda = 430$ nm [199], a przy wzniesieniu pH maksimum przesuwają się w kierunku większych długości

fali, co charakteryzuje formy anionowe. Pasmo o maksimum absorbancji około $\lambda = 530$ nm charakteryzuje formę monoanionową, a forma dianionowa reprezentowana jest przez dwa pasma w zakresie 570 nm – 620 nm [196]. Kompleksowanie różnych metali przez alizarynę również było intensywnie badane, zarówno eksperymentalnie jak również poprzez obliczenia kwantowo mechaniczne. Wśród badanych jonów metali znalazły się: Al(III) [199], Mg(II), Cu(II), Ca(II), Cu(II), Fe(III) [200] oraz metale ziem rzadkich [201].



Ryc. 1.15. Otrzymywanie alizaryny (1,2-dihydroksy-9,10-antrachinonu).

1.4. KOLOR JAKO PARAMETR TECHNOLOGICZNY

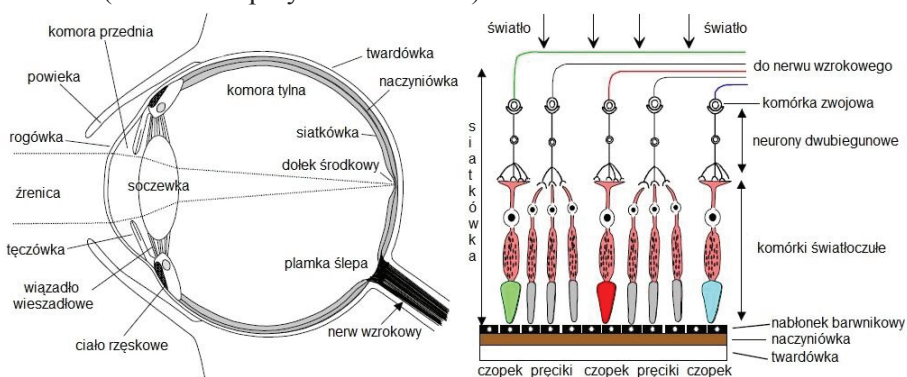
Określanie koloru licznych komercyjnych i przemysłowych wyrobów jest jednym z kluczowych elementów ich analizy. Wymaga on zarówno standaryzacji jak i powtarzalności. Wyroby są barwione z wielu różnych powodów, ale najczęściej związane jest to z chęcią poprawienia ich wyglądu

a tym samym atrakcyjności na rynku. Kolor uzyskuje się zasadniczo poprzez wprowadzenie do materiału związków chemicznych określanych jako barwniki i pigmenty, które często określa się wspólnym mianem kolorantów [166]. Barwniki i pigmenty mogą wykazywać bardzo duże podobieństwo chemiczne, a także obie te grupy są na ogół dostarczane w formie proszków. Różnica między nimi leży w sposobie ich użycia. Barwniki są rozpuszczalne w medium do którego mają zostać wprowadzone, a medium takim bardzo często jest woda. Istnieją jednak barwniki, których rozpuszczalność jest ograniczona oraz takie, które muszą być modyfikowane chemicznie by taką rozpuszczalność uzyskać. Pigmenty z kolei, nie wykazują rozpuszczalności w medium, w którym są stosowane, ale występują w postaci zdyspergowanych cząstek. Niezależnie od rodzaju substancji barwiącej i sposobu barwienia określenie otrzymanego koloru jest niezwykle istotne.

Odbiór barwy jest złożoną aktywnością obejmującą zarówno elementy fizyczne, jak i fizjologiczne oraz psychologiczne [202,203]. Wrażenie koloru wynika z interpretowania przez mózg sygnałów, które docierają do niego poprzez nerw wzrokowy w odpowiedzi na stymulację światłem [204]. Światło widzialne odnosi się do zakresu promieniowania elektromagnetycznego w wąskim przedziale długości fal 400 – 780 nm [205], chociaż ze względu na mniejszą czułość oka na promieniowanie o granicznych długościach fali, zakres ten jest w praktyce nieco węższy. Białe światło zawiera nominalnie pełen zakres promieniowania widzialnego, ale w zależności od źródła światła, różne mogą być intensywności jego składowych. Zakres widzialny promieniowania elektromagnetycznego obejmuje przedziały długości fali światła, które odbierane są przez oko i mózg jako poszczególne kolory. Proces mieszania się kolorów, czyli powstawania „nowego” koloru z dwóch lub więcej kolorów wyjściowych odbywać się może w sposób addytywny lub subtraktywny [206]. Addytywne mieszanie kolorów zachodzi przez sumowanie wiązek promieniowania widzialnego o różnej długości fali, np. przy oświetlaniu powierzchni przez źródła światła różniące się długością fali. Subtraktywne mieszanie kolorów ma miejsce wówczas, gdy obserwowany kolor jest rezultatem odbicia wiązek światła od przedmiotu lub ich przechodzenia przez przedmiot.

Odbiór koloru przez mózg wynika ze specyficznej budowy oka [204]. Jest ono zamknięte w tzw. twardówce, zwanej potocznie białkiem oka. Światłoczuły element budowy oka, czyli siatkówka, zlokalizowany jest w jego tylnej części. Światło wpada do oka poprzez rogówkę, przezroczystą część twardówki, następnie przechodzi przez elastyczną soczewkę, której kształt kontrolowany jest przez skurcz mięśni i tworzy odwrócony obraz na siatkówce. Mechanizm kontrolowania natężenia światła obejmuje tęczęwkę, która dzięki skurczom kontrolujących ją mięśni tworzy otwór zwany źrenicą, który w zależności od natężenia światła zwęża się lub rozszerza (ryc. 1.16). Siatkówka zawdzięcza swoją światłoczułość obecności komórek zwanych pręcikami i czopkami. Przy niewielkim natężeniu światła aktywne są tylko pręciki, a gdy natężenie to

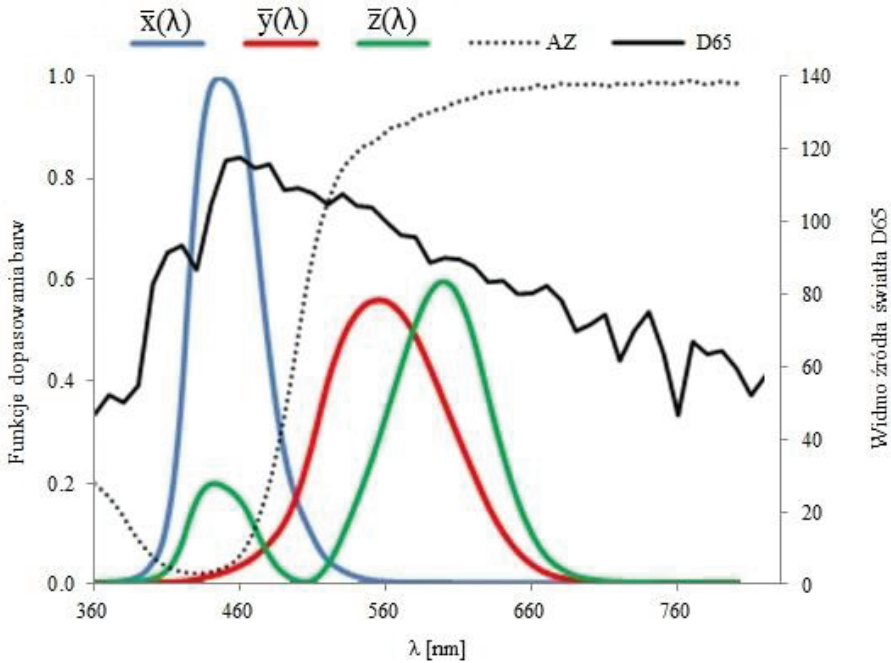
zwiększa się, aktywne stają się czopki. W oku znajduje się tylko jeden rodzaj pręcików, które odpowiedzialne są za monochromatyczne postrzeganie rzeczywistości. Czułość pręcików na światło wynika z obecności barwnika rodopsyny, który jest odbarwiany przez światło. Przy dużym jego natężeniu odbarwienie jest tak intensywne, że pręciki stają się słabo wrażliwe na światło. Czułość czopków na światło wynika natomiast z obecności jodopsyny, która istnieje nawet przy dużym natężeniu światła, co umożliwia działanie czopków przy silnym oświetleniu. Widzenie barwne możliwe jest, ponieważ istnieją trzy typy czopków, które dzięki obecności różnych rodzajów białek, tzw. opsyn, są wrażliwe na różne zakresy światła widzialnego. Czopki krótkie są najbardziej wrażliwe na światło niebieskie (maksimum przy 420 – 440 nm), czopki średnie na światło zielone (maksimum przy 530 – 540 nm), a czopki długie na światło czerwone (maksimum przy 560 – 580 nm).



Ryc. 1.16. Budowa gałki ocznej oraz przekrój siatkówki ludzkiego oka.

Odbiór koloru możliwy jest dzięki stymulacji i związanej z nią odpowiedzi trzech rodzajów komórek światłoczułych. To założenie doprowadziło do sformułowania tzw. przestrzeni barw CIE XYZ przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową (Comission Internationale de l'Eclairage) w roku 1931 [207]. Dzięki przestrzeni barw możliwe jest opisanie koloru nie tylko poprzez jego widmo, ale także poprzez modele matematyczne związane z odbiorem koloru przez ludzkie oko, wynikającym z obecności trzech rodzajów czopków. Rozmieszczenie czopków w siatkówce nie jest jednorodne i tym samym odbierany kolor zależy może od kąta obserwacji. Ponieważ najwięcej czopków zawiera tzw. dołek środkowy, który tworzy 2° łuk, w przestrzeni barw CIE zdefiniowano standardowego obserwatora o polu widzenia 2° . Przestrzeń barw CIE opiera się na współrzędnych X, Y, Z, które odpowiadają procentowemu udziałowi barw podstawowych R, G, B (czerwonej, zielonej, niebieskiej). Współrzędne te zdefiniowane są tak, że: wartości X, Y, Z rzeczywistych kolorów są dodatnie; wartości Y są proporcjonalne do luminancji; wartości X, Y, Z widzialnych kolorów mają możliwie najszersze zakresy; równe ilości X, Y

i Z dają światło białe. Wartości X, Y, Z związane są z wartościami R, G, B poprzez proste równania, w których występują tzw. funkcje dopasowania barwy $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. Funkcje te przedstawiono na ryc. 1.17 wraz z widmem absorpcyjnym źródła światła D65, tzw. standardowym iluminantem, czyli teoretycznym źródłem światła o określonej charakterystyce.



Ryc. 1.17. Widmo absorpcyjne źródła światła D65 nałożona na trzy funkcje dopasowania barw zgodnie z modelem CIE 1931; za pomocą kropkowanej linii przedstawiono transmitancję roztworu alizaryny w metanolu.

Proces obliczania współrzędnych X, Y, Z wymaga także znajomości mocy widmowej źródła światła $P(\lambda)$ oraz transmitancji lub współczynnika odbicia $T(\lambda)$ medium, zgodne z równaniami:

$$X(\lambda) = k \sum_{\lambda=360}^{830} P(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda), \quad (1)$$

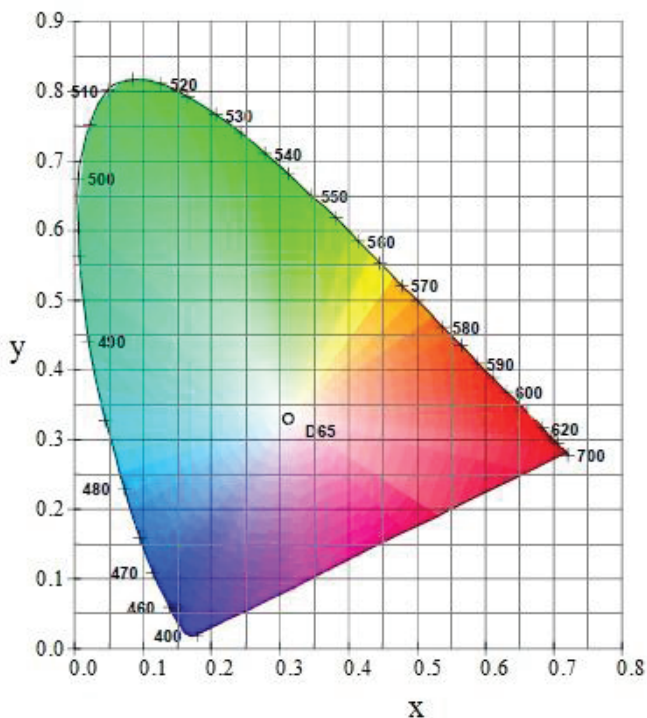
$$Y(\lambda) = k \sum_{\lambda=360}^{830} P(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda), \quad (2)$$

$$Z(\lambda) = k \sum_{\lambda=360}^{830} P(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda), \quad (3)$$

Zastosowanie tzw. współrzędnych trójchromatycznych x, y, z umożliwia przedstawienie kolorów w formie wykresów chromatyczności. Współrzędne trójchromatyczne związane są ze współrzędnymi X, Y, Z poprzez zależności:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}, \quad (4)$$

Do opisu chromatyczności koloru niezbędne są tylko dwie współrzędne, ponieważ trzecią można obliczyć z zależności: $x + y + z = 1$. Wykres powstały na skutek przedstawienia jednej współrzędnej trójchromatycznej w funkcji drugiej umożliwia prostą prezentację odcienia i nasycenia koloru, jak pokazano na ryc. 1.18.



Ryc. 1.18. Wykres chromatyczności w przestrzeni barw CIE.

Linia oznaczająca wartości współrzędnych x oraz y światła monochromatycznego o danej długości fali to tzw. locus widma. Wraz z linią łączącą końce odpowiadające skrajnym długościom fali tworzy zamknięty obszar, w którym znajdują się wszystkie rzeczywiste kolory.

Teoria funkcjonału gęstości zależnego od czasu (TD-DFT) jest powszechnie stosowana do przewidywania widm [208]. Związane jest to z jej względnie niewielkim kosztem obliczeniowym w porównaniu z tradycyjnymi metodami. Efektywność metody TD-DFT i jej dobra zgodność z wynikami eksperymentalnymi jest wykorzystywana w opisie wzbudzeń elektronowych, właściwości odpowiedzi oraz transportu w cząsteczkach i poza nimi [209]. Wadą tej metody jest fakt, że pomimo relatywnie małego kosztu obliczeniowego, jest ona nieodpowiednia dla dużych cząsteczek czy układów, chociaż jest przydatna do opisu cząsteczek posiadających do 100 atomów [210]. Ze względu na istnienie licznych funkcjonałów gęstości stworzonych przez wielu autorów, wybór funkcjonału ma istotny wpływ na uzyskane wyniki.

Jednym z najczęściej stosowanych przybliżeń jest przybliżenie lokalnej gęstości (LDA – ang. *local density approximation*) [211]. Przyjmuje się w nim, że energia korelacji-wymiany w układzie niejednorodnym jest lokalnie równa energii korelacji-wymiany układu jednorodnego. Przykładem takiego przybliżenia jest podejście Perdew i Wanga [212]. Przybliżenie to ma tendencję do niedoszacowania wartości energii wzbudzenia dla większości cząsteczek organicznych. Przybliżenie uogólnionego gradientu (GGA – ang. *generalized gradient approximation*) [213] zakłada zależność lokalnej energii korelacji-wymiany od gęstości i jej gradientu. Przykładami takich funkcjonałów są B98 [214] oraz M06 [215]. Razem z funkcjonałami hybrydowymi takimi jak B3LYP [216] są one powszechnie stosowane w celach przewidywania widma, przy czym funkcjonały hybrydowe zapewniają największą dokładność. Wadą metody TD-DFT jest fakt, że nie nadaje się ona do stosowania w przypadkach, gdy istotną rolę odgrywają sprzężenia wibronowe [217].

Ze względu na silną zależność obliczonego koloru w zależności od zastosowanego protokołu obliczeniowego przewidywanie koloru w dalszym ciągu jest dużym wyzwaniem dla chemii teoretycznej.

2. CEL PRACY

Wśród substancji stosowanych jako czynniki utwardzające istotne miejsce zajmują aminy. Co prawda odznaczają się one wysoką efektywnością utwardzania, ale bardzo istotną wadą jest ich wysoka toksyczność. Problem szkodliwości utwardzaczy aminowych został opisany w literaturze, jednakże badania nad ilościową charakterystyką ich uwalniania z utwardzonych polimerów epoksydowych nie były prowadzone.

Pierwszym celem niniejszej pracy był dobór chromoforu, który byłby najbardziej odpowiedni do oznaczania uwalnianych utwardzaczy aminowych metodami spektrofotometrycznymi.

Drugim celem było scharakteryzowanie właściwości wybranego chromoforu, w tym obliczenie jego koloru i zbadanie możliwości przewidywania koloru za pomocą nowo opracowanej metodyki.

Celem trzecim, zasadniczym z punktu widzenia praktycznego, było określenie ilości utwardzaczy aminowych uwalnianych z różnych polimerów epoksydowych i zidentyfikowanie czynników mających wpływ na ich uwalnianie.

W szczególności postawiono następujące cele operacyjne:

- przeprowadzenie analizy szeregu barwników i scharakteryzowanie ich przydatności do spektrofotometrycznego oznaczania utwardzaczy aminowych;
- zidentyfikowanie dominującej formy tautomerycznej chromoforu alizarynowego, odpowiedzialnej za kolor barwnika;
- wykorzystanie metod kwantowo-mechanicznych do obliczania koloru jako parametru technologicznego barwnika;
- określenie czynników wpływających na przewidywanie koloru barwników;
- opisanie koloru alizaryny w środowisku alkalicznym;
- opracowanie metodyki umożliwiającej skuteczne badanie uwalniania utwardzaczy aminowych metodami spektrofotometrycznymi;
- oznaczenie ilości utwardzaczy aminowych uwalnianych z powszechnie stosowanych żywic epoksydowych;
- zidentyfikowanie czynników wpływających na proces uwalniania utwardzaczy aminowych z żywic epoksydowych;
- oznaczenie ilości utwardzaczy aminowych uwalnianych z nowosyntezowanych żywic poli(glicydylosiloksanowych);
- wykorzystania opracowanej metodyki do optymalizacji procesu utwardzania żywic krzemorganicznych.

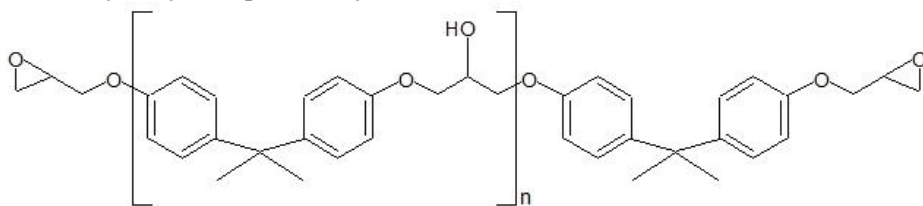
3. METODYKA BADAWCZA

3.1. MATERIAŁY UŻYTE DO BADAŃ

3.1.1. Żywice epoksydowe

W badaniach zastosowano epidianowe żywice epoksydowe oraz krzemooorganiczne żywice epoksydowe.

Cztery rodzaje żywic epidianowych zostały dostarczone przez Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna S.A. Wszystkie z nich są powszechnie stosowanymi żywicami epoksydowymi. Żywica Epidian 5 jest używana do produkcji farb i lakierów chemoodpornych, spoiw, syciw, zalew, kompozycji posadzkowych, impregnatów, klejów utwardzanych „na zimno” do metalu, szkła ceramiki i większości tworzyw sztucznych. Żywica Epidian 52 jest wykorzystywana jako klej, spoiwo przy wykonaniu laminatów z włóknem szklanym i węglowym, w elektronice jako masa zalewowa po dodaniu wypełniaczy takich jak mączka kwarcowa, mączka porcelanowa, mączka steatytowa. Żywicę Epidian 53 stosuje się do klejenia „na zimno” metali, szkła, ceramiki, a także do zalewania kondensatorów, oporników, złącz końcówek kablowych, oraz całych podzespołów w elektronice, tele- i radiotechnice ze względu na doskonałe właściwości elektroizolacyjne. Żywica Epidian 57 jest używana do klejenia „na zimno” metali, szkła, ceramiki, termoutwardzalnych tworzyw sztucznych, skóry i gumy, wytwarzania laminatów z włóknem szklanym oraz odlewania modeli. Wzór ogólny epidianowych żywic epoksydowych przedstawia ryc. 3.1. zaś w tabeli 3.1. zestawiono właściwości stosowanych żywic epidianowych.

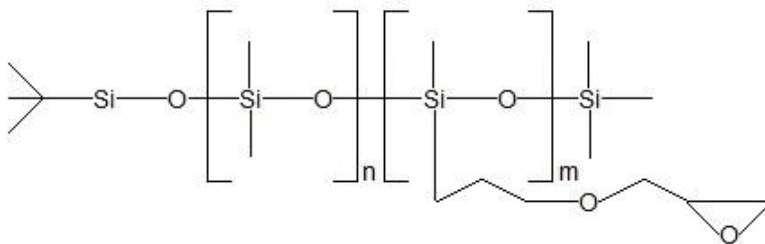


Ryc. 3.1. Wzór ogólny epidianowych żywic epoksydowych.

Tabela 3.1. Właściwości stosowanych epidianowych żywic epoksydowych.

Żywica epoksydowa	Średnia lepkość w 25°C [m·Pas]	Gęstość w 20°C [g/cm ³]	Liczba epoksydowa [% mas.]
Epidian 5	25000	1,17	21,50
Epidian 52	600	1,12	22,79
Epidian 53	1200	1,13	17,63
Epidian 57	16000	1,16	17,20

Żywice krzemooorganiczne (glicydylosiloksanowe) zostały zsyntezowane w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji Uniwersytetu im. A. Mickiewicza. Żywice te wywodzą się od siloksanów, do których zostały wprowadzone grupy epoksydowe. Siloksany z grupami epoksydowymi posiadają zalety zarówno żywic silikonowych jak i żywic epoksydowych, do których należą m.in. termiczna stabilność i ognioodporność. Ponadto wprowadzenie łańcuchów silikonowych do polimeru epoksydowego poprawia jego sprężystość i kruchość. Reaktywność pierścienia oksiranowego umożliwia liczne modyfikacje żywic krzemooorganicznych zarówno przy użyciu modyfikatorów organicznych jak i nieorganicznych. Wzór ogólny żywic poli(glicydylosiloksanowych) przedstawia ryc. 3.2., zaś w tabeli 3.2. zestawiono właściwości trzech stosowanych typów takich żywic.



Ryc. 3.2. Wzór ogólny żywic poli(glicydylosiloksanowych).

Tabela 3.2. Właściwości stosowanych żywic poli(glicydylosiloksanowych). W nawiasie podano stopień krystaliczności każdej z żywic.

Żywica poli (glicydylosiloksanowa)	Indeks n we wzorze	Indeks m we wzorze	Liczba epoksydowa [% mas.]	Liczba krzemowa [% mas.]
Typ A (29%)	82	18	8,27	3,28
Typ B (22%)	50	25	13,10	3,81
Typ C (31%)	70	30	12,22	3,70

3.1.2. Utwardzacze

W pracy zastosowano dziesięć różnych utwardzaczy aminowych dostarczonych przez Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyno S.A. Najszerszej stosowanym utwardzaczem był utwardzacz Z1 – trietylenotetraamina (TETA). Pozostałe utwardzacze występujące pod oznaczeniami handlowymi to: TFF, ET, PAC, PF, IDA, KT, Saturamid 10/50, PAT 125 oraz PAT 140. W tabeli 3.3. zestawiono właściwości stosowanych utwardzaczy aminowych.

Tabela 3.3. Właściwości stosowanych utwardzaczy aminowych.

Utwardzacz	lepkość w 25°C (średnia) [m·Pas]	Liczba aminowa (średnia) [mg KOH/g]
Z1	25	600
TFF	6120	600
ET	250	800
PAC	15600	290
PF	14450	375
IDA	200	385
KT	89	275
SAT 10/50	445	90
PAT 125	45230	215
PAT 140	13140	290

3.1.3. Rozpuszczalniki

Stosowane w badaniach rozpuszczalniki to powszechnie używane symulanty żywności. Symulanty żywności stosowane są ze względu na szeroką gamę produktów żywnościowych, które wchodzi w kontakt z materiałami polimerowymi stanowiącymi na przykład opakowanie produktu. Tym samym konieczne staje się uproszczenie procedury analitycznej i ograniczenie liczby testów, co umożliwiają symulanty żywności, które zastępują rzeczywiste produkty żywnościowe. W tabeli 3.4. zestawiono grupy symulantów żywności wraz z ich przykładami stosowanymi w niniejszej pracy. Wszystkie rozpuszczalniki o analitycznej czystości zostały zakupione od Sigma-Aldrich.

Tabela 3.4. Właściwości stosowanych utwardzaczy aminowych.

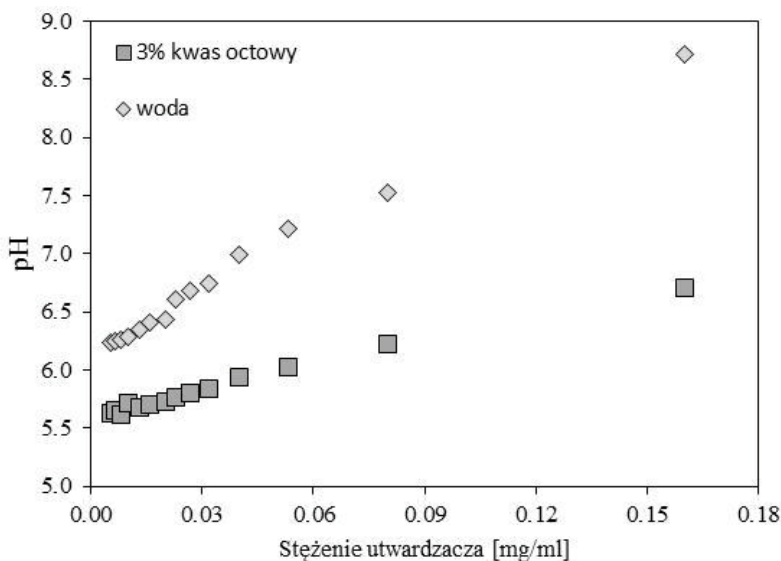
Typ produktów żywnościowych	Klasyfikacja symulantów według UE	Stosowany rozpuszczalnik
Wodne	Symulant A	Woda
Kwasowe	Symulant B	3% kwas octowy
Alkoholowe	Symulant C	10% roztwór etanolu
Tłuszczowe	Symulant D	95% roztwór etanolu

3.2. KRZYWE KALIBRACYJNE

3.2.1. Przygotowanie krzywych kalibracyjnych

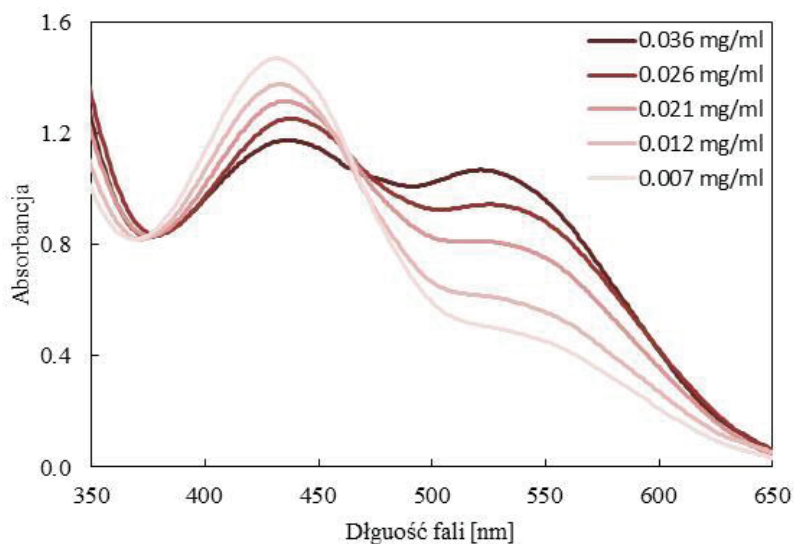
W celu sporządzenia krzywych kalibracyjnych użyto roztwory alizaryny oraz roztwory badanych utwardzaczy aminowych w różnych rozpuszczalnikach. Roztwory alizaryny w 95% etanolu, 10% etanolu oraz 3% kwasie octowym miały stężenie $0,4685 \text{ mmol/dm}^3$. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność alizaryny w wodzie zastosowano jej roztwór metanolowy, co po dodaniu do niego wodnego roztworu utwardzacza skutkowało powstaniem układu wodno – metanolowego. Roztwory wzorcowe utwardzaczy sporządzono we wszystkich trzech rozpuszczalnikach, przy czym w zależności od rodzaju utwardzacza ich stężenia wynosiły od $0,122 \text{ mg/cm}^3$ do $0,193 \text{ mg/cm}^3$. Następnie sporządzono serie roztworów rozcieńczonych, poprzez dodawanie różnych ilości rozpuszczalnika do określonej objętości roztworu wyjściowego, tak aby stężenia otrzymanych roztworów wynosiły od około $0,005 \text{ mg/cm}^3$ aż do maksymalnego stężenia roztworu wzorcowego. Próbkę kalibracyjne zostały

przygotowane poprzez dodanie $1,5 \text{ cm}^3$ odpowiedniego rozcieńczonego roztworu aminy do $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu alizaryny bezpośrednio w kuwecie spektrofotometrycznej, po czym mierzono ich absorbancję. Procedurę taką stosowano dla roztworów 95% etanolu, 10% etanolu oraz wody, podczas gdy procedura stosowana dla 3% kwasu octowego była nieco inna. Roztwór alizaryny w 3% kwasie octowym alkalizowano najpierw do $\text{pH} = 12$, po czym dodawano roztwór utwardzacza w 3% kwasie octowym w sposób opisany powyżej. Na ryc. 3.3. przedstawiono zmiany pH roztworu utwardzacza aminowego w wodzie i 3% kwasie octowym w zależności od stężenia utwardzacza.

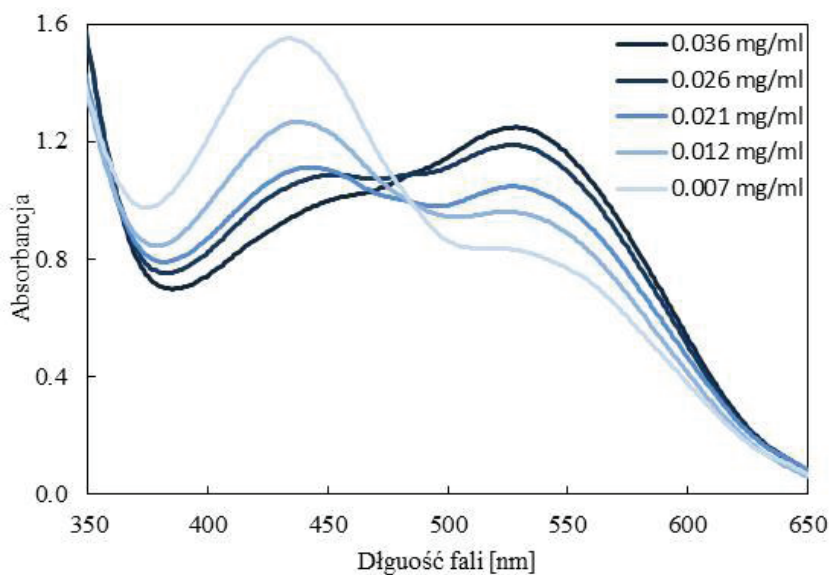


Ryc. 3.3. Zmiany pH roztworów utwardzacza aminowego w funkcji jego stężenia.

Wraz ze zwiększaniem stężenia utwardzacza następował wzrost pH roztworu. W przypadku alizaryny wzrost pH roztworu powoduje jej przechodzenie od formy sprotonowanej do formy anionowej i tym samym wzrost intensywności pasma absorpcji promieniowania przy $\lambda = 527 \text{ nm}$ oraz spadek intensywności takiego pasma przy $\lambda = 430 \text{ nm}$. Na ryc. 3.4. i 3.5. przedstawiono widma absorpcyjne alizaryny, odpowiednio w 95% roztworze etanolu i roztworze wodno – metanолоwym, w funkcji rosnącego stężenia utwardzacza aminowego.



Ryc. 3.4. Widma absorpcyjne roztworów alizaryny w 95% etanolu o różnych stężeniach utwardzacza aminowego.



Ryc. 3.5. Widma absorpcyjne wodno – metanолоwych roztworów alizaryny o różnych stężeniach utwardzacza aminowego.

Widma absorpcyjne zostały zarejestrowane przy użyciu jednowiązkowego spektrofotometru Spectroquant Pharo 300 firmy Merck, o rozdzielczości 1 nm.

3.2.2. Walidacja krzywych kalibracyjnych

Analiza statystyczna została przeprowadzona zgodnie ze standardami walidacyjnymi stosowanymi w metrologii chemicznej [218,219] z wykorzystaniem metody regresji liniowej, która ma szerokie zastosowanie w badaniach chemometrycznych, umożliwiając nie tylko korelację cech bezpośrednio mierzalnych z oczekiwanymi, ale również w budowę modelu wiążącego cechy niekoniecznie bezpośrednio powiązane ze sobą. Na podstawie analizy regresji liniowej wyznaczono wartości parametrów odwzorowania liniowego wraz ze współczynnikiem determinacji. Wariancja współczynnika nachylenia prostej (oznaczonego jako B) została obliczona zgodnie ze wzorem (5):

$$\text{Var}(B) = \frac{B^2 \cdot \varphi^2}{R^2 \cdot f}, \quad (5)$$

w którym f oznacza liczbę stopni swobody (dla $\alpha = 0,05$ parametr f wynosi 3), a φ^2 to współczynnik indeterminacji obliczany zgodnie ze wzorem (6):

$$\varphi^2 = \frac{\sum_{i=1}^{ND} (Y_i - Y_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^{ND} (Y_i - \bar{Y}_i)^2} = 1 - R, \quad (6)$$

w którym Y_i oznacza wartości otrzymane eksperymentalnie, a $Y_{i,calc}$ to wartości wyznaczone z równań liniowych.

Wariancja wyrazu wolnego (oznaczonego jako C) jest związana z wariancją współczynnika nachylenia prostej poprzez prostą zależność (7):

$$\text{Var}(C) = \text{Var}(B) \cdot \bar{X}^2, \quad (7)$$

Odchylenie standardowe (SD) wyrazu wolnego obliczono jako pierwiastek kwadratowy z wariancji (8):

$$\text{SD}(C) = \sqrt{\text{Var}(C)}, \quad (8)$$

Ponadto wyznaczono granicę wykrywalności LOD, czyli najmniejszą ilość analitu jaka może być wykryta w próbce oraz granicę oznaczalności LOQ, czyli najmniejsze stężenie analitu jakie może być ilościowo oznaczone. Zastosowano w tym celu zależności (9) i (10):

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \cdot \text{SD}(C)}{B}, \quad (9)$$

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD}, \quad (10)$$

Wszystkie wyznaczone parametry krzywych, tj. współczynniki determinacji, odchylenia standardowe wyrazu wolnego oraz granice wykrywalności i oznaczalności posłużyły do oceny przydatności sporządzonych krzywych do celów analitycznych.

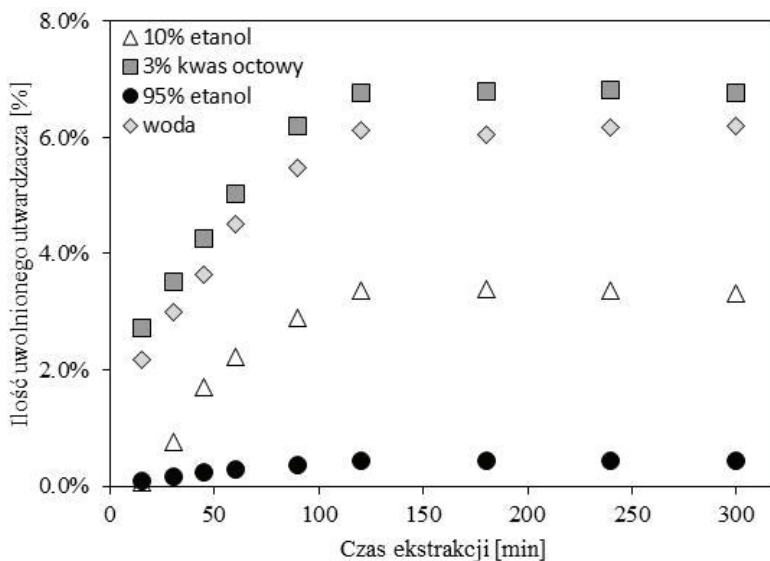
3.3. OZNACZANIE ILOŚCI UWALNIANEGO UTWARDZACZA

3.3.1. Przygotowane próbki

W celu oznaczenia ilości utwardzacza aminowego uwalnianego z utwardzanej epidianowej żywicy epoksydowej sporządzono serię próbek żywicy, która składała się z próbek zawierających utwardzacz aminowy w ilości 8, 10, 12, 14 i 16 nst (części utwardzacza na 100 części żywicy). Odważone na wadze analitycznej ilości żywicy epoksydowej i TETA zostały dokładnie wymieszane, po czym przy użyciu strzykawki uformowano z mieszaniny próbki w formie pastylek o wadze około 50 mg, które pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej w celu zakończenia procesu utwardzania. W przypadku żywic poli(glicydylosiloksanowych) przygotowanie próbek polegało na sporządzeniu powłok z tychże żywic. Również w tym przypadku intensywnie mieszano kompozycję żywicy i utwardzacza w ilości 8, 10, 12, 14 oraz 16 nst. Następnie wylano mieszaninę na płytki metalowe ze stali St3S o wymiarach $60 \times 90 \times 0,6$ mm oczyszczone mechanicznie za pomocą papieru ściernego, a następnie odtłuszczone w rozpuszczalniku organicznym. Tak przygotowane próbki zostały umieszczone w piecu w celu przeprowadzenia procesu utwardzania i uformowania powłoki. Stosowano przy tym różne temperatury i czasy utwardzania. Następnie stalowe płytki z uformowaną na nich powłoką przebywały w temperaturze pokojowej przez 24 godziny w celu ochłodzenia, po czym wycinano z nich próbki o masie około 50 mg, które poddawano ekstrakcji.

3.3.2. Ekstrakcja

Przygotowane w sposób opisany powyżej próbki były ważone i umieszczane w zamkniętych probówkach zawierających 3 cm^3 rozpuszczalnika celem przeprowadzenia procesu ekstrakcji. Aby wyznaczyć czas, który potrzebny jest na wyekstrahowanie całości niezwiązanego utwardzacza przeprowadzono wstępne próby, w których oznaczano ilość utwardzacza uwolnionego w różnych okresach czasu. Przedstawione na ryc. 3.6. wyniki pokazały, że czas potrzebny na zajście całkowitej ekstrakcji wynosił 3 godziny.



Ryc. 3.6. Ilości utwardzacza aminowego uwalnianego z próbki żywicy w różnych okresach czasu.

Po 3 godzinach ekstrakcji pobierano $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu ekstraktu i dodawano do kuwety zawierającej $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu alizaryny w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie rejestrowano widmo absorpcyjne tak powstałego roztworu, po czym obliczano ilość uwalnianego utwardzacza korzystając z krzywych kalibracyjnych.

3.4. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POWŁOK

Badania właściwości mechanicznych powłok prowadzono dla żywic poli(glicydylosiloksanowych) w celu określenia przydatności tych żywic jako materiałów powłokotwórczych oraz wyselekcjonowania najlepszej żywicy poli(glicydylosiloksanowej) celem użycia jej do optymalizacji procesu utwardzania. Zastosowano dwie powszechnie stosowane metody badania właściwości mechanicznych, mianowicie badanie twardości względnej metodą wahadła Persoza oraz badanie tłoczności metodą Erichsena. Badania prowadzono zgodnie z odpowiednimi normami.

3.4.1. Twardość względna

Twardość względną powłok wykonanych z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) mierzono zgodnie z normą EN ISO 1522:2001 za pomocą wahadła Persoza. Istota tej metody polega na ocenie twardości powłoki poprzez mierzenie czasu tłumienia drgającego wahadła, przy czym amplituda drgań wahadła zmniejsza się tym szybciej im bardziej miękka jest

powierzchnia na której jest ono oparte. Urządzenie do mierzenia twardości względnej składa się z wahadła w formie kwadratowej ramy ze wskaźnikiem, która opiera się poprzez dwa łożyska kulkowe na badanej powierzchni. Po wychyleniu wahadła z położenia zerowego rozpoczyna ono swoje drgania, których liczba jest zliczana przez znajdującą się w urządzeniu fotokomórkę. Twardość badanego materiału jest określana jako liczba drgań wahadła zachodzących w pewnym zdefiniowanym przedziale amplitudy.

3.4.2. Tłoczność

Tłoczność powłok wykonanych z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) mierzono zgodnie z normą EN ISO 1522:2000 przy pomocy aparatu Erichsena. Pomiar tłoczności tą metodą polega na powolnym wtłaczaniu kulisto zakończzonego stempla w próbkę dociśniętą do matrycy o odpowiedniej średnicy za pomocą dociskacza. Wtłaczanie przerywa się w chwili powstania pęknięcia w próbce. Miarą tłoczności jest głębokość wytworzonego wgłębienia mierzona w milimetrach, przy czym im głębsze jest to zagłębienie tym lepsza jest tłoczność próbki.

3.5. STATYSTYCZNA ANALIZA POPULACJI

W celu sprawdzenia czy różnica pomiędzy populacjami była statystycznie istotna stosowano test t Studenta. Hipoteza zerowa stwierdza, że różnica między wartościami średnimi populacji jest konsekwencją wyłącznie błędów przypadkowych. Hipoteza alternatywna stwierdza z kolei, że różnica ta jest istotna. Przy określonym poziomie istotności można hipotezę zerową odrzucić na rzecz hipotezy alternatywnej, gdy wynik testu przekracza odpowiednią wartość krytyczną. W badaniach stosowano rozkład dwustronny dla prób niezależnych, a po przeprowadzeniu analizy wariancji stosowano test t dla prób heteroskedastycznych.

3.6. UZASADNIENIE WYBORU CHROMOFORU

W przypadku zastosowania metod spektrofotometrycznych do oznaczania uwalnianych utwardzaczy aminowych istotny jest wybór właściwego chromoforu, który reagowałby na zmianę pH roztworu wywołaną obecnością amin. Chromofor taki musi zmieniać swoją barwę w odpowiednim zakresie pH, a także charakteryzować się dużą wrażliwością na niewielkie zmiany wartości pH oraz wyraźną zmianą koloru. Aby wybrać najbardziej odpowiedni chromofor konieczna jest analiza szeregu barwników pod kątem wymienionych wcześniej właściwości. W tym celu sporządzono roztwory 29 barwników w buforach o pH w zakresie od 2,7 do 12,6 i zmierzono ich widma. Na podstawie widm obliczono ich kolor, zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 1.4. Tym samym dla każdego barwnika w roztworze buforowym

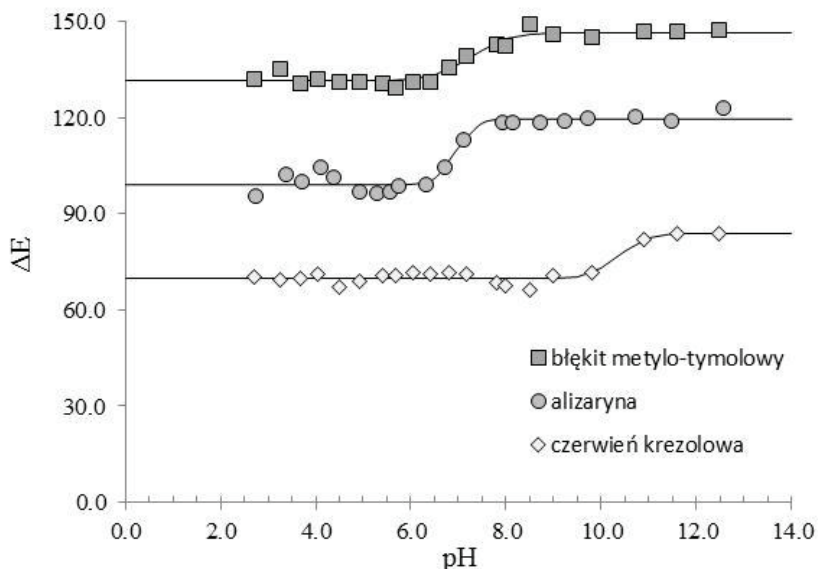
o określonym pH uzyskano wartości parametrów R,G,B, odpowiadających barwom podstawowym, tj. czerwonej, zielonej i niebieskiej. Iluminant D65 jest iluminantem zgodnym ze standardowym obserwatorem CIE o 2° polu widzenia. Znając wartości parametrów R,G,B tego iluminanta możliwe jest wyznaczenie różnicy koloru dla każdego barwnika w roztworze buforowym zgodnie z równaniem (11):

$$\Delta E = \sqrt{(R_E - R_{D65})^2 + (G_E - G_{D65})^2 + (B_E - B_{D65})^2}, \quad (11)$$

gdzie R, G i B to wartości opisujące trzy podstawowe składowe koloru, indeksy E oznaczają wartości uzyskane na podstawie widm eksperymentalnych, zaś indeksy D65 wartości odnoszące się do standardowego iluminanta. W ten sposób uzyskano zależność różnicy koloru danego barwnika od pH jego roztworu. Dzięki dopasowaniu funkcji sigmoidalnej (12)

$$f = \Delta E_2 + \frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{1 + e^{\frac{(pH - pH_0)}{\Delta pH}}}, \quad (12)$$

metodą najmniejszych kwadratów możliwe było wyznaczenie parametrów opisujących zależność zmiany koloru od pH roztworu. Parametr pH_0 powinien być rozumiany jako wartość pH przy której następuje najwyraźniejsza zmiana koloru. Parametr ΔpH określa czułość barwnika na zmiany pH, rozumianą jako nachylenie funkcji sigmoidalnej. Parametr ΔE_x oznacza różnicę pomiędzy zmianami koloru obu form barwnika ($\Delta E_x = \Delta E_2 - \Delta E_1$). Na ryc. 3.7. przedstawiono zmiany koloru ΔE w funkcji pH dla trzech przykładowych barwników.



Ryc. 3.7. Zmiany koloru ΔE przykładowych barwników w funkcji pH roztworów buforowych. Punkty oznaczają wartości uzyskane na podstawie widm eksperymentalnych, zaś linie odpowiadają dopasowanej funkcji sigmoidalnej.

Analizując ryc. 3.7. widać, że barwniki różnią się wartością pH przy której występuje najwyraźniejsza zmiana koloru, czułością na zmiany pH oraz zmianą koloru. W tabeli 3.5. przedstawiono rezultaty analizy 29 barwników pod kątem ich przydatności do analizy uwalniania utwardzaczy aminowych z polimerów epoksydowych. Zestawiono w niej wartości pH odpowiadające najwyraźniejszej zmianie koloru dla danego barwnika (pH_0), czułość barwnika na zmiany pH (ΔpH) oraz zmianę jego koloru (ΔE_x).

Tabela 3.5. Właściwości analizowanych barwników pod kątem ich przydatności do oznaczania uwalnianych utwardzaczy aminowych.

Barwnik	pH_0	ΔpH	ΔE_x
Oranż akrydyny	11,7	0,567	33,4
Żółć akrydyny	10,9	0,355	76,6
Oranż akrydyny	10,9	0,022	66,7
Alizaryna	6,9	0,203	20,5
Błękit metylenowy	11,4	0,181	1,1

Barwnik	pH₀	ΔpH	ΔE_x
Tionina	11,5	0,370	21,4
Błękit toluidyny O	11,7	0,241	16,8
Zieleń metylenowa	7,9	0,314	85,7
Czerń eriochromowa T	3,3	0,200	1,9
Magnezon I	5,3	0,312	43,1
Magnezon II	5,5	0,204	76,2
Żółcień dwumetylowa	2,9	0,142	6,3
Żółcień alizarynowa R	2,5	0,500	17,2
Tropeolina	5,0	0,100	0,4
Oranz benzylowy	11,0	0,856	2,5
Czerweń kongoo	2,1	0,288	25,8
Czerwień metylowa	5,0	0,361	93,5
Czerwień fenolowa	9,0	0,174	14,5
Błękit anilinowy	6,3	0,776	105,3
Zieleń malachitowa	8,0	0,739	81,1
Zieleń bromokrezolowa	6,2	1,005	17,6
Błękit tymolowy	11,6	0,267	28,0
Błękit metylo-tymolowy	7,3	0,393	15,2
Czerwień krezolowa	10,4	0,290	14,2
Błękit bromotymolowy	6,8	0,212	19,0
Fenoloftaleina	10,7	0,385	83,8
Metaloftaleina	10,7	0,426	85,2
Tymoloftaleina	11,5	0,376	109,1
Ditizon	10,1	1,027	23,1

Jak wynika z analizy zmian pH wywołanych dodatkiem utwardzaczy, barwnik odpowiedni do ich analizy powinien wykazywać zmianę barwy w zakresie pH 6,0 – 7,0. Wśród analizowanych barwników znajduje się kilka, które spełniają ten warunek, mianowicie alizaryna, błękit anilinowy, zieleń bromokrezolowa i błękit bromotymolowy. Aby wybrać najbardziej odpowiedni z tych barwników, konieczne jest przeanalizowanie ich wrażliwości na zmianę pH (ΔpH) oraz zmianę ich koloru (ΔE_x).

Wśród czterech wyselekcjonowanych wstępnie barwników błękit anilinowy i zieleń bromokrezolowa charakteryzują się niewielką czułością na zmiany pH (duże wartości ΔpH), zaś alizaryna i błękit bromotymolowy wykazują wyraźnie większą czułość. Biorąc pod uwagę zmianę koloru, błękit anilinowy charakteryzuje się najwyraźniejszą zmianą koloru (duża wartość ΔE_x), ale nie może być on zastosowany ze względu na niewielką czułość. Spośród pozostałych trzech barwników alizaryna wykazuje najwyraźniejszą zmianę koloru. Powyższa analiza wskazuje, że użycie alizaryny do oznaczania uwalnianych utwardzaczy aminowych jest najlepszym wyborem spośród szeregu różnych barwników.

4. TEORETYCZNA CHARAKTERYSTYKA CHROMOFORU ALIZARYNOWEGO

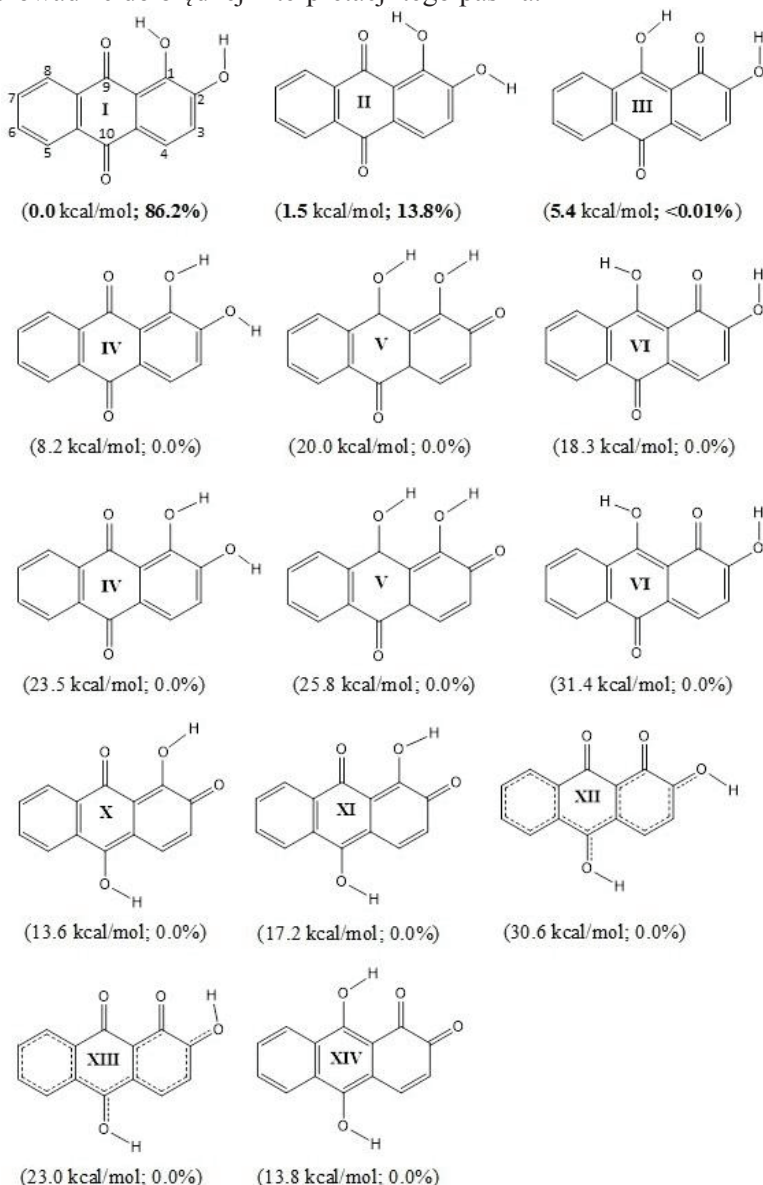
Kolor każdego układu chromoforowego jest niezwykle ważnym parametrem, zarówno z punktu widzenia technologicznego jak i analitycznego. Dotychczasowe przewidywanie koloru barwników antrachinonowych opierało się na porównywaniu uzyskanych eksperymentalnie i obliczonych wartości λ_{\max} odpowiadających przejściom elektronowym. W niniejszej pracy zaproponowano metodykę polegającą na porównaniu koloru wyrażonego w przestrzeni CIE dla widm uzyskanych eksperymentalnie oraz obliczonych teoretycznie, a następnie wyznaczeniu różnicy koloru pomiędzy nimi.

4.1. OPIS RÓWNOWAG TAUTOMERYCZNYCH ALIZARYNY

Alizaryna może istnieć w czternastu formach tautomerycznych i rotamerycznych. Na ryc. 4.1. przedstawiono możliwe izomery alizaryny, wraz z różnicą entalpii swobodnej poszczególnych izomerów w stosunku do najbardziej stabilnego izomeru oraz ich procentowym udziałem w populacji w stanie podstawowym.

Badania teoretyczne pokazują, że w populacji cząsteczek alizaryny w formie obojętnej i monoanionowej formy tautomeryczne z protonem przyłączonym do grupy karbonylowej są bardzo mało prawdopodobne [198]. Chociaż indukcyjny efekt grupy metylowej w metanolu powoduje, że ma on większe powinowactwo do protonu niż woda, teoretyczne i uzyskane eksperymentalnie wartości pK_a sugerują, że podstawione fenole są mniej kwaśne w roztworze metanolowym niż w wodzie [224]. Oznacza to, że dysocjacja wiązania O-H w części fenolowej alizaryny jest jeszcze mniej uprzywilejowana w metanolu niż w wodzie, a tym samym, że centra O_9 i O_{10} są znacznie mniej kwasowe niż O_1 i O_2 . Czyni to migrację protonu do chinonowych atomów tlenu mało prawdopodobną. Rozumowanie to zostało potwierdzone przez obliczenia kwantowo-mechaniczne w ramach metodyki DFT, które umożliwiły oszacowanie energetycznej stabilności izomerów oraz ich procentowej dystrybucji w populacji. Z obliczeń tych wynika, że tautomery z protonowanymi atomami O_9 i O_{10} są energetycznie mniej stabilne niż najbardziej rozpowszechniona forma. Pomimo sugestii, że w roztworze metanolowym obecne są formy 9,10-keto- oraz 1,10-keto- [225], wydaje się, że w stanie podstawowym w metanolu istnieje tylko jedna forma alizaryny. Wyniki przedstawione na ryc. 4.1. pokazują, że z dwóch rotamerów formy 1,2-dihydroksy- rotamer stabilizowany przez dwa wiązania wodorowe (I) jest energetycznie bardziej stabilny niż rotamer stabilizowany tylko przez jedno takie wiązanie (II). Obecność rotameru II wynosząca około 14% w stanie podstawowym nie wpływa na właściwości optyczne alizaryny. Występowanie izomeru (III) jest minimalne i w stanie podstawowym nie przekracza 0,01%. Obecność pasma absorpcyjnego przy $\lambda = 530$ nm była interpretowana jako

wynikająca z właściwości tautomeru (III), ale wydaje się, że może wynikać z obecności śladów wody, która ułatwia dysocjację alizaryny. Przypadkowe nakładanie się energii wzbudzenia formy anionowej alizaryny i tautomeru (III) może prowadzić do błędnej interpretacji tego pasma.



Ryc. 4.1. Wzory strukturalne form tautomerycznych i rotamerycznych alizaryny. W nawiasach podano różnicę energii w stosunku do najbardziej stabilnego izomeru (I) oraz wyrażone procentowo występowanie izomerów w temperaturze pokojowej.

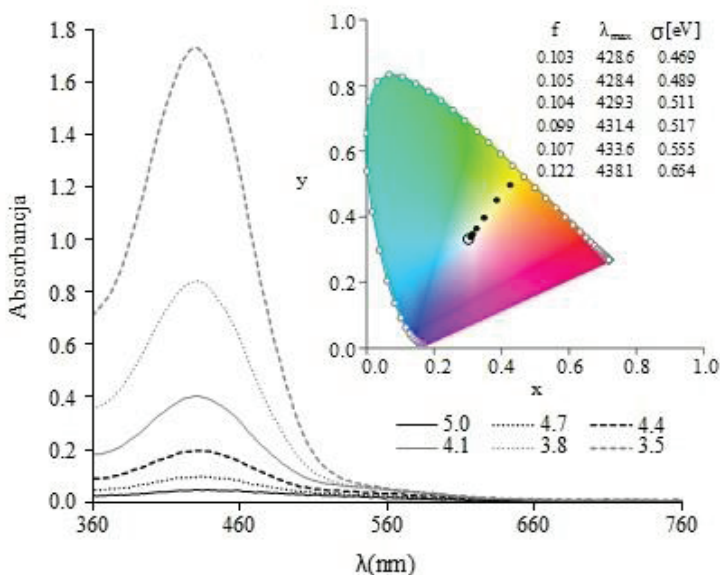
4.2. METODYKA PRZEWIDYWANIA KOLORU

Profil widma absorpcyjnego UV-VIS może być dekomponowany na podstawie prostego addytywnego modelu pasm typu gaussowskiego. Taki kształt jest zwykle wystarczający dla pasm z niejednorodnym poszerzeniem linii widmowej, jakie występują w przypadku absorpcji z przeniesieniem ładunku dużych wieloatomowych cząsteczek w roztworze. Dekonwolucja została przeprowadzona z wykorzystaniem oprogramowania Origin 8.0 [220]. Pozwala ona na dekompozycję widma na określoną liczbę pasm n , charakteryzowanych przez ich energię wzbudzenia $e_{i,max}$, długość fali $\lambda_{i,max}$, siłę oscylatora f_i oraz szerokość połówkową pasma σ_i [221]. Absorpcja jako funkcja energii wzbudzenia jest opisywana przez wzór (13):

$$A(e) = A_0(e) + \sum_{i=1}^n 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{f_i}{\sigma_i} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 (e_{i,max} - e)^2}{\sigma_i^2}\right), \quad (13)$$

gdzie $A_0(e)$ jest linią bazową widma.

W najprostszym przypadku tzw. przybliżenia jednopasmowego, SBA, (ang. *single band approximation*) tylko jedna (dominująca) energia wzbudzenia jest brana pod uwagę i w związku z tym liczba pasm n wynosi 1. Jest to właściwe dla badanego roztworu alizaryny w metanolu ponieważ jego aktywność optyczna ogranicza się do jednego wzbudzenia $\pi \rightarrow \pi^*$. Widmo eksperymentalne jest źródłem istotnych parametrów opisujących aktywność spektralną chromofora. Można na jego podstawie wyznaczyć tzw. zintegrowany współczynnik absorpcji (IAC – ang. *integrated absorption coefficient*), a tym samym siłę oscylatora. Na podstawie widma alizaryny uzyskanego eksperymentalnie stwierdzono, że przejście $\pi \rightarrow \pi^*$ przy $\lambda = 431,6$ nm jest odpowiedzialne za żółty kolor roztworu, jak pokazano na ryc. 4.2. Wartość eksperymentalna współczynnika IAC wynosiła $2,47 \cdot 10^7 \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a odpowiadająca mu średnia siła oscylatora była równa 0,107. Pomimo spełnionego prawa Lamberta-Beera roztwory alizaryny wykazywały przesunięcie maksimum absorbancji w kierunku fal dłuższych o około 10 nm wraz z rozcieńczaniem. Występowało również poszerzenie piku, wynikające ze zwiększania eksperymentalnych wartości szerokości połówkowej pasma.



Ryc. 4.2. Widma alizaryny w metanolu dla sześciu rozcieńczeń (ukazanych jako ujemne logarytmy ze stężenia). W przestrzeni CIE pokazano zmiany koloru wywołane rozcieńczaniem, jak również siły oscylatora, położenia maksimum pików i szerokości połowkowe pasma.

Otrzymane wartości wynikają z dekonwolucji eksperymentalnego widma, zgodnie z równaniem (13). Zastosowanie obliczeń kwantowo-mechanicznych, zwłaszcza metody TD-DFT, pozwala na wyznaczenie parametrów opisujących widma absorpcyjne. Dokładność wyznaczania tych parametrów ocenia się na ogół poprzez bezpośrednie porównanie eksperymentalnych i wyznaczonych teoretycznie sił oscylatora czy długości fali opisujących położenie maksimum pików [222]. W tym przypadku zastosowano inne podejście, mianowicie bazując na szeregu funkcjonałów gęstości dostępnych w programie Gaussian [223] i różnych protokołach obliczeniowych wyznaczono profile widm absorpcyjnych i na tej podstawie obliczono kolor zgodnie ze standardem CIE 1931 2°. Posłużono się przestrzenią kolorów CIE Lab, która definiuje trzy parametry: L , a , b , które oznaczają odpowiednio jasność (luminancję), zmianę barwy od zielonej do magenty oraz zmianę barwy od niebieskiej do żółtej. Wartość jasności może wahać się od 0 (czern) do 100 (biel matowa). Ujemne wartości parametru a oznaczają kolor zielony, zaś dodatnie magentę. W przypadku parametru b wartości ujemne oznaczają kolor niebieski, a dodatnie żółty.

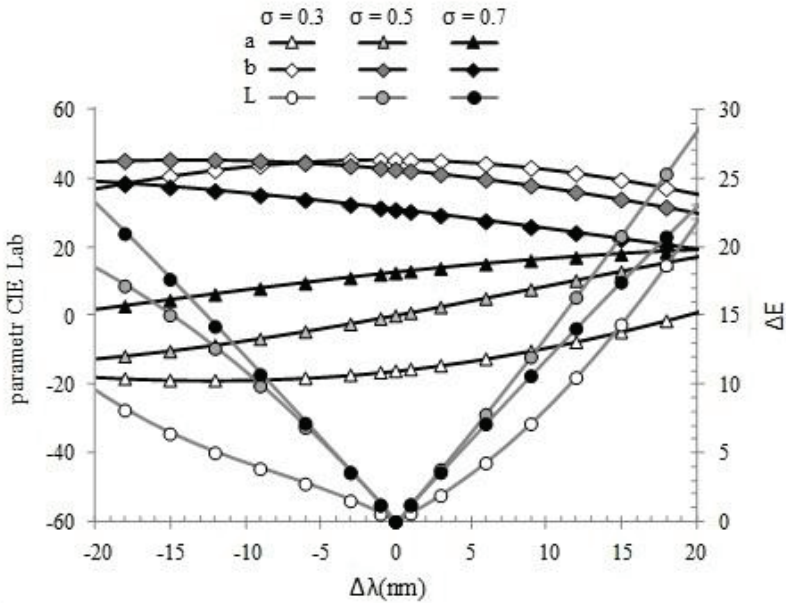
Różnica koloru może być obliczona na podstawie wzoru (14):

$$\Delta E = \sqrt{(L^{exp} - L^{est})^2 + (a^{exp} - a^{est})^2 + (b^{exp} - b^{est})^2}, \quad (14)$$

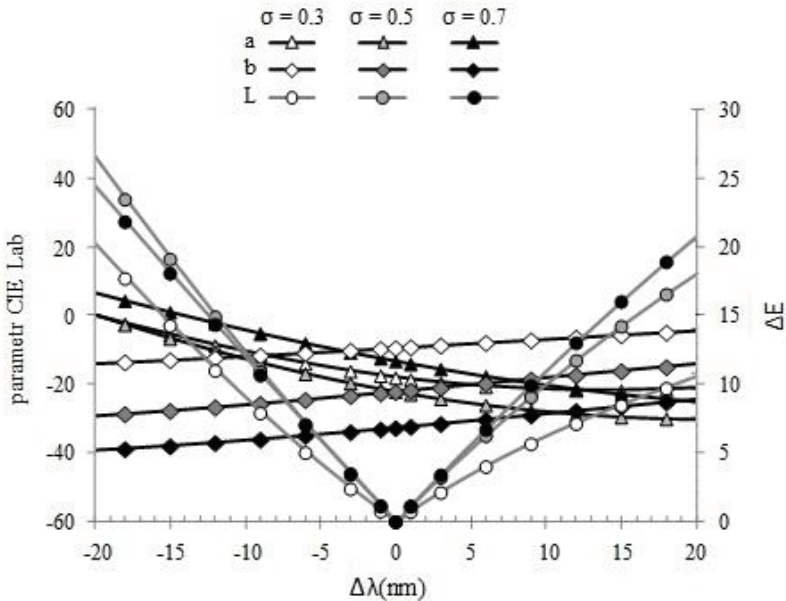
gdzie indeksy *exp* odnoszą się do wartości parametrów uzyskanych na podstawie eksperymentu, a indeksy *est* do wartości parametrów obliczonych teoretycznie. Zakłada się, że jeżeli $\Delta E > 5$ to standardowy obserwator widzi dwa różne kolory. Metodyka ta pozwoliła na wyznaczenie dokładności przewidywania koloru w odniesieniu do koloru obliczonego na podstawie eksperymentu.

Celem poniższej analizy było sprawdzenie, które parametry przybliżonego modelu SBA są najistotniejsze dla przewidywania koloru. W tym celu widmo absorpcyjne zostało odwzorowane za pomocą pasma typu gaussowskiego o zmiennych parametrach. Teoretyczne przewidywanie widma za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych napotyka na dwa źródła błędów, mianowicie rozbieżność między obliczonym a uzyskanym eksperymentalnie położeniem maksimum piku (λ_{\max}) oraz różną siłą oscylatora (f). Trzeci parametr potrzebny do rozwiązania równania (13), tj. szerokość połówkowa pasma (σ), jest możliwy do uzyskania tylko w przypadku uwzględnienia w widmie wkładów wibronowych, co wymaga znacznego nakładu obliczeniowego, przy czym wciąż teoria nie jest w stanie zagwarantować zadowalającej dokładności [224]. Z tego względu wartość szerokości połówkowej jest uzyskiwana eksperymentalnie i traktowana jako parametr empiryczny. W poniższej analizie, ze względu na normalizację widma, siłą oscylatora traktowano jako zmienną, powiązaną z szerokością połówkową zgodnie z zależnością $f = \sigma/2\sqrt{\ln 2/\pi}$. Takie ustalenie siły oscylatora powoduje, że po podstawieniu powyższej zależności do równania (13) uzyskuje się absorbancję równą 1.

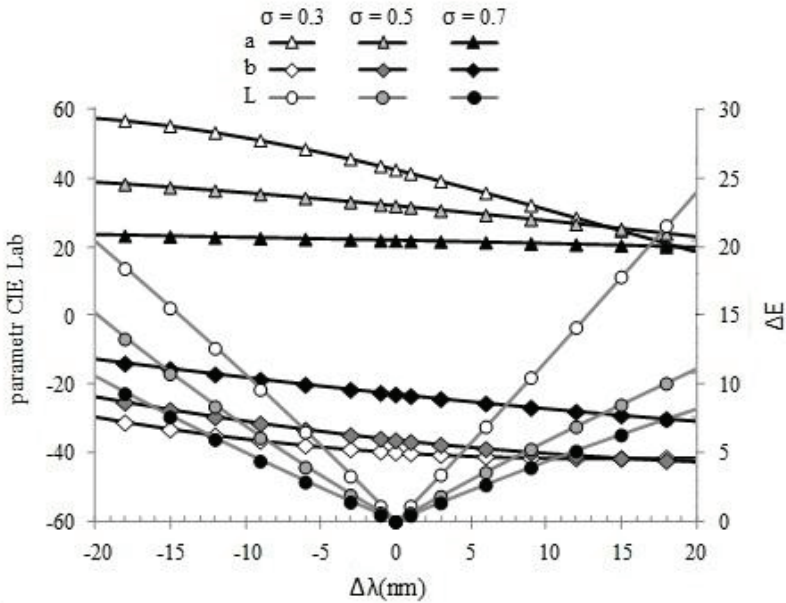
Wpływ zmian wartości λ_{\max} oraz σ na parametry modelu CIE Lab przedstawiono na ryc. 4.3., 4.4., 4.5. i 4.6.



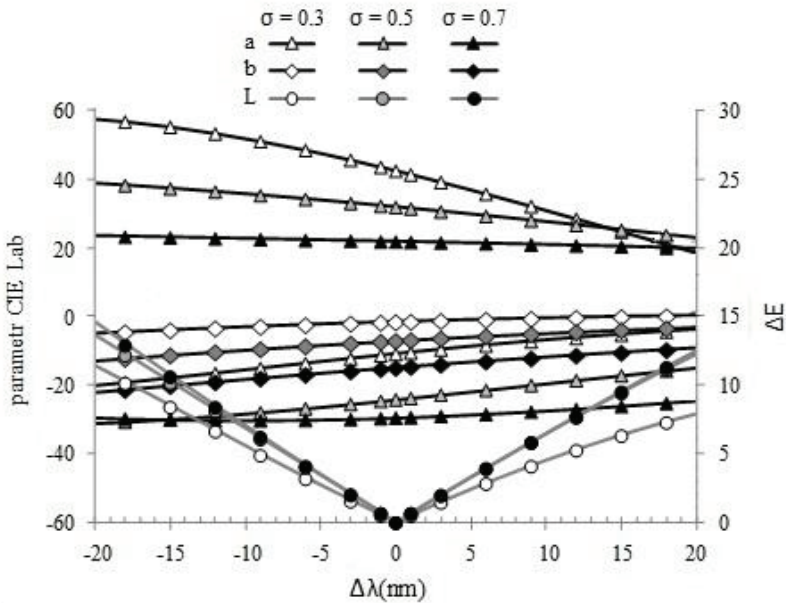
Ryc. 4.3. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 430$ nm ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).



Ryc. 4.4. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 550$ nm ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).



Ryc. 4.5. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).



Ryc. 4.6. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).

W przypadku $\lambda_{\max} = 430$ nm, co odpowiada żółtemu barwnikowi, wyraźnie widać, że zmiana położenia maksimum pików nie wywołuje bardzo istotnych zmian koloru. Pomimo tego, że występuje dość duża różnica wartości ΔE jest ona spowodowana zmianami jasności, nie zaś przesuwaniem wzdłuż osi „zielony – magenta” oraz „niebieski – żółty”. Można także wywnioskować, że im większe są wartości szerokości połówkowej tym wyraźniejszej zmiany jasności należy się spodziewać. Co ciekawe, zaobserwowano niesymetryczny wpływ różnicy położenia maksimum pików $\Delta\lambda$ na wartości ΔE , mianowicie przeszacowanie wartości λ_{\max} skutkowało większą zmianą koloru. Zwiększenie bezwzględnej wartości błędu $\Delta\lambda$ powodowało przesuwanie się parametru a wzdłuż osi „zielony – magenta” i zmianę koloru na bardziej czerwony. Podobnie zachowywał się parametr b i w tym przypadku zwiększenie bezwzględnej wartości $\Delta\lambda$ powodowało przesunięcie koloru w kierunku żółtego wzdłuż osi „niebieski – żółty”. Szerokość połówkowa również wpływała na wartości parametrów a i b . Wzrost jej wartości powodował przesunięcie parametru a w kierunku koloru zielonego, zaś parametru b w kierunku koloru żółtego. Obserwacje te umożliwiają bardziej efektywne wybranie protokołu obliczeniowego dla przewidywania widm absorpcyjnych.

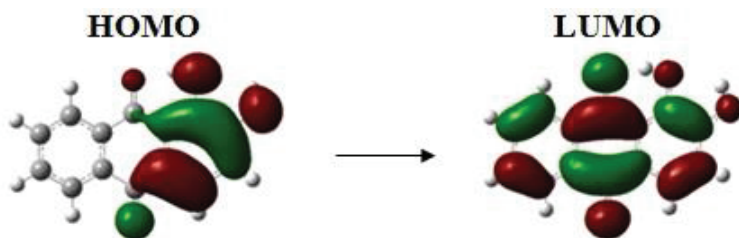
W przypadku $\lambda_{\max} = 550$ nm, co odpowiada czerwonemu barwnikowi, zmiany parametrów opisujących widmo wywołują zmiany koloru tej samej natury, ale zmiany znaku parametrów a i b mogą prowadzić do wyraźniejszej zmiany koloru. Wzrost wartości błędu $\Delta\lambda$ skutkował wzrostem wartości parametru a i spadkiem wartości parametru b . Może to oznaczać, że przewidywanie widma barwników czerwonych będzie trudniejsze niż w przypadku barwników żółtych.

W przypadku barwników niebieskich wzięto pod uwagę dwie długości fali, mianowicie $\lambda_{\max} = 600$ nm oraz $\lambda_{\max} = 650$ nm. Przy zwiększaniu $\Delta\lambda$ wartości parametru a przesunęły się w kierunku koloru zielonego, zaś wartości parametru b w kierunku koloru żółtego. Zwiększenie szerokości połówkowej pasma powodowało spadek wartości parametrów a i b , a tym samym ich przesunięcie odpowiednio w kierunku koloru zielonego oraz niebieskiego. Można zatem stwierdzić, że barwniki niebieskie wymagają podobnej dokładności przy przewidywaniu widma jak barwniki żółte.

Z powyższej analizy wynika, że najbardziej wrażliwe na zmiany parametrów opisujących pasma będą te barwniki, których maksimum absorpcji występuje w środkowej części spektrum widzialnego, czyli barwniki czerwone. Przewidywanie kolorów skrajnych, czyli żółtego i niebieskiego, w mniejszym stopniu zależy od niedokładności obliczeniowych. Głównym powodem zmiany koloru na skutek niedokładnego przewidywania wartości λ_{\max} są zmiany parametru a w modelu CIE Lab. Jest to związane z tym, że przesunięcia wzdłuż osi „zielony – magenta” w znacznie większym stopniu wpływają na zmianę wyznaczonego koloru aniżeli przesunięcia wzdłuż osi „niebieski – żółty”.

4.3. TEORETYCZNE WYZNACZENIE KOLORU CHROMOFORU ALIZARYNOWEGO

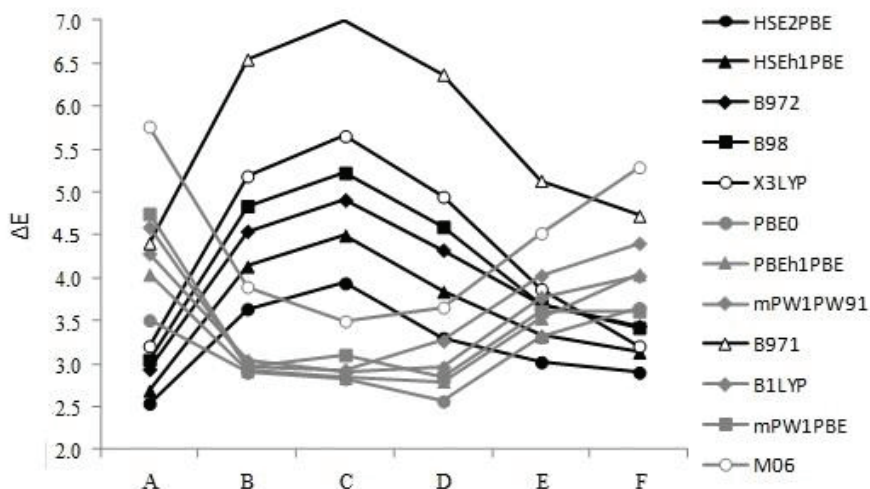
Jak stwierdzono na podstawie widma alizaryny uzyskanego eksperymentalnie, za żółty kolor roztworu alizaryny odpowiedzialne jest przejście $\pi \rightarrow \pi^*$ przy $\lambda = 431,6$ nm. Na ryc. 4.7. przedstawiono gęstości elektronowe orbitali molekularnych HOMO oraz LUMO.



Ryc. 4.7. Orbitale graniczne przejścia elektronowego $\pi \rightarrow \pi^*$ przy $\lambda = 431,6$ nm, odpowiedzialnego za żółty kolor alizaryny.

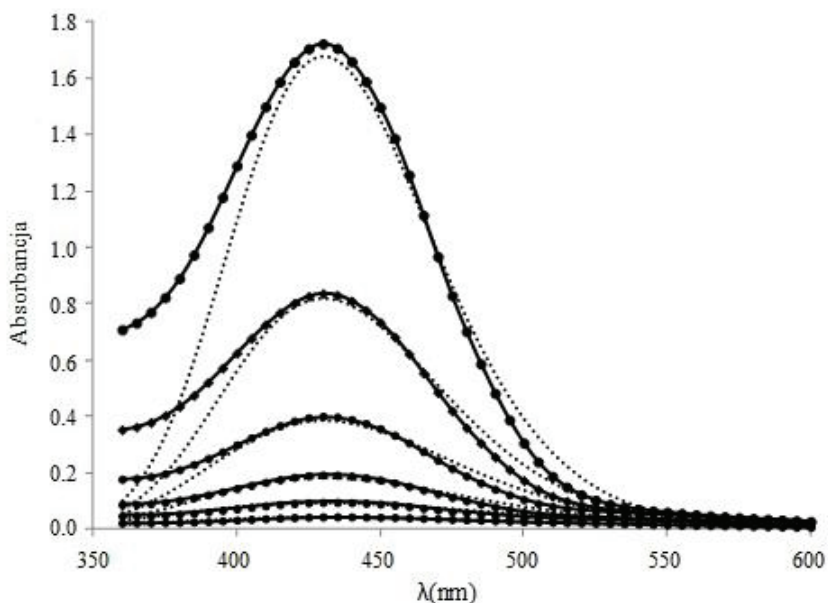
Orbital HOMO zlokalizowany jest tylko na części cząsteczki alizaryny, która zawiera podstawiony pierścień aromatyczny. Natomiast orbital LUMO jest silnie zdelokalizowany na cały skoniugowany układ chinolinowy.

Jak wspomniano wcześniej, do analizy wybrano tylko jeden z tautomerów alizaryny, tzn. rotamer formy 1,2-hydroksy- stabilizowany przez dwa wiązania wodorowe, jako odpowiedzialny za obserwowany kolor. Seria wyznaczonych teoretycznie widm alizaryny w metanolu została przygotowana przy użyciu szeregu funkcjonałów gęstości. Inaczej niż w dotychczasowych pracach nie porównywano położenia maksimum pików λ_{\max} , ale wyrażony w przestrzeni CIE Lab kolor z kolorem obliczonym na podstawie widm uzyskanych eksperymentalnie. Otrzymane rezultaty przedstawiono na ryc. 4.8., na którym litery A – F oznaczają różne protokoły obliczeniowe w ramach metody TD-DFT.



Ryc. 4.8. Dokładność przewidywania koloru alizaryny w metanolu przy użyciu różnych funkcjonałów gęstości i następujących zestawów funkcji bazowych: A = 6-31G**//6-31G**, B = 6-31++G**//6-31G**, C = 6-311+G**//6-31G**, D = 6-31++G**//6-31++G**, E = 6-311+G**//6-311+G**, F = 6-311++G(2d,2p)//6-311++G(2d,2p). Sekwencja funkcjonałów w legendzie odpowiada dokładności przewidywania koloru.

Najlepszą dokładność przewidywania koloru alizaryny uzyskano, stosując funkcjonał HSE2PBE i zestaw funkcji bazowych 6-31G(d,p) zarówno do optymalizacji jak i przewidywania widma. Funkcjonał ten jest rzadko stosowany do obliczania widm, aczkolwiek w tym przypadku spisał się lepiej niż funkcjonały B3LYP czy PBE0, które są powszechnie stosowane do tego celu. Korelacja pomiędzy widmami obliczonymi za pomocą tego funkcjonału a uzyskanymi eksperymentalnie została przedstawiona na ryc. 4.9.



Ryc. 4.9. Porównanie widm uzyskanych eksperymentalnie (czarne linie) i obliczonych na podstawie równania (11) przy użyciu wartości λ_{\max} i f uzyskanych dzięki funkcjonałowi HSE2PBE i zestawowi funkcji bazowych 6-31G(d,p).

Zgodność widm uzyskanych tymi dwoma metodami była bardzo dobra, a różnica koloru ΔE w przestrzeni CIE Lab wynosiła tylko 2,5. Dokładność taka miała swoje źródło w trzech czynnikach. Po pierwsze, uzyskano dużą dokładność przewidywania położenia λ_{\max} . Po drugie, alizaryna należy do żółtych barwników, które są mniej wrażliwe na niedokładności. Wreszcie po trzecie, jej prosta struktura wibronowa umożliwia zastosowanie przybliżenia SBA, co nie zawsze jest możliwe. Również inne funkcjonały takie jak HSE1PBE czy B972 umożliwiają przewidywanie koloru alizaryny z zadowalającą dokładnością. W przypadku popularnego funkcjonału PBE0 niedoszacowanie wartości wynosiło λ_{\max} 7 nm, przy czym różnica koloru ΔE wynosiła 3,5 co można uznać za akceptowalny poziom dokładności. Wszystkie użyte funkcjonały oraz uzyskane za ich pomocą wyniki zestawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Wartości λ_{\max} i siły oscylatora f oraz różnicy kolorów ΔE uzyskane dla funkcjonałów gęstości przy zastosowaniu zestawu funkcji bazowych 6-31G(d,p).

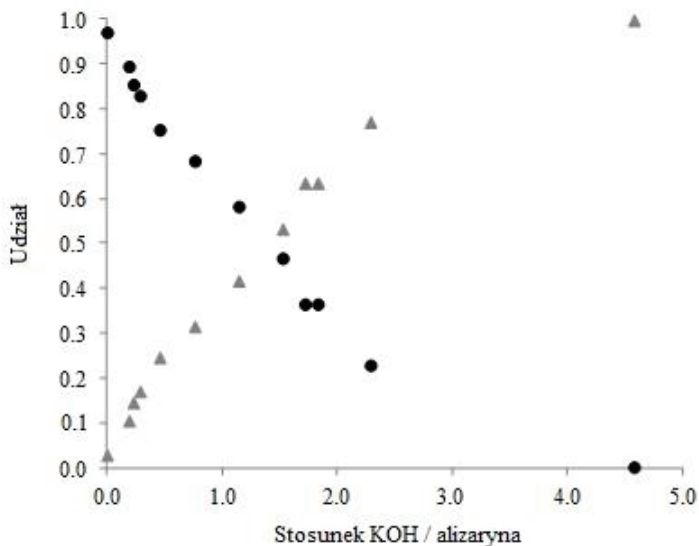
Funkcjonał	ΔE	λ_{\max} [nm]	f	Funkcjonał	ΔE	λ_{\max} [nm]	f
HSE2PBE	2,5	430,2	0,151	TPSSh	22,7	473,6	0,131
HSEh1PBE	2,7	431,7	0,150	ω B97X-D	24,3	362,0	0,214
B972	2,9	433,0	0,150	M06-2X	25,3	353,7	0,197
B98	3,0	433,4	0,148	BHandH	25,5	351,4	0,209
X3LYP	3,2	434,0	0,146	BHandHLYP	25,8	344,5	0,200
PBE0	3,5	424,2	0,156	ω B97X	26,1	335,0	0,241
PBEh1PBE	4,0	422,5	0,157	LC-wPBE	26,2	324,4	0,257
mPW1PW91	4,3	421,7	0,158	ω B97	26,2	322,8	0,252
B971	4,4	437,5	0,146	M06-HF	26,3	295,6	0,247
B1LYP	4,6	420,8	0,152	mPW1LYP	26,3	421,0	0,152
mPW1PBE	4,7	420,3	0,146	M06-L	28,4	487,4	0,121
M06	5,8	417,1	0,154	HFS	29,0	567,0	0,109
B3LYP	6,0	441,1	0,143	HFB	30,6	554,4	0,100
B3PW91	6,3	441,8	0,147	$X\alpha$	30,9	552,9	0,112
B3P86	6,4	442,1	0,148	VSXC	32,5	502,2	0,109
B1B95	6,5	414,6	0,157	B97D	33,3	534,9	0,107
mPW3PBE	6,6	442,4	0,148	tHCTH	33,4	533,5	0,111
τ HCTHhyb	17,6	463,1	0,136	HCTH147	33,5	532,4	0,110
BMK	21,1	375,0	0,186	HCTH93	33,7	530,9	0,110
CAMB3LYP	21,8	372,8	0,208	HCTH	33,8	529,5	0,111
O3LYP	22,6	473,3	0,131	HCTH407	33,8	529,5	0,111

Zarówno wartości λ_{\max} jak i siły oscylatora f były zależne od użytego funkcyjonału. Jednocześnie na podstawie ryc. 4.8. wyróżnić można dwie klasy funkcyjonałów, w przypadku których rozszerzenie zestawu funkcji bazowych powoduje zwiększenie lub zmniejszenie dokładności przewidywania widma. Ponieważ włączenie funkcji polaryzacji czy dyfuzji związane jest zazwyczaj z przesunięciem położenia λ_{\max} w kierunku dłuższych wartości fali, te funkcyjonały, które zaniżają wartości λ_{\max} mogą spisywać się lepiej w przypadku rozszerzenia zestawu funkcji bazowych, gdyż opisane przesunięcie może znosić efekt zaniżania wartości λ_{\max} . Zastosowanie dość ubogiego zestawu funkcji bazowych 6-31G(d,p) daje bardzo dobre rezultaty i jego rozszerzanie nie rekompensuje znacznego wzrostu kosztu obliczeniowego. Jednocześnie należy podkreślić, że niefortunny wybór funkcyjonału i zestawu funkcji bazowych może doprowadzić do uzyskania bardzo niedokładnych przewidywań koloru.

4.4. KOLOR ALIZARYNY W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

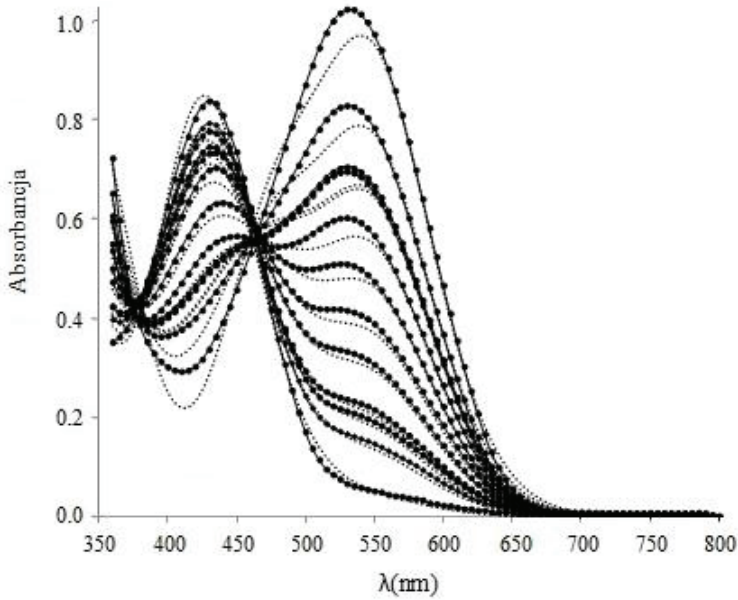
Przyjętą metodykę zastosowano również do przewidzenia koloru roztworów alizaryny z dodatkiem wodorotlenku potasu. W tym celu do metanolowego roztworu alizaryny dodawano stopniowo roztwór KOH. Zaobserwowano przejście alizaryny od formy protonowanej ($\lambda_{\max} = 431$ nm, żółty kolor roztworu) do formy monoanionowej ($\lambda_{\max} = 527$ nm, fioletowy kolor roztworu).

Jako że widma uzyskane eksperymentalnie ukazują ciągłe przejście od jednej formy do drugiej należało się spodziewać, że udziały obu form w całkowitym widmie również zmieniają się w ten sposób. Zmianę udziałów formy protonowanej i monoanionowej w funkcji rosnącej ilości dodanego wodorotlenku potasu przedstawiono na ryc. 4.10.



Ryc. 4.10. Udział protonowanej (czarne punkty) i monoanionowej (szare punkty) formy alizaryny w całkowitym widmie.

Co oczywiste wraz z rosnącym stosunkiem ilościowym KOH do alizaryny, udział formy monoanionowej rósł, aczkolwiek nawet przy nieobecności wodorotlenku udział tej formy w całkowitym widmie wynosił 3%, podczas gdy w przypadku największego stosunku KOH do alizaryny udział ten wynosił 100%. Przewidywanie koloru było tym samym możliwe dzięki obliczeniu widm przy uwzględnieniu udziału obu form. Zestaw funkcji bazowych 6-311+g(d,p)/6-31g(d,p) okazał się być najlepszy w przypadku formy charakteryzowanej przez $\lambda_{\max} = 431$ nm, podczas gdy dla formy charakteryzowanej przez $\lambda_{\max} = 527$ nm najbardziej odpowiedni okazał się bogatszy zestaw 6-311++g(d,p)/ 6-311++g(d,p). W związku z tym w obliczeniach uwzględniono oba zestawy funkcji bazowych. Powszechnie stosowany do obliczania widm funkcyjnał PBE0 był odpowiedzialny za najmniejszą różnicę koloru. Na ryc. 4.11. przedstawiono dokładność obliczania widma przy użyciu funkcyjnał PBE0 w odniesieniu do widm uzyskanych eksperymentalnie.



Ryc. 4.11. Porównanie widm uzyskanych eksperymentalnie (czarne linie) i obliczonych (szare linie) na podstawie równania (13) przy użyciu wartości λ_{\max} i f uzyskanych dzięki funkcjonalowi PBE0 i zestawowi funkcji bazowych 6-311+g(d,p)/6-31g(d,p) oraz 6-311++g(d,p)/ 6-311++g(d,p).

Wszystkie zastosowane funkcjonały dały akceptowalne wartości różnicy koloru, jako że $\Delta E < 5$. Wartości różnicy koloru ΔE dla najlepszych funkcjonałów zestawiono w tabeli 4.2., podając średnie wartości różnicy koloru dla wszystkich stosunków KOH/alizaryna. Co ciekawe, im większy był stosunek wodorotlenku do alizaryny tym dokładniejsze było przewidywanie koloru.

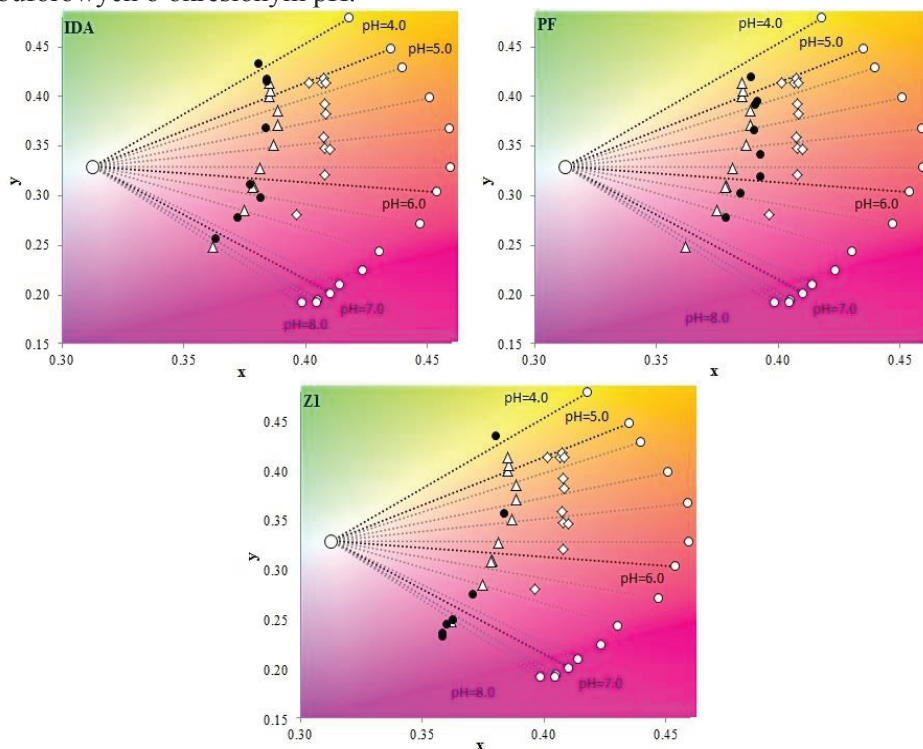
Tabela 4.2. Wartości różnicy kolorów ΔE uzyskane dla szeregu funkcjonałów gęstości przy zastosowaniu zestawu funkcji bazowych 6-311+g(d,p)/6-31g(d,p) oraz 6-311++g(d,p)/ 6-311++g(d,p).

Funkcjonał	ΔE	Funkcjonał	ΔE
PBE0	1,45	M06	1,80
mPW1LYP	1,49	B972	2,10
B1LYP	1,54	B3LYP	2,13
PBEh1PBE	1,57	B98	2,15
mPW1PW91	1,57	HSE2PBE	2,24
mPW1PBE	1,63	HSEh1PBE	2,29

5. MONITOROWANIE PROCESU UTWARDZANIA EPOKSYDÓW

5.1. UZASADNIENIE KONIECZNOŚCI PRZYGOTOWANIA KRZYWYCH WZORCOWYCH

Utwardzacze aminowe, jako czynniki zasadowe, różnią się swoją mocą, a tym samym w różny sposób wpływają na stopień dysocjacji alizaryny. Związana z tym zmiana barwy została przedstawiona na ryc. 5.1., na którym w przestrzeni CIE udokumentowano zmianę koloru alizaryny w zależności od rodzaju dodanej aminy dla trzech przykładowych utwardzaczy. Zastosowano różną ilość utwardzacza aminowego, przy czym największy stosunek utwardzacza do alizaryny odpowiadał najwyższemu pH. W celach porównawczych przedstawiono wpływ dodatku roztworów NaOH i KOH o różnym stężeniu na kolor alizaryny, oraz kolor tego barwnika w roztworach buforowych o określonym pH.



Ryc. 5.1. Zmiany koloru alizaryny pod wpływem działania amin (utwardzacze IDA, PF, Z1). Białe okrągłe punkty odpowiadają roztworom alizaryny w buforach, czarne okrągłe punkty roztworom alizaryny z dodatkiem utwardzaczy aminowych, romby roztworom alizaryny z dodatkiem NaOH, zaś trójkąty roztworom alizaryny z dodatkiem KOH.

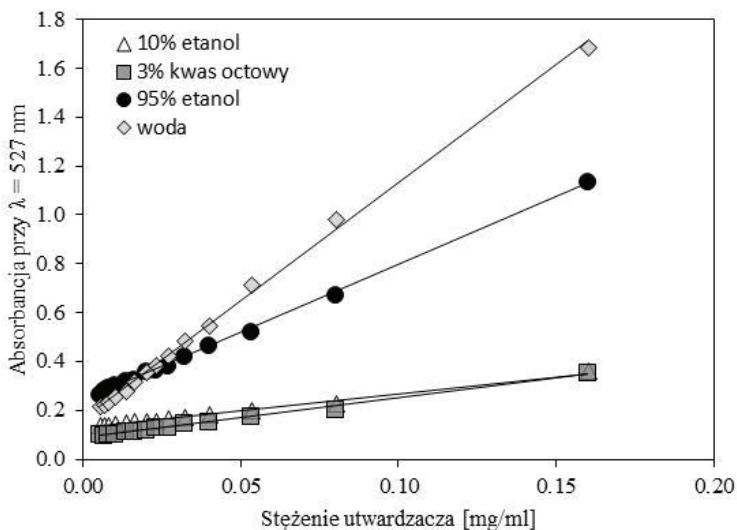
Z przedstawionej analizy wynika, że utwardzacze aminowe charakteryzują się różną mocą, mianowicie utwardzacze Z1 oraz IDA mają moc porównywalną do mocy KOH, zaś utwardzacz PF jest od tej zasady mocniejszy. Powoduje to, że niemożliwe jest zastosowanie uniwersalnej krzywej wzorcowej. Konieczne jest za to stosowanie osobnych krzywych dla każdego utwardzacza aminowego.

5.2. WALIDACJA KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

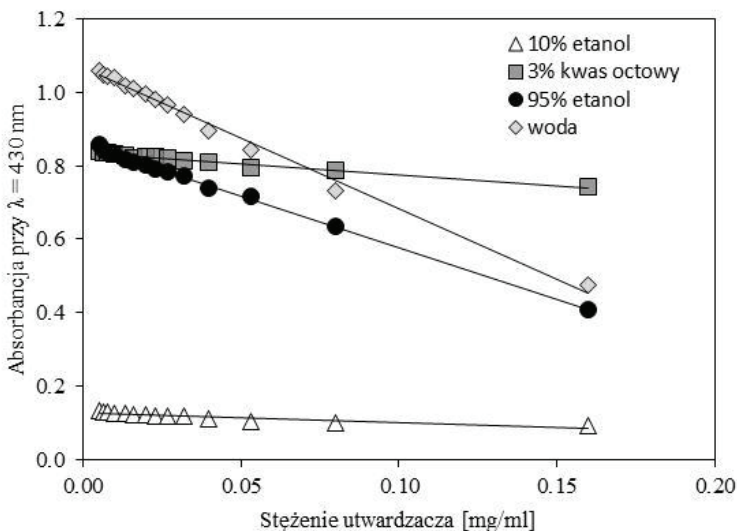
Zmiany w widmie absorpcyjnym alizaryny wywołane dodatkiem roztworów aminy o coraz większym stężeniu, polegały na zwiększeniu intensywności pasma odpowiadającego maksimum absorpcji przy $\lambda = 527$ nm i zmniejszeniu intensywności pasma odpowiadającego maksimum absorpcji przy $\lambda = 430$ nm. Zmiany te były efektem zwiększenia zasadowości środowiska i tym samym powstania anionowej formy alizaryny. Mając powyższe na uwadze, racjonalnym wydaje się wybranie wspomnianych długości fali promieniowania w charakterze analitycznych długości fali. Wartości absorbancji przy długości fali $\lambda = 430$ nm oraz $\lambda = 527$ nm, jak również stosunek wartości absorbancji przy obu długościach fali, zostały przedstawione w funkcji stężenia utwardzacza i posłużyły do przygotowania krzywych kalibracyjnych. Ponadto, stosując metodykę omówioną wcześniej, dokonano walidacji krzywych kalibracyjnych w celu określenia, która z nich najlepiej nadaje się do celów analitycznych.

5.2.1. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza Z1

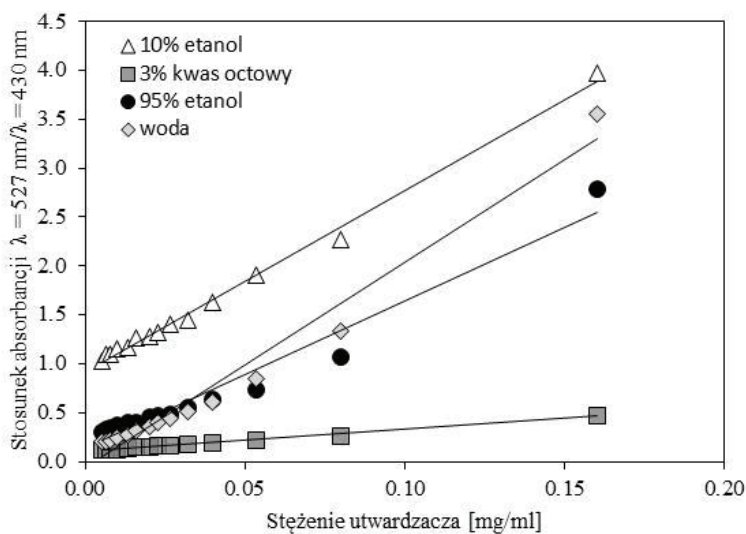
Na ryc. 5.2., 5.3. oraz 5.4. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza Z1, zaś w tabeli 5.1. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.2. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Z1 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.3. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Z1 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.4. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Z1 dla różnych rozpuszczalników.

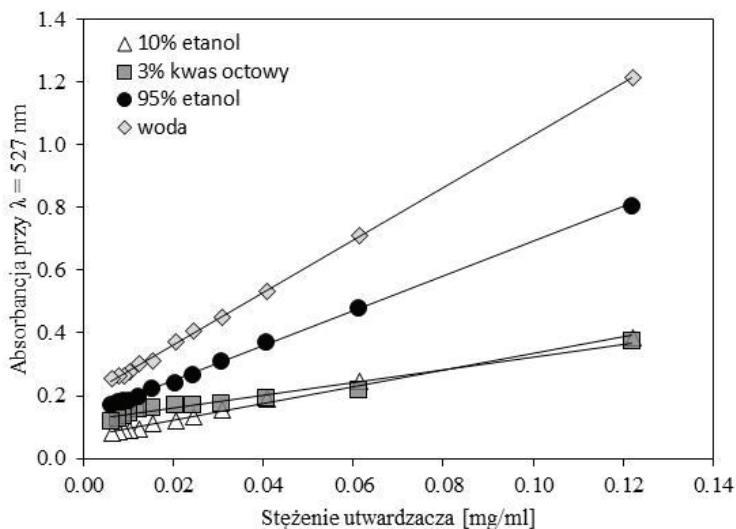
Najlepszą liniowość wykazywały krzywe wykorzystujące wartości absorpcji przy $\lambda = 527$ nm, co potwierdzają wartości współczynników determinacji (0,994 – 0,998). Wartości absorpcji przy $\lambda = 430$ nm charakteryzowały się nieco tylko gorszą liniowością dla 95% roztworu etanolu i wody ($R^2 = 0,997$ oraz $R^2 = 0,992$), ale wyraźnie gorszą w przypadku 3% roztworu kwasu octowego ($R^2 = 0,974$), a zwłaszcza w przypadku 10% roztworu etanolu ($R^2 = 0,853$). Trzecia z krzywych wzorcowych, odpowiadająca stosunkowi absorpcji przy obu wymienionych długościach fal, wykazała dobrą liniowość dla 10% etanolu i 3% kwasu octowego ($R^2 = 0,992$), gorszą zaś dla 95% etanolu i wody ($R^2 = 0,956$ oraz $R^2 = 0,970$). Granice wykrywalności oraz oznaczalności były również najlepsze w przypadku pierwszej krzywej i wynosiły odpowiednio 0,00012 – 0,00080 mg/ml oraz 0,00037 – 0,00239 mg/ml. Użyty rozpuszczalnik również wpływał na granice wykrywalności i oznaczalności, a największą czułość uzyskiwano w przypadku 95% etanolu.

Tabela 5.1. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza Z1.

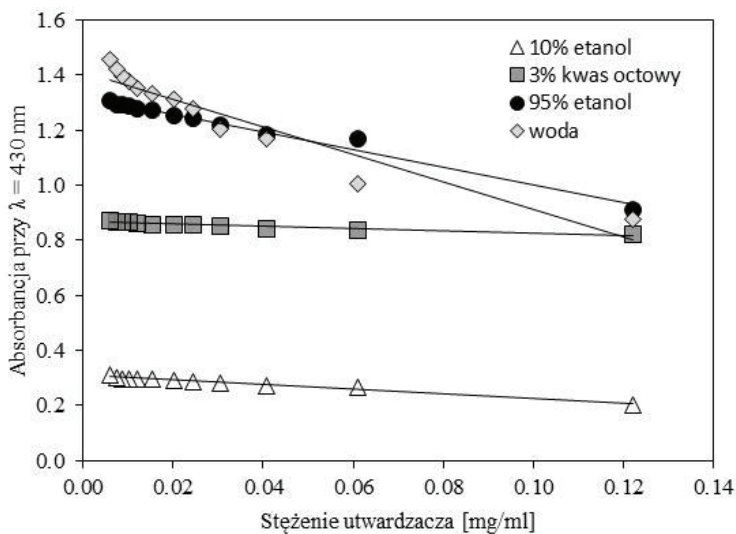
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -2,82x + 0,859$	0,997	2,18	2,55	7,64
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,54x + 0,242$	0,998	2,09	1,24	3,73
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 15,13x + 0,131$	0,956	207,77	45,31	135,94
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,27x + 0,126$	0,853	13,31	161,38	484,13
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,39x + 0,127$	0,994	3,35	7,96	23,89
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 18,58x + 0,919$	0,992	31,52	5,60	16,79
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,61x + 0,837$	0,974	4,85	26,18	78,53
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,61x + 0,090$	0,994	2,73	5,60	16,81
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,24x + 0,104$	0,992	5,13	7,53	22,59
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -3,85x + 1,068$	0,992	8,55	7,32	21,95
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 9,68x + 0,164$	0,998	5,87	2,00	6,00
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 21,01x - 0,062$	0,970	194,55	30,55	91,65

5.2.2. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza TFF

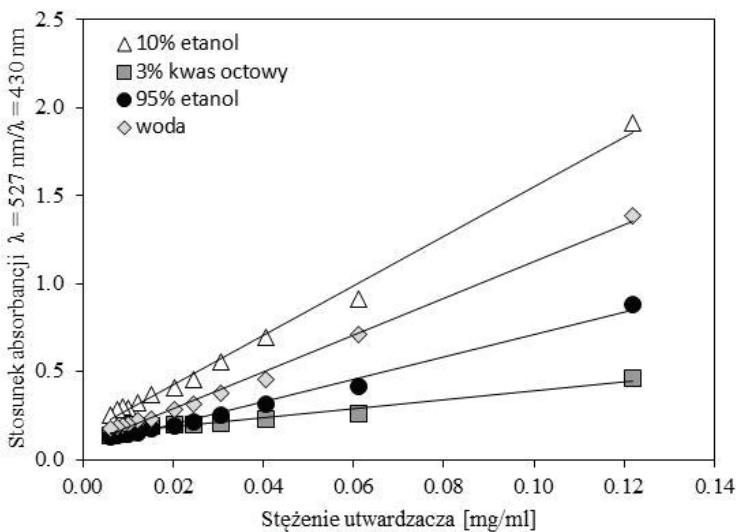
Na ryc. 5.5., 5.6. oraz 5.7. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza TFF, zaś w tabeli 5.2. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.5. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza TFF dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.6. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza TFF dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.7. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza TFF dla różnych rozpuszczalników.

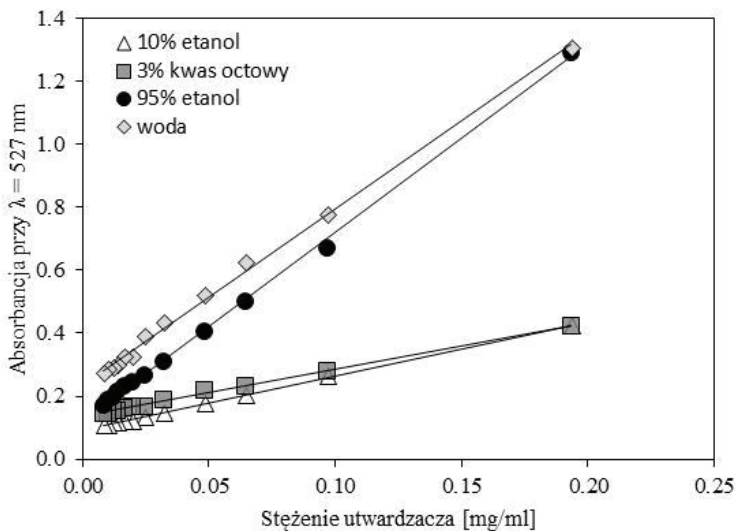
Krzywa wykorzystująca absorpcję przy $\lambda = 527$ nm charakteryzowała się najlepszą liniowością w przypadku 95% etanolu, 10% etanolu i wody (odpowiednio: $R^2 = 0,998$, $R^2 = 0,993$, $R^2 = 0,999$). W przypadku 3% kwasu octowego liniowość była gorsza ($R^2 = 0,971$) i w przypadku tego rozpuszczalnika najlepszą liniowość wykazała krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji ($R^2 = 0,973$). Krzywa absorpcji przy $\lambda = 430$ nm charakteryzowała się najgorszą liniowością w przypadku wszystkich rozpuszczalników. Również granice wykrywalności i oznaczalności były najniższe dla większości rozpuszczalników w przypadku krzywej „527 nm” i wahały się w granicach odpowiednio 0,00003 mg/ml – 0,00243 mg/ml oraz 0,0001 mg/ml – 0,00729 mg/ml. Jedynie w przypadku 3% kwasu octowego granice te były najlepsze dla krzywej wykorzystującej stosunek absorpcji (LOD = 0,00227 mg/ml, LOQ = 0,00680 mg/ml).

Tabela 5.2. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza TFF.

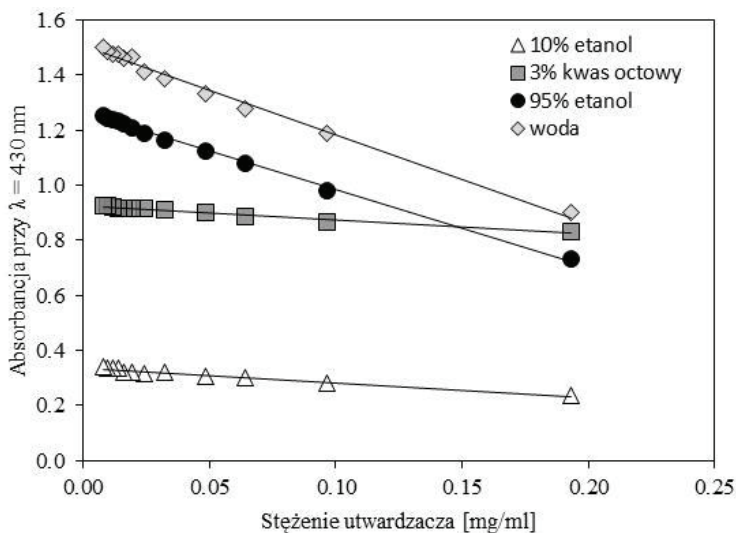
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -3,22x + 1,322$	0,981	15,05	15,41	46,22
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,54x + 0,136$	0,998	1,45	0,87	2,60
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 6,37x + 0,073$	0,989	17,56	9,09	27,28
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,85x + 0,308$	0,973	5,80	22,42	67,26
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,69x + 0,667$	0,994	4,41	5,40	16,20
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 14,07x + 0,142$	0,993	24,21	5,68	17,04
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,41x + 0,867$	0,913	9,31	75,55	226,66
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,02x + 0,119$	0,971	14,87	24,30	72,91
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,53x + 0,136$	0,973	17,39	22,68	68,03
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -5,03x + 1,415$	0,912	117,23	76,81	230,43
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 8,34x + 0,196$	0,999	0,89	0,35	1,06
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 10,42x + 0,082$	0,995	12,80	4,05	12,16

5.2.3. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza ET

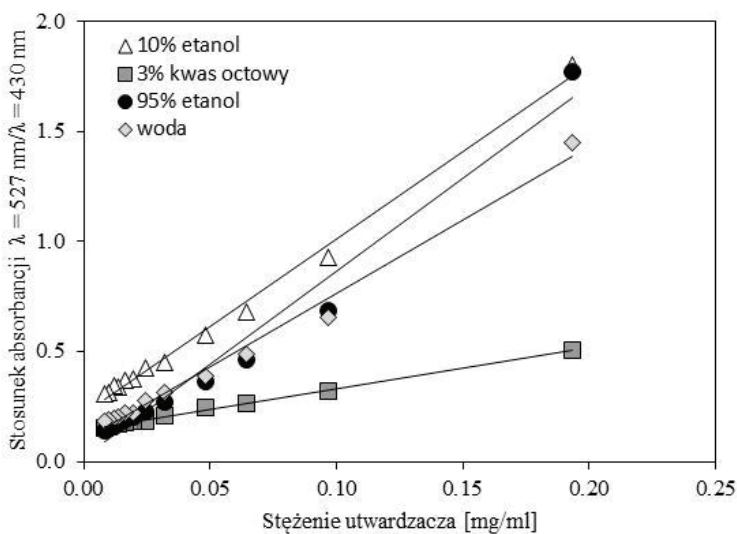
Na ryc. 5.8., 5.9. oraz 5.10. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza ET, zaś w tabeli 5.3. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.8. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza ET dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.9. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza ET dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.10. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza ET dla różnych rozpuszczalników.

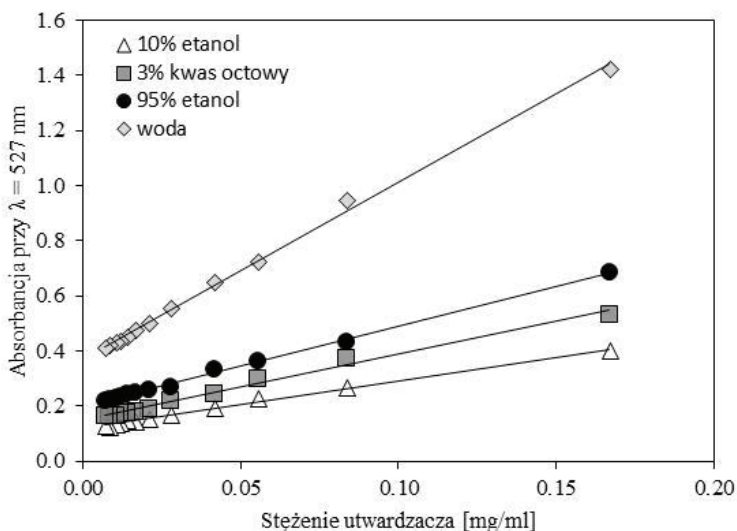
W przypadku wszystkich rozpuszczalników, oprócz 3% kwasu octowego, krzywa absorpcji przy $\lambda = 527$ nm charakteryzowała się najlepszą liniowością potwierdzoną przez wartości współczynników determinacji (0,997 – 0,999). Dla 3% kwasu octowego najlepsza okazała się krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji ($R^2 = 0,998$). Krzywa absorpcji przy $\lambda = 430$ nm charakteryzowała się najgorszą liniowością w przypadku wszystkich rozpuszczalników. Podobny obraz daje analiza granic wykrywalności i oznaczalności. W przypadku krzywej najlepszej dla 3% kwasu octowego wynosiły one odpowiednio 0,00025 mg/ml oraz 0,00074 mg/ml, zaś w pozostałych przypadkach, gdy najlepsza okazywała się krzywa „527 nm”, wynosiły one od 0,00007 mg/ml do 0,00032 mg/ml oraz od 0,00022 mg/ml do 0,00097 mg/ml.

Tabela 5.3. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza ET.

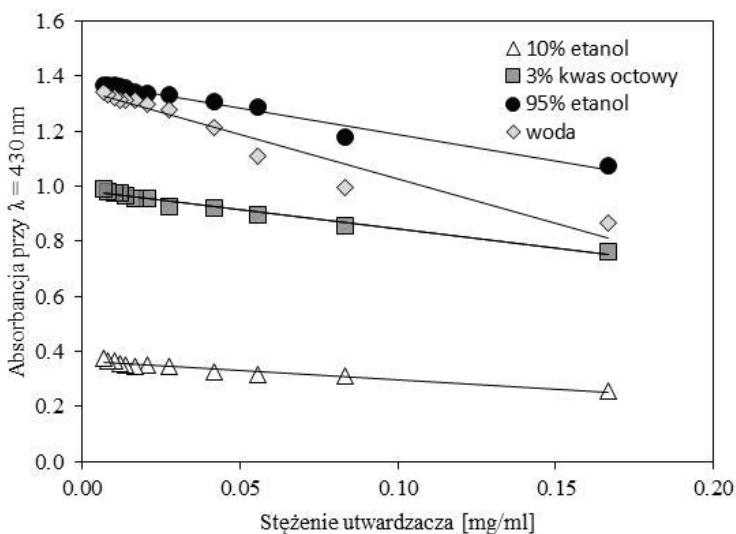
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -2,81x + 1,266$	0,997	3,31	3,88	11,63
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,95x + 0,125$	0,998	3,14	1,74	5,22
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 8,45x + 0,020$	0,973	88,73	34,65	103,96
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,55x + 0,337$	0,971	6,19	37,21	111,62
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,72x + 0,091$	0,999	0,38	0,73	2,19
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 7,92x + 0,221$	0,993	19,01	7,92	23,75
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,51x + 0,925$	0,978	4,42	28,21	84,64
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,48x + 0,137$	0,996	2,01	4,47	13,41
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 1,88x + 0,144$	0,998	1,40	2,47	7,40
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -3,23x + 1,509$	0,991	10,80	11,14	33,52
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,59x + 0,235$	0,997	5,42	3,22	9,66
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 6,63x + 0,099$	0,988	31,61	15,62	46,86

5.2.4. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PAC

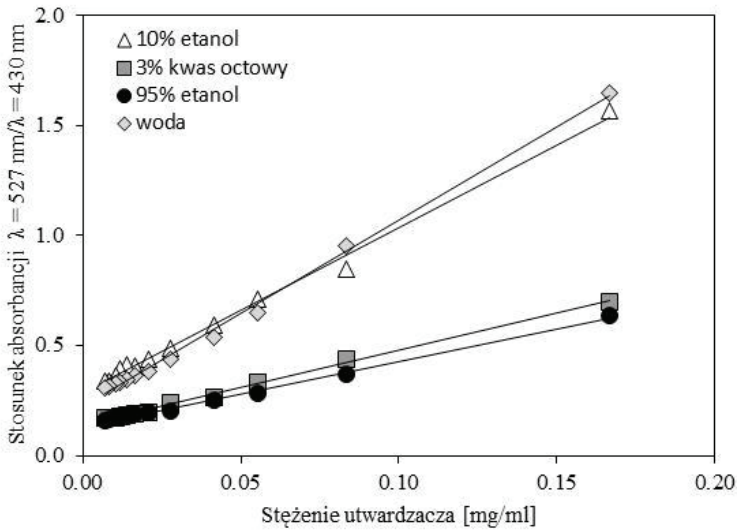
Na ryc. 5.11., 5.12. oraz 5.13. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza PAC, zaś w tabeli 5.4. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.11. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAC dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.12. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAC dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.13. Stosunek absorancji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAC dla różnych rozpuszczalników.

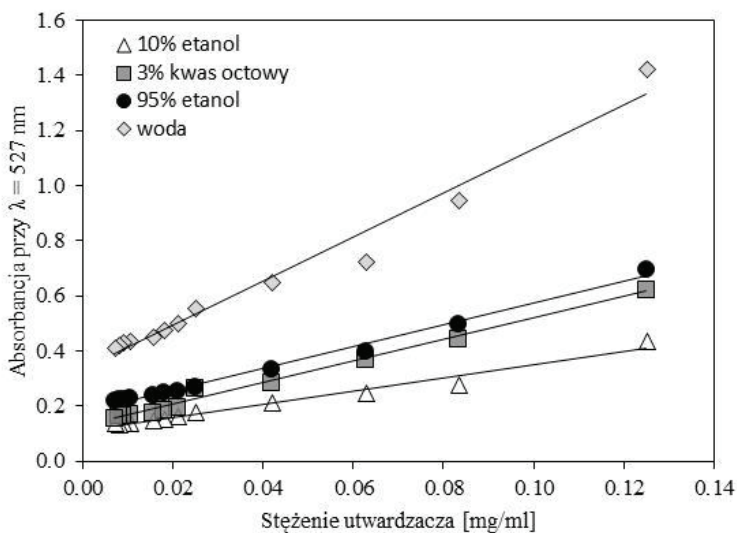
W przypadku wszystkich rozpuszczalników krzywą o najlepszej liniowości okazała się krzywa absorancji przy $\lambda = 527$ nm, której współczynniki determinacji wynosiły od 0,995 do 0,998. Jedynie w przypadku etanolu krzywa wykorzystująca stosunek absorancji wykazała się podobną liniowością. Także granice wykrywalności i oznaczalności były najlepsze dla krzywej absorancji przy $\lambda = 527$ nm i wahały się odpowiednio w granicach 0,00022 mg/ml – 0,00048 mg/ml oraz 0,00065 mg/ml – 0,00144 mg/ml.

Tabela 5.4. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PAC.

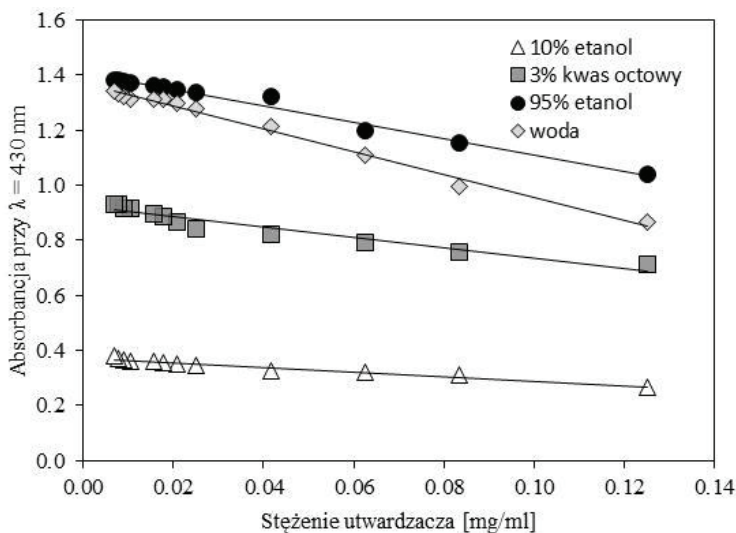
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,91x + 1,382$	0,975	16,37	28,16	84,49
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,90x + 0,201$	0,998	1,89	2,15	6,46
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,95x + 0,134$	0,996	3,84	4,29	12,88
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,68x + 0,364$	0,948	12,35	59,76	179,29
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,72x + 0,117$	0,995	2,51	4,81	14,42
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 7,51x + 0,284$	0,995	11,75	5,16	15,49
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,40x + 0,984$	0,970	14,30	33,69	101,07
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,39x + 0,149$	0,996	3,61	3,51	10,54
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 3,39x + 0,139$	0,989	8,61	11,85	35,54
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -3,24x + 1,350$	0,942	65,54	66,64	199,92
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 6,43x + 0,369$	0,997	5,25	2,70	8,09
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 8,47x + 0,221$	0,996	10,41	4,06	12,17

5.2.5. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PF

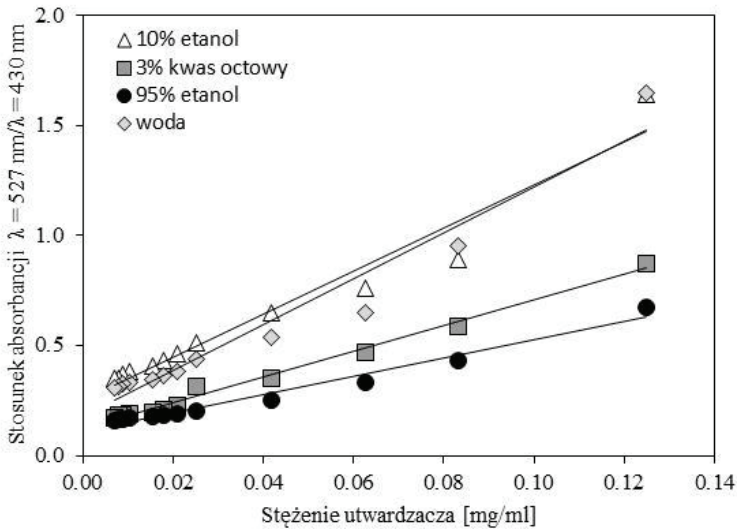
Na ryc. 5.14., 5.15. oraz 5.16. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza PF, zaś w tabeli 5.5. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.14. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PF dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.15. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PF dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.16. Stosunek absorancji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PF dla różnych rozpuszczalników.

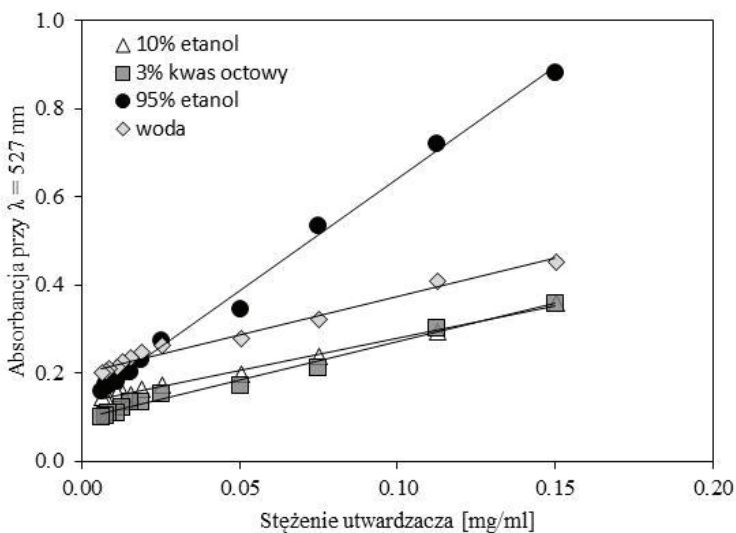
W przypadku 95% etanolu oraz 10% etanolu krzywa wykorzystująca absorancję przy $\lambda = 527$ nm charakteryzowała się najlepszą liniowością, a jej współczynniki determinacji wynosiły odpowiednio 0,990 i 0,976, a więc były niższe niż w przypadku wcześniejszych utwardzaczy. W przypadku 3% kwasu octowego najlepszą liniowość wykazała krzywa wykorzystująca stosunek absorancji ($R^2 = 0,990$), a w przypadku wody krzywa absorancji przy $\lambda = 430$ nm ($R^2 = 0,991$). Granice wykrywalności i oznaczalności dla najlepszych krzywych wynosiły odpowiednio 0,00090 mg/ml i 0,00270 mg/ml (95% etanol), 0,00226 mg/ml i 0,00677 mg/ml (10% etanol), 0,00098 mg/ml i 0,00295 mg/ml (3% kwas octowy) oraz 0,00079 mg/ml i 0,00238 g/ml (woda).

Tabela 5.5. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PF.

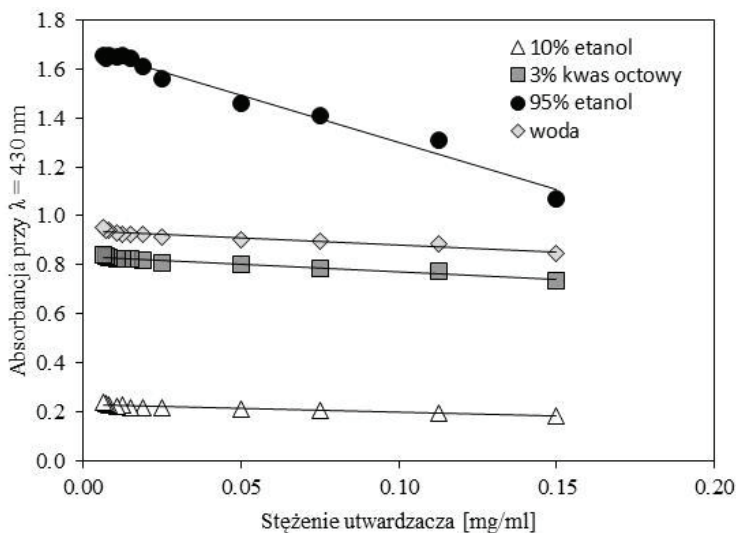
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -2,97x + 1,408$	0,984	13,64	15,10	45,30
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 3,92x + 0,181$	0,990	10,73	9,01	27,03
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 4,12x + 0,111$	0,977	27,78	22,22	66,67
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,84x + 0,372$	0,943	14,18	55,35	166,05
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,38x + 0,110$	0,976	16,32	22,58	67,74
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 9,78x + 0,253$	0,950	142,61	48,09	144,28
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,88x + 0,923$	0,931	38,81	67,98	203,95
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 3,89x + 0,129$	0,989	11,59	9,83	29,48
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 5,83x + 0,122$	0,990	16,12	9,12	27,36
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -4,17x + 1,373$	0,991	10,03	26,01	78,02
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 7,97x + 0,335$	0,973	62,84	7,92	23,76
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 10,37x + 0,180$	0,949	155,31	49,40	148,20

5.2.6. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza IDA

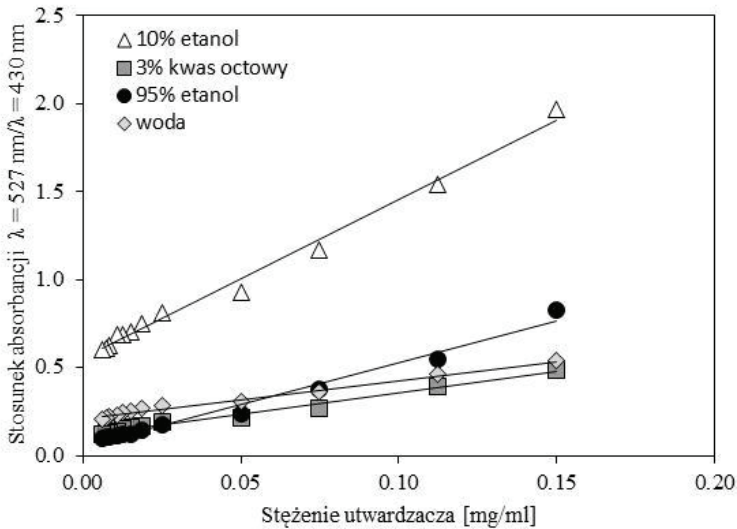
Na ryc. 5.17., 5.18. oraz 5.19. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza IDA, zaś w tabeli 5.6. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc.5.17. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza IDA dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.18. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza IDA dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.19. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza IDA dla różnych rozpuszczalników.

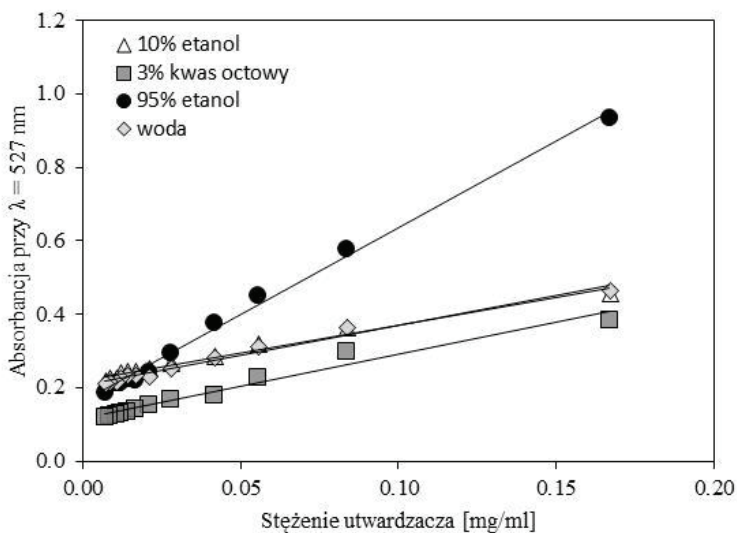
W przypadku wszystkich rozpuszczalników najlepszą liniowością charakteryzowała się krzywa absorpcji przy $\lambda = 527$ nm, której współczynniki determinacji wynosiły od 0,987 do 0,995. W przypadku 3% kwasu octowego zbliżoną liniowość ($R^2 = 0,988$) wykazała krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji. Podobnie granice wykrywalności i oznaczalności były najniższe dla krzywej „527 nm” i mieściły się w przedziale odpowiednio 0,00048 mg/ml – 0,00145 mg/ml oraz 0,00144 mg/ml – 0,00436 mg/ml.

Tabela 5.6. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza IDA.

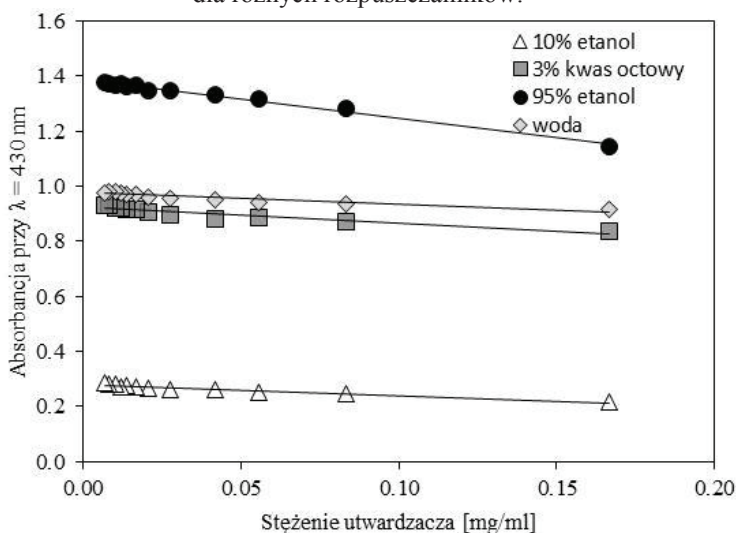
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -3,85x + 1,685$	0,978	29,37	25,15	75,45
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,09x + 0,131$	0,995	7,80	5,06	15,17
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 4,77x + 0,052$	0,983	28,29	19,56	58,68
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,32x + 0,228$	0,904	11,34	116,62	349,85
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,46x + 0,132$	0,995	2,13	4,80	14,41
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 8,99x + 0,555$	0,991	27,94	10,26	30,77
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,61x + 0,833$	0,947	11,66	62,45	187,34
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,739x + 0,096$	0,988	7,32	13,93	41,78
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,42x + 0,112$	0,988	9,96	13,56	40,68
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,59x + 0,939$	0,913	19,12	106,14	318,42
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,74x + 0,200$	0,987	9,55	14,54	43,63
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,17x + 0,210$	0,984	9,65	18,40	55,20

5.2.7. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza KT

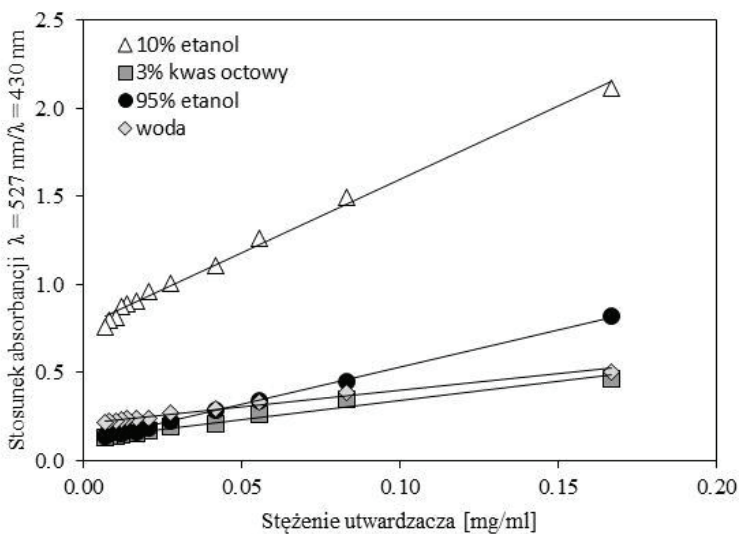
Na ryc. 5.20., 5.21. oraz 5.22. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza KT, zaś w tabeli 5.7. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.20. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza KT dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.21. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza KT dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.22. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza KT dla różnych rozpuszczalników.

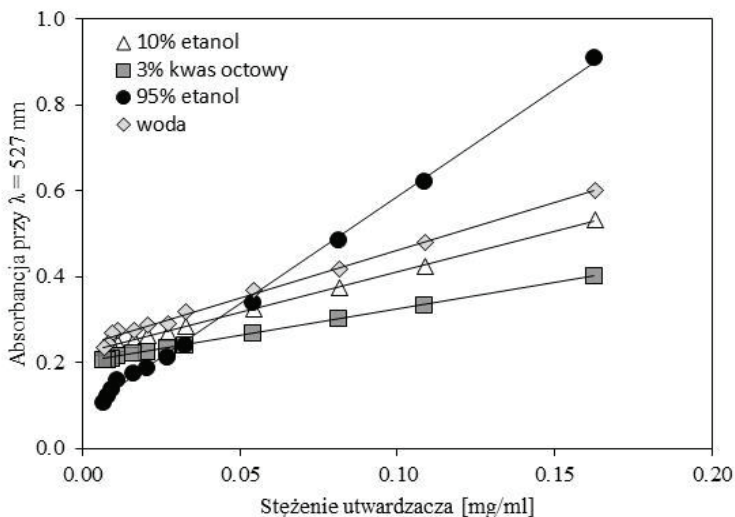
W przypadku 95% etanolu oraz 10% etanolu najlepszą liniowością charakteryzowała się krzywa wykorzystująca absorpcję przy $\lambda = 527$ nm ($R^2 = 0,998$ oraz $R^2 = 0,993$), zaś w przypadku 3% kwasu octowego ($R^2 = 0,977$) i wody ($R^2 = 0,981$) była to krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji. Tą samą prawidłowość można zauważyć w przypadku granic wykrywalności i oznaczalności. Krzywa absorpcji przy $\lambda = 527$ nm charakteryzowała się najmniejszymi wartościami tych parametrów dla 95% etanolu (odpowiednio 0,00017 mg/ml i 0,00050 mg/ml) i 10% etanolu (odpowiednio 0,00077 mg/ml i 0,00232 mg/ml), zaś krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji była najlepsza w przypadku 3% kwasu octowego (odpowiednio 0,0025 mg/ml i 0,0075 mg/ml) i wody (odpowiednio 0,00206 mg/ml i 0,00618 mg/ml).

Tabela 5.7. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza KT.

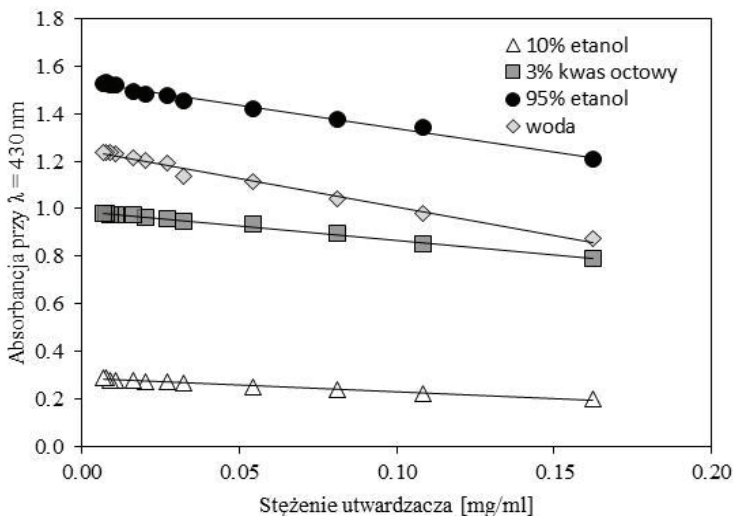
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,40x + 1,387$	0,989	5,27	12,40	37,20
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 4,73x + 0,163$	0,998	2,16	1,68	5,04
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 4,24x + 0,104$	0,995	7,61	5,30	15,89
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,41x + 0,279$	0,930	10,12	80,95	242,84
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,49x + 0,220$	0,993	19,55	7,72	23,15
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 8,35x + 0,758$	0,979	10,66	23,52	70,56
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,58x + 0,933$	0,895	21,76	124,27	372,81
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,74x + 0,116$	0,968	18,84	35,57	106,72
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,17x + 0,123$	0,977	16,44	24,99	74,97
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,42x + 0,976$	0,854	22,40	176,57	529,72
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,62x + 0,206$	0,980	10,93	22,14	66,42
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 1,87x + 0,209$	0,981	11,70	20,61	61,84

5.2.8. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza Saturamid 10/50

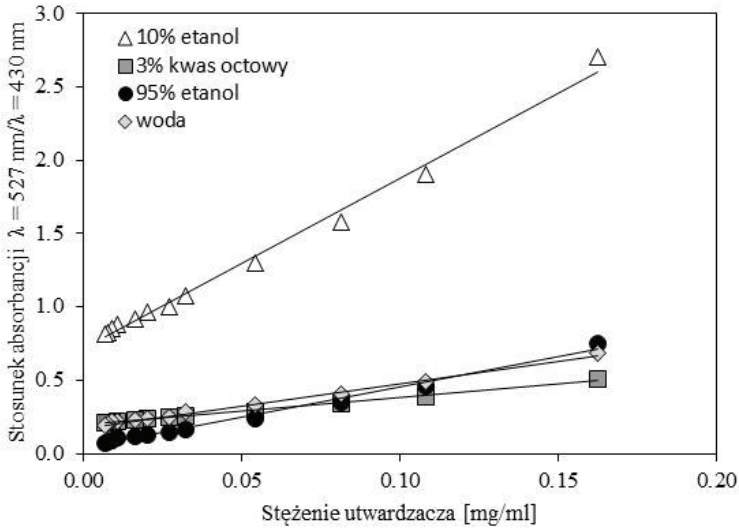
Na ryc. 5.23., 5.24. oraz 5.25. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza Saturamid 10/50, zaś w tabeli 5.8. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.23. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Saturamid 10/50 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.24. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Saturamid 10/50 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.25. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Saturamid 10/50 dla różnych rozpuszczalników.

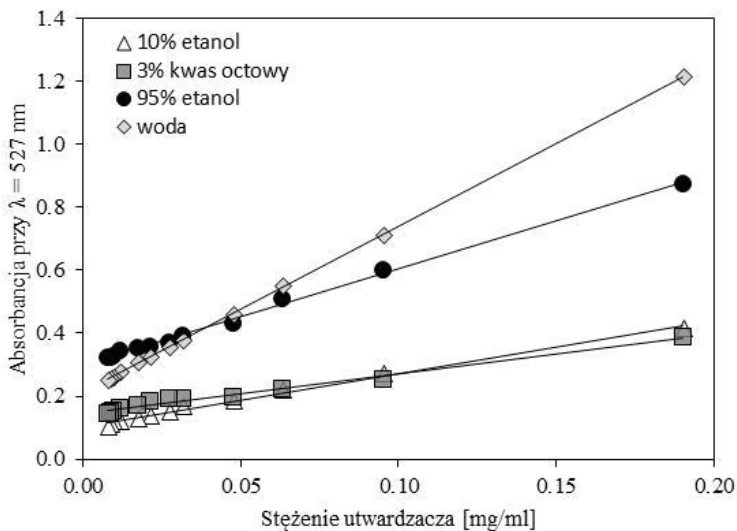
W przypadku wszystkich rozpuszczalników najlepszą liniowością charakteryzowała się krzywa absorpcji przy $\lambda = 527$ nm, której współczynniki determinacji wynosiły od 0,994 do 0,998. Również granice wykrywalności i oznaczalności okazały się najniższe dla tej samej krzywej i mieściły się w przedziale odpowiednio 0,00005 mg/ml – 0,00080 mg/ml oraz 0,00015 mg/ml – 0,00241 mg/ml.

Tabela 5.8. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza Saturamid 10/50.

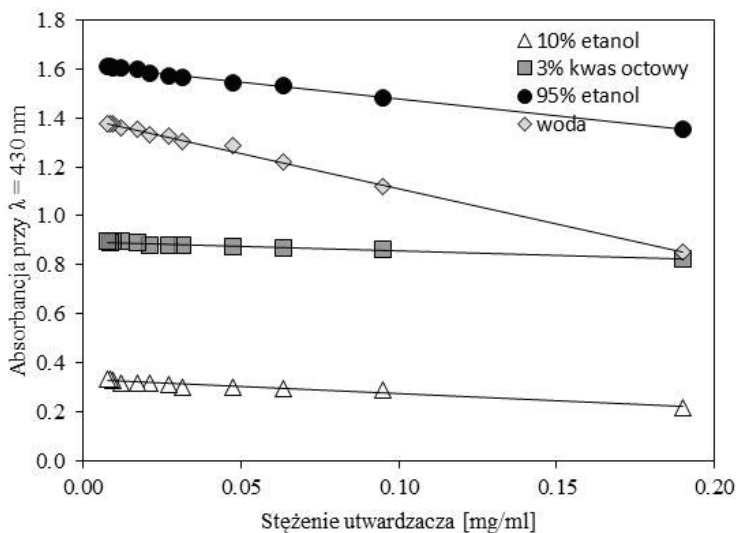
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,95x + 1,535$	0,987	8,95	15,11	45,34
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,01x + 0,084$	0,998	3,52	2,32	6,95
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 4,15x + 0,039$	0,991	13,87	11,02	33,07
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,56x + 0,285$	0,980	3,98	23,32	69,97
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,90x + 0,221$	0,998	0,30	0,51	1,54
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 11,63x + 0,714$	0,992	34,39	9,75	29,25
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,23x + 0,991$	0,992	3,26	8,72	26,16
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,24x + 0,199$	0,998	0,27	0,71	2,12
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 1,86x + 0,194$	0,995	3,10	5,48	16,43
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -2,40x + 1,249$	0,986	12,02	16,53	49,58
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,23x + 0,238$	0,994	5,43	8,02	24,07
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 3,00x + 0,175$	0,993	7,60	8,34	25,01

5.2.9. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PAT 125

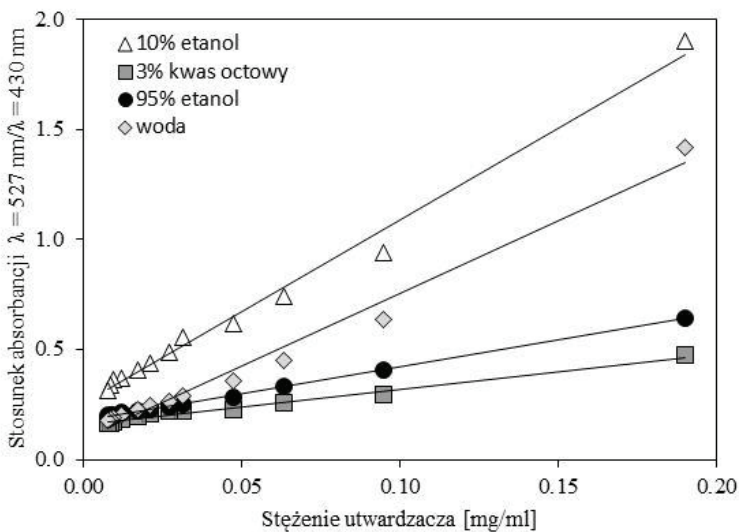
Na ryc. 5.26., 5.27. oraz 5.28. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza PAT 125, zaś w tabeli 5.9. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.26. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 125 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.27. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 125 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.28. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 125 dla różnych rozpuszczalników.

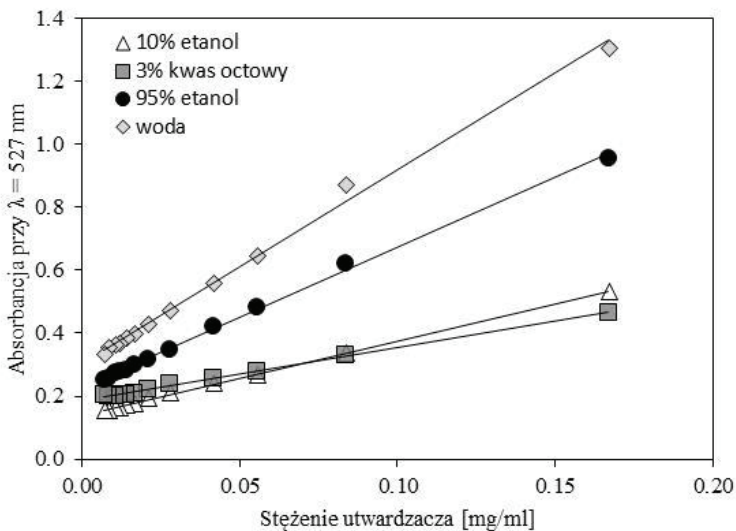
W przypadku roztworu 95% etanolu najlepszą liniowością wykazała się krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji ($R^2 = 0,998$), zaś w pozostałych przypadkach krzywa absorpcji przy $\lambda = 527$ nm o wartościach współczynników determinacji w przedziale 0,986 – 0,998. Dla krzywej o najlepszej liniowości w przypadku 95% etanolu wartości granic wykrywalności i oznaczalności wynosiły odpowiednio 0,00026 mg/ml i 0,00077 mg/ml, zaś w przypadku pozostałych rozpuszczalników wartości te wahały się w granicach odpowiednio 0,00002 mg/ml – 0,00174 mg/ml oraz 0,00006 mg/ml – 0,00522 mg/ml.

Tabela 5.9. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PAT 125

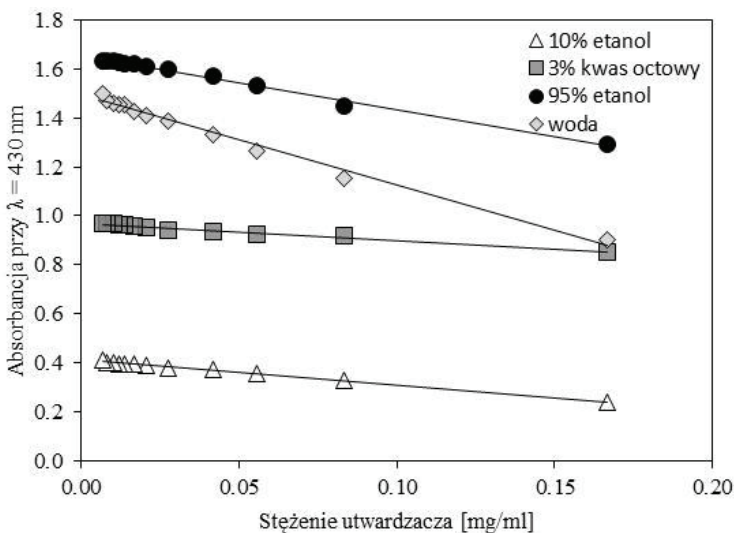
Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,39x + 1,617$	0,995	2,62	6,17	18,52
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 3,06x + 0,299$	0,996	3,71	4,01	12,02
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,44x + 0,177$	0,998	1,89	2,56	7,69
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,57x + 0,330$	0,951	11,06	64,02	192,05
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,69x + 0,102$	0,993	4,30	8,40	25,20
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 8,53x + 0,253$	0,990	31,55	12,46	37,38
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,38x + 0,895$	0,975	3,68	31,57	94,71
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,25x + 0,147$	0,986	6,66	17,41	52,24
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 1,59x + 0,161$	0,984	8,42	17,55	52,64
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -2,88x + 1,401$	0,997	3,33	3,82	11,45
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 5,27x + 0,210$	0,999	0,29	0,18	0,55
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 6,60x + 0,095$	0,982	45,02	22,51	67,53

5.2.10. Walidacja krzywych kalibracyjnych utwardzacza PAT 140

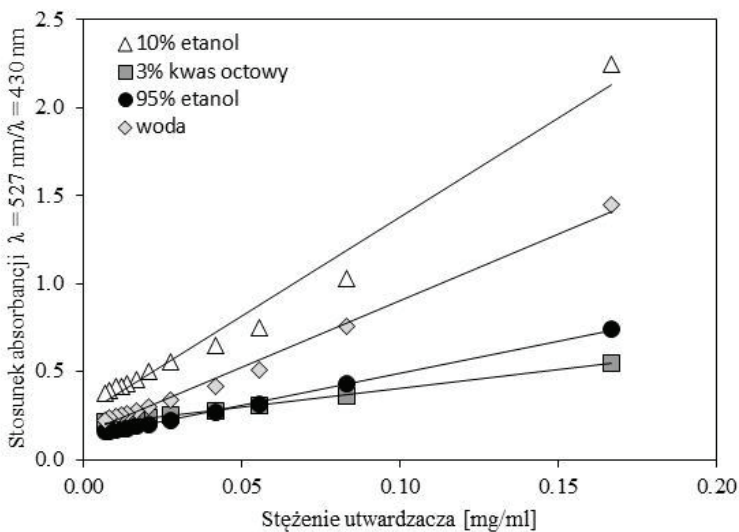
Na ryc. 5.29., 5.30. oraz 5.31. przedstawiono krzywe kalibracyjne uzyskane dla utwardzacza PAT 140, zaś w tabeli 5.10. zestawiono wyznaczone parametry statystyczne krzywych.



Ryc. 5.29. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 140 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.30. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 140 dla różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.31. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 140 dla różnych rozpuszczalników.

W przypadku wszystkich rozpuszczalników najlepszą liniowością charakteryzowała się krzywa absorpcji przy $\lambda = 527$ nm, której współczynniki determinacji wynosiły od 0,995 do 0,999, aczkolwiek w przypadku 95% etanolu i 3% kwasu octowego taką samą liniowością charakteryzowała się krzywa wykorzystująca stosunek absorpcji. Najniższe wartości granicy wykrywalności i oznaczalności dla 95% etanolu występują w przypadku krzywej wykorzystującej stosunek absorpcji (LOD = 0,00014 mg/ml, LOQ = 0,00043 mg/ml). Dla pozostałych rozpuszczalników były one najniższe w przypadku krzywej absorpcji przy $\lambda = 527$ nm i mieściły się odpowiednio w przedziale 0,00007 mg/ml – 0,00050 mg/ml oraz w przedziale 0,00021 mg/ml – 0,00149 mg/ml.

Tabela 5.10. Równania liniowe, współczynniki R^2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PAT 140.

Krzywa wzorcowa	Równanie liniowe	R^2	SD(C) $\cdot 10^{-4}$	LOD [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$	LOQ [mg/ml] $\cdot 10^{-4}$
95% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -2,19x + 1,654$	0,994	4,23	6,36	19,08
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 4,46x + 0,229$	0,998	2,95	2,18	6,54
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 3,66x + 0,124$	0,998	1,58	1,42	4,26
10% etanol					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -1,03x + 0,411$	0,994	1,85	5,91	17,74
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 2,36x + 0,139$	0,999	0,50	0,70	2,09
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 11,26x + 0,249$	0,977	87,13	25,53	76,60
3% kwas octowy					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -0,71x + 0,970$	0,977	5,49	25,35	76,06
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 1,68x + 0,188$	0,997	1,41	2,76	8,28
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 2,12x + 0,189$	0,997	1,80	2,80	8,40
woda					
A($\lambda=430$ nm)	$y = -3,69x + 1,495$	0,989	12,93	11,54	34,61
A($\lambda = 527$ nm)	$y = 6,17x + 0,301$	0,995	9,27	4,95	14,85
A($\lambda=527$ nm) / A($\lambda=430$ nm)	$y = 7,54x + 0,148$	0,992	18,43	8,06	24,19

5.2.11. Wybór krzywej kalibracyjnej

Na podstawie przedstawionej analizy można stwierdzić, iż to krzywa wykorzystująca absorbancję przy $\lambda = 527$ nm najlepiej nadaje się do celów analitycznych. W większości z analizowanych układów to właśnie ta krzywa charakteryzowała się najlepszą liniowością oraz najniższymi granicami wykrywalności i oznaczalności. Na 40 analizowanych przypadków (10 utwardzaczy, każdy w 4 rozpuszczalnikach) aż w 31 z nich najlepsza okazała się krzywa absorbancji przy $\lambda = 527$ nm. W 8 przypadkach (w tym 5-krotnie w przypadku 3% kwasu octowego) była to krzywa wykorzystująca stosunek absorbancji, zaś tylko w 1 przypadku krzywa wykorzystująca absorbancję przy $\lambda = 430$ nm (utwardzacz PF w wodzie). W tabeli 5.11. zestawiono średnie wartości współczynników R^2 , odchyłeń standardowych wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granic wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych.

Tabela 5.11. Średnie wartości współczynników R^2 , odchyłeń standardowych wyrazu wolnego (SD(C)), granic wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla wszystkich rozpuszczalników.

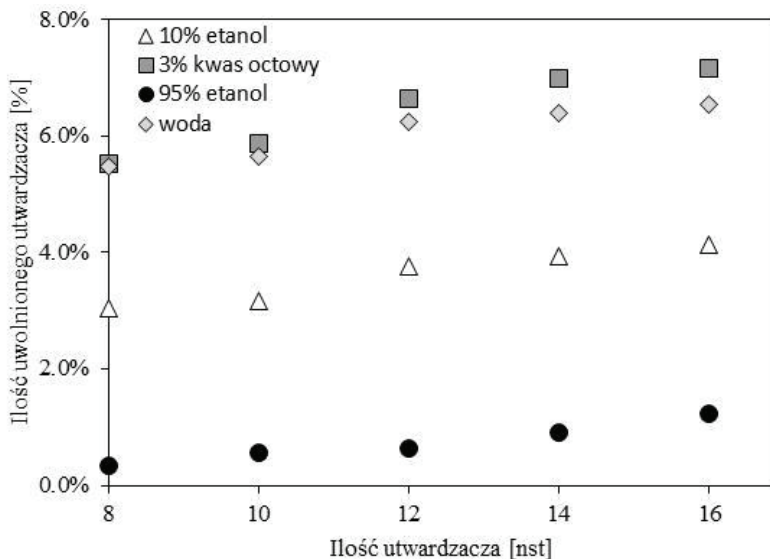
Krzywa wzorcowa	R^2	SD(C)	LOD [mg/ml]	LOQ [mg/ml]
$A_{(\lambda=430 \text{ nm})}$	0,961	0,001477	0,004314	0,012942
$A_{(\lambda = 527 \text{ nm})}$	0,992	0,000700	0,000819	0,002458
$A_{(\lambda=527 \text{ nm})} / A_{(\lambda=430 \text{ nm})}$	0,986	0,003509	0,001443	0,004330

Najlepszy średni współczynnik determinacji, jak również najniższe wartości granic wykrywalności i oznaczalności uzyskano w przypadku krzywej wykorzystującej absorbancję przy $\lambda = 527$ nm, przy czym granice te były około 2-krotnie mniejsze niż w przypadku krzywej wykorzystującej stosunek absorbancji i około 5-krotnie mniejsze niż w przypadku krzywej wykorzystującej absorbancję przy $\lambda = 430$ nm. Wskazuje to, że racjonalnym jest wybór krzywej absorbancji przy $\lambda = 527$ nm jako krzywej kalibracyjnej.

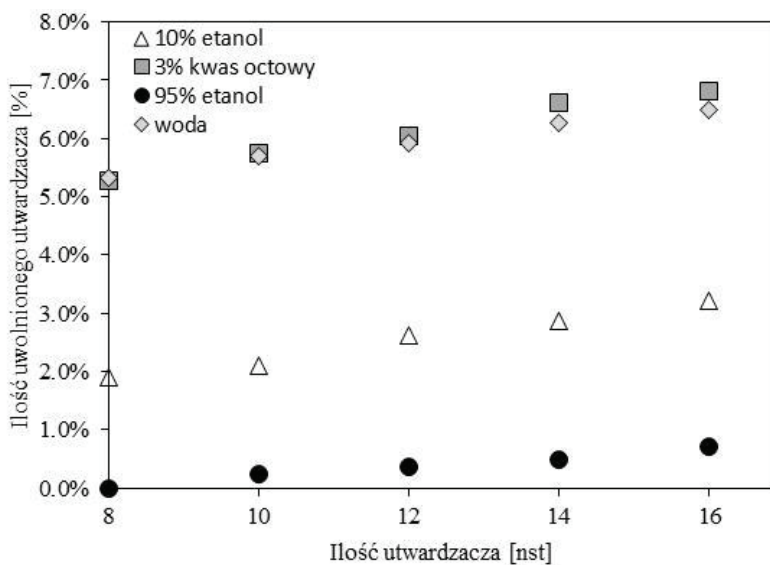
5.3. ILOŚCIOWA CHARAKTERYSTYKA UWALNIANIA UTWARDZACZY Z ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

W celu oznaczenia ilości utwardzacza aminowanego uwalnianego z żywic epoksydowych, posłużono się opisaną wcześniej metodyką, tzn. ekstrahowano sporządzone pastylki żywicy przy użyciu różnych rozpuszczalników. Jak wspomniano, użytymi rozpuszczalnikami były powszechnie stosowane stymulanty żywności, zaś badanymi żywicami epoksydowymi były Epidian 5, Epidian 52, Epidian 53 oraz Epidian 57. Do utwardzania żywic stosowano utwardzacz Z1. Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawiono na

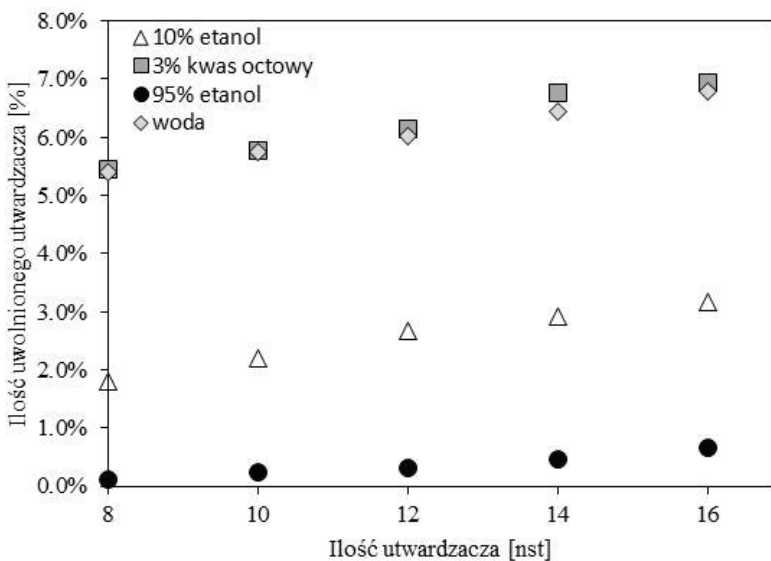
ryc. 5.32., 5.33., 5.34. i 5.35., pokazując ilość uwolnionego utwardzacza, wyrażoną jako % masy, w funkcji jego zawartości w żywicy, wyrażonej w nst.



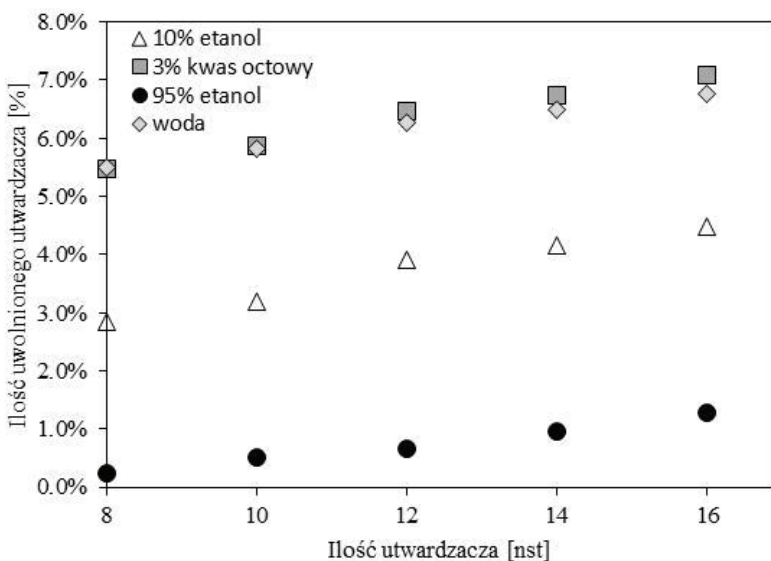
Ryc. 5.32. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 przy użyciu różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.33. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 52 przy użyciu różnych rozpuszczalników.



Ryc. 5.34. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 53 przy użyciu różnych rozpuszczalników.

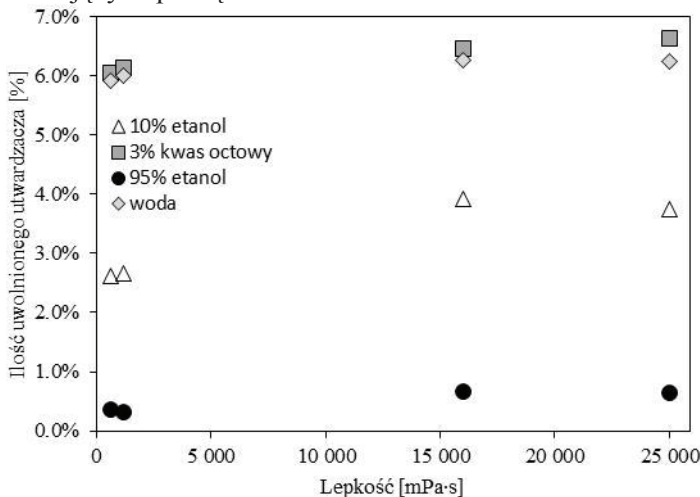


Ryc. 5.35. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 57 przy użyciu różnych rozpuszczalników.

We wszystkich przypadkach istniała liniowa zależność pomiędzy ilością uwolnionego utwardzacza a początkową zawartością utwardzacza w próbce

żywicy. Wyraźna była także korelacja pomiędzy polarnością rozpuszczalnika a ilością uwolnionego utwardzacza. Najmniejszą ilość utwardzacza ekstrahowano w przypadku 95% roztworu etanolu, który był również najmniej polarnym rozpuszczalnikiem. Tylko w przypadku maksymalnej zawartości utwardzacza w żywicy, tj. 16 nst, uzyskano uwalnianie przekraczające 1% początkowej masy utwardzacza, podczas gdy dla mniejszych zawartości utwardzacza w żywicy uwolniona ilość utwardzacza była rzędu dziesiątych części procenta. W przypadku 10% roztworu etanolu, a więc rozpuszczalnika o większej polarności, ilość uwolnionego utwardzacza była wyraźnie większa i wahała się od około 2% do 4,5% w zależności od początkowej zawartości utwardzacza. Największe uwalnianie utwardzaczy aminowych zaobserwowano w przypadku 3% kwasu octowego i wody, a więc najbardziej polarnych z używanych rozpuszczalników. Wartości uzyskane dla obu rozpuszczalników były podobne i w przypadku wody wynosiły od 5% do blisko 7%, a w przypadku 3% kwasu octowego wahały się w granicach 5,5% – 7,2%. Uzyskane wyniki pokazały, że uwalnianie utwardzaczy aminowych z żywic epoksydowych jest dość znaczne, zwłaszcza w przypadku rozpuszczalników o dużej polarności.

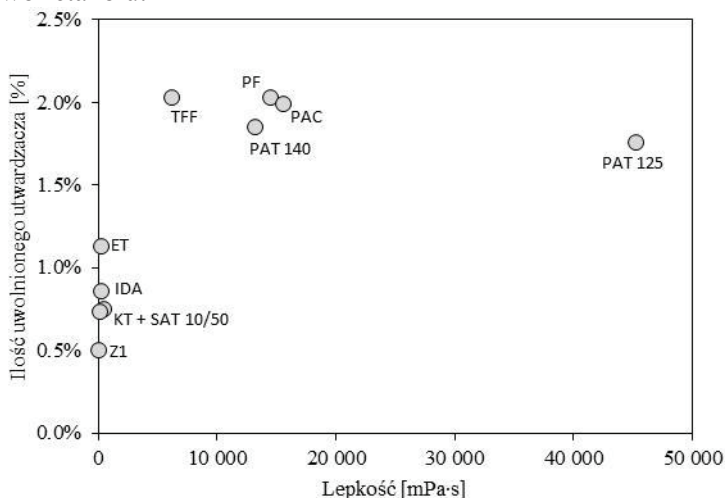
Istotną kwestią było porównanie uwalniania utwardzaczy aminowych z różnych żywic epoksydowych i ewentualne skorelowanie uwalnianych ilości z właściwościami tych żywic. Badane żywice epoksydowe różniły się m.in. lepkością i dla poszczególnych żywic wynosiła ona: Epidian 5 – 25000 mPa·s; Epidian 52 – 600 mPa·s; Epidian 53 – 1200 mPa·s; Epidian 57 – 16000 mPa·s. Na ryc. 5.36. przedstawiono ilości uwolnionego utwardzacza w funkcji lepkości żywicy epoksydowej, porównując uwalnianie utwardzacza aminowego dla próbek zawierających początkowo 12 nst utwardzacza.



Ryc. 5.36. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywic epoksydowych o różniącej się lepkości.

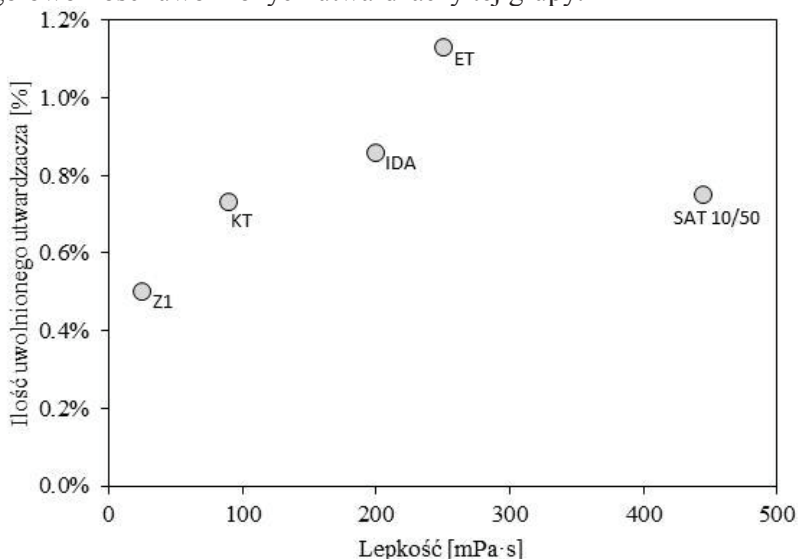
Zaobserwowano różnice w ilości uwalnianych utwardzaczy aminowych pomiędzy próbkami żywicy różniącej się lepkością. W przypadku dwóch żywic o najmniejszej lepkości, tj. Epidianu 52 ($\eta = 600 \text{ m}\cdot\text{Pas}$) i Epidianu 53 ($\eta = 1200 \text{ m}\cdot\text{Pas}$), uwolnione ilości były mniejsze niż w przypadku żywic o większej lepkości, tj. Epidianu 5 ($\eta = 25000 \text{ m}\cdot\text{Pas}$) i Epidianu 57 ($\eta = 16000 \text{ m}\cdot\text{Pas}$). Wyniki te sugerują, że duża lepkość żywicy może utrudniać penetrację utwardzacza aminowego do wnętrza polimeru epoksydowego i tym samym zwiększać jego podatność na ekstrakcję. Jednocześnie zaobserwowano, że różnice pomiędzy tymi dwoma klasami żywic epoksydowych zależą od polarności środowiska ekstrakcyjnego. W przypadku najmniej polarnego 95% roztworu etanolu aminy o małej lepkości charakteryzowały się dwukrotnie mniejszym uwalnianiem utwardzacza niż aminy o dużej lepkości. W przypadku bardziej polarnego 10% roztworu etanolu różnica pomiędzy dwiema klasami żywic była mniejsza, zaś w przypadku 3% kwasu octowego i wody różnica była minimalna.

Na ilość uwalnianego utwardzacza aminowego wpływ może mieć nie tylko rodzaj żywicy epoksydowej, ale także rodzaj i właściwości samego utwardzacza. Aby ustalić czy taki wpływ rzeczywiście ma miejsce zbadano łącznie 10 utwardzaczy różniących się właściwościami. Podobnie jak w przypadku różnych żywic epoksydowych parametrem, który w istotny sposób wpływa na ilość uwolnionego utwardzacza okazała się lepkość. Na ryc. 5.37. przedstawiono ilość uwolnionego utwardzacza w funkcji jego lepkości. Do badań wybrano próbki żywicy epoksydowej Epidian 5 o początkowej zawartości utwardzacza wynoszącej 12 nst, a jako rozpuszczalnik zastosowano 95% roztwór etanolu.



Ryc. 5.37. Ilości utwardzaczy aminowych uwolnionych z żywicy epoksydowej Epidian 5 w funkcji lepkości utwardzaczy.

Przeprowadzone badania wykazały istnienie dwóch grup utwardzaczy, które charakteryzują się podobnym uwalnianiem w zależności od ich lepkości. Pierwszą grupę stanowią utwardzacze o małej lepkości, mianowicie: Z1 ($\eta = 25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); KT ($\eta = 89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); IDA ($\eta = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); ET ($\eta = 250 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); Saturamid 10/50 ($\eta = 445 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Utwardzacze te charakteryzują się uwalnianiem na poziomie 0,5% – 1,1% w 95% etanolu. Na ryc. 5.38. pokazano szczegółowo ilości uwolnionych utwardzaczy tej grupy.



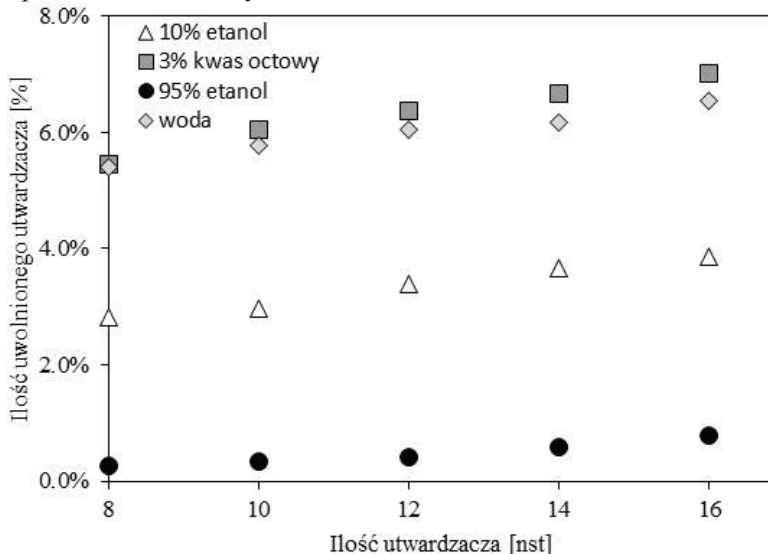
Ryc. 5.38. Ilości utwardzaczy aminowych o małej lepkości uwolnionych z żywicy epoksydowej Epidian 5 w funkcji lepkości utwardzaczy.

Zaobserwowano liniową korelację pomiędzy ilością uwolnionego utwardzacza a jego lepkością dla czterech spośród pięciu utwardzaczy należących do grupy o małej lepkości. Jedynie dla Saturamidu 10/50 ilość uwolnionego utwardzacza znajduje się na poziomie utwardzacza KT pomimo tego, że charakteryzuje się on największą lepkością spośród utwardzaczy tej grupy.

Do drugiej grupy zaliczono utwardzacze o wyraźnie większej lepkości, mianowicie: TFF ($\eta = 6120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); PAT 140 ($\eta = 13140 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); PF ($\eta = 14451 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); PAC ($\eta = 15600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); PAT 125 ($\eta = 45235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Utwardzacze z tej grupy charakteryzują się uwalnianiem wynoszącym około 2%, aczkolwiek w tym przypadku nie ma zależności pomiędzy ilością uwolnionego utwardzacza a jego lepkością.

Wy tłumaczenie powyższych obserwacji może być podobne jak w przypadku wpływu rodzaju żywicy epoksydowej. Duża lepkość utwardzacza utrudnia penetrację do wnętrza polimeru epoksydowego, a tym samym ułatwia jego wypłukiwanie.

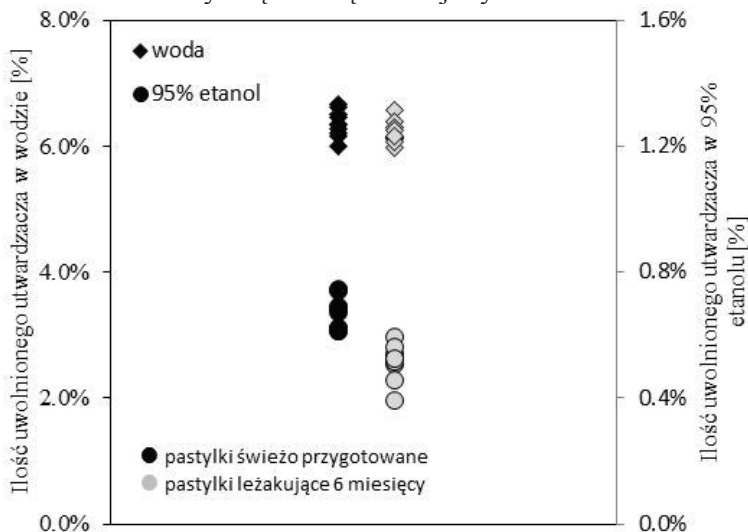
Kolejnym czynnikiem wpływającym na uwalnianie utwardzaczy aminowych może być starzenie się próbek. Aby zbadać wpływ starzenia się polimeru epoksydowego na uwalnianie utwardzacza, pozostawiono próbki utwardzonej żywicy Epidian 5 na okres 6 miesięcy w neutralnych warunkach, aby po upływie tego okresu przeprowadzić ekstrakcję rozpuszczalnikami. Wyniki przedstawiono na ryc. 5.39.



Ryc. 5.39. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 przy użyciu różnych rozpuszczalników po okresie 6-miesięcznego przechowywania.

Długi okres przechowywania próbek żywicy epoksydowej spowodował zmniejszenie ilości uwolnionego utwardzacza w porównaniu z próbkami badanymi krótko po procesie utwardzania. Jednakże, zmiany te nie były jednakowe w przypadku różnych rozpuszczalników. W przypadku 95% roztworu etanolu uwolnione ilości utwardzacza wynosiły od 0,3% do 0,8%, w przypadku 10% roztworu etanolu wynosiły one od 2,8% do 3,8%, w przypadku 3% kwasu octowego od 5,5% do 7%, zaś w przypadku wody wynosiły one od 5,4% do 6,5%. W celu określenia statystycznej istotności różnic pomiędzy populacjami, jak również powtarzalności uzyskiwanych wyników, wykonano pomiary dla 10 próbek żywicy zawierających 12 nst w środowisku wody i 95% etanolu. W przypadku metanolu odchylenie standardowe wyniosło 0,05% oraz 0,06%, odpowiednio dla próbek badanych bezpośrednio po utwardzaniu i po sześciu miesiącach. Przeprowadzając test t Studenta i stosując kryteria rozkładu dwustronnego dla dwóch prób heteroskedastycznych wykazano, że wystąpiły statystycznie istotne różnice pomiędzy obu populacjami. W przypadku wody odchylenia standardowe wyniosły 0,21% i 0,17%, odpowiednio dla próbek badanych bezpośrednio po

utwardzaniu i po sześciu miesiącach. Zastosowanie tego samego testu w tym wypadku doprowadziło do wniosku, że różnica między populacjami nie jest statystycznie istotna. Powyższą analizę ilustruje ryc. 5.40.

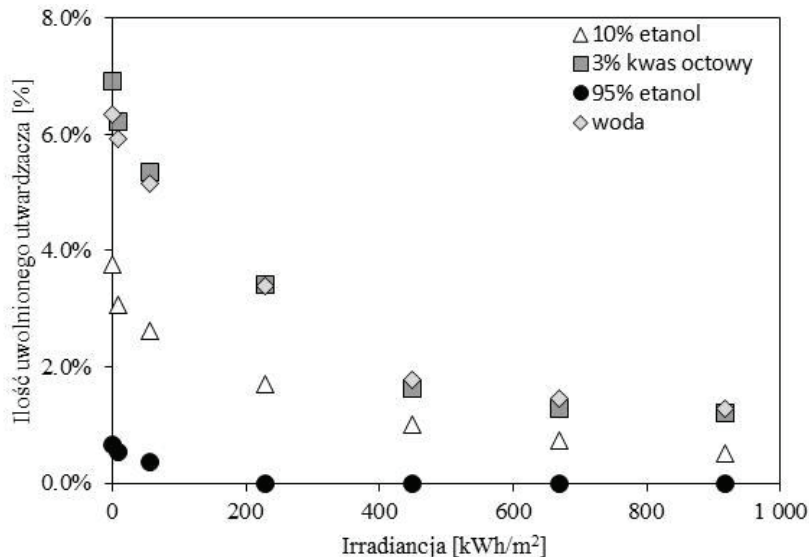


Ryc. 5.40. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 po okresie 6-miesięcznego przechowywania dla serii próbek zawierających 12 nst utwardzacza. Ekstrakcja przy użyciu 95% etanolu i wody.

Z uwagi na polarność trietylenotetraaminy jej powinowactwo do fazy wodnej jest bardzo wysokie, co wykazały badania ekstrakcji. Zaobserwowany brak zmian w ilości uwalnianej aminy dla świeżo przygotowanych próbek w stosunku do tych, które podlegały sześciomiesięcznemu starzeniu, wskazywał na brak dalszego postępu reakcji sieciowania w tym czasie. Statystycznie znamienne różnice obserwowano w przypadku ekstrakcji za pomocą znacznie mniej polarnego rozpuszczalnika, co oznacza, że w trakcie sześciomiesięcznego czasu starzenia dochodziło do częściowej penetracji aminy w głąb utwardzonej mieszanki polimerycznej. Ten fizyczny proces prowadził jednak do tak niewielkiej zmiany powinowactwa aminy do ośrodka, że ekstrakcja za pomocą fazy wodnej prowadziła do uwolnienia całkowitej ilości nie związanej aminy. Ten proces sorpcji aminy wywołany był oddziaływaniami międzycząsteczkowymi słabszymi aniżeli te stabilizujące wodne roztwory aminy, ale jednak silniejszymi niż układu trietylenotetraamina – etanol.

Kolejnym z czynników jakie mogą wpływać na uwalnianie utwardzaczy aminowych z polimerów epoksydowych jest ekspozycja na światło. W celu symulacji takiej ekspozycji zastosowano lampę o widmie światła zbliżonym do słonecznego. Zmierzono moc źródła światła w funkcji odległości od źródła do powierzchni z badanymi próbkami, wybierając odległość 12,5 cm dającą

irradiancję $9,2 \text{ kW/m}^2$. Jednocześnie zmierzono temperaturę, aby uniknąć przegrzania próbek. Jako że w Europie Środkowej średnia roczna irradiancja słoneczna wynosi około 1000 kWh/m^2 , pomiary prowadzono w przedziale czasowym od 1 do 100 godzin w celu zasymulowania różnych okresów ekspozycji na światło słoneczne. Uzyskane wyniki zaprezentowano na ryc. 5.41.



Ryc. 5.41. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 po różnych okresach ekspozycji na symulowane światło słoneczne.

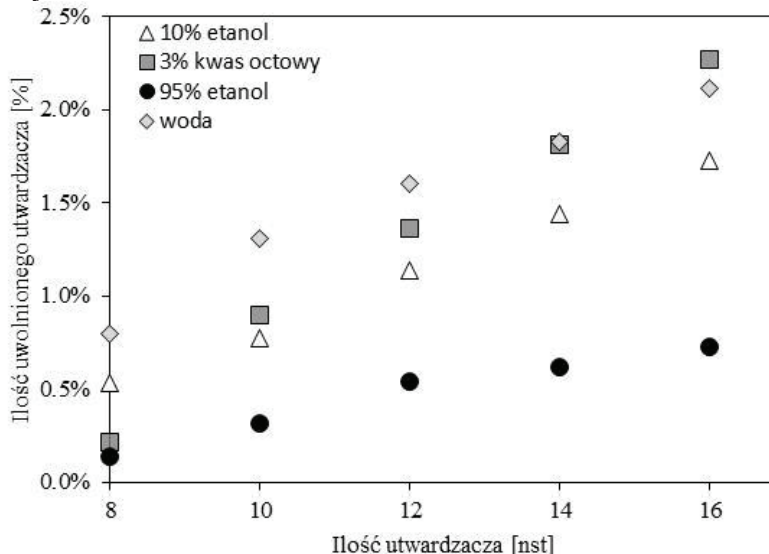
Jak można było się spodziewać, zwiększona temperatura i działanie promieniowania UV spowodowało postępowanie reakcji sieciowania, co zostało udokumentowane zmniejszoną ilością uwalnianego utwardzacza. Wraz ze zwiększaniem czasu ekspozycji, a tym samym irradiancji słonecznej, następował wykładniczy spadek ilości uwalnianego utwardzacza. W przypadku wody i 3% roztworu kwasu octowego ilość utwardzacza uwolnionego przy maksymalnej ekspozycji wynosiła około 1,5%, a zatem była ponad pięciokrotnie mniejsza niż w przypadku próbek nienaświetlanych. W przypadku 10% roztworu etanolu przy maksymalnej ekspozycji uzyskano uwalnianie na poziomie 5%, zaś w przypadku 95% roztworu etanolu nie można było zmierzyć ilości utwardzacza uwolnionej po maksymalnej ekspozycji. W tym przypadku najmniejsze mierzalne ilości uwolnionego utwardzacza uzyskano po ekspozycji odpowiadającej 55 kWh/m^2 . Zmniejszeniu uwalniania utwardzacza aminowego towarzyszyła zmiana koloru próbek, które stawały się żółte. Pokazuje to, że ekologicznie istotne zmniejszenie uwalniania utwardzaczy może nie iść w parze z pożądanymi właściwościami technologicznymi polimeru epoksydowego.

6. BADANIE ŻYWIC KRZEMOORGANICZNYCH

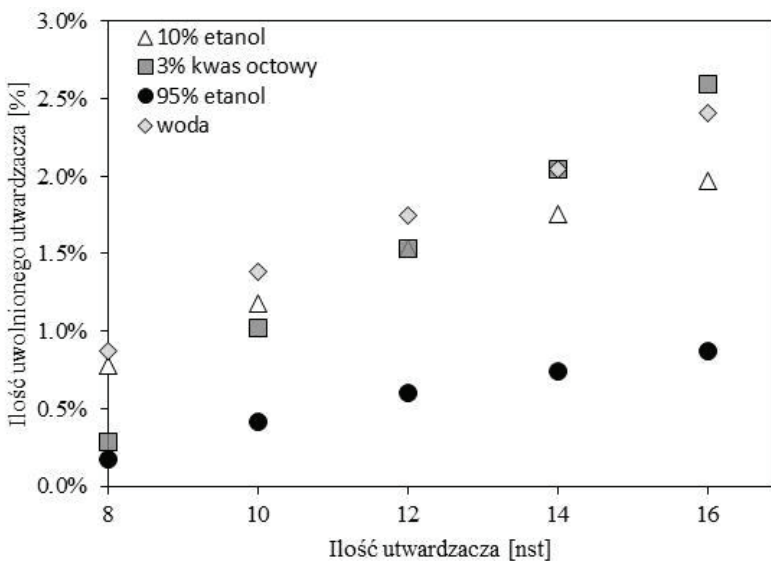
Badanie uwalniania utwardzaczy aminowych z typowych żywic epoksydowych pokazało, że ilość wymywanego utwardzacza jest znacząca, zwłaszcza w przypadku ekstrakcji wodą i 3% kwasem octowym. Jak już wspomniano, jest to zjawisko niekorzystne ze względu na toksyczność amin. W związku z tym pożądane jest znalezienie materiałów o podobnych właściwościach, ale charakteryzujących się mniejszym uwalnianiem utwardzaczy. Żyvice krzemooorganiczne również mogą być stosowane jako materiały powłokotwórcze, w związku z czym przeprowadzono ich analizę dotyczącą nie tylko uwalniania utwardzaczy aminowych, ale także właściwości mechanicznych wykonanych z nich powłok.

6.1. UWALNIANIE UTWARDZACZY Z ŻYWIC KRZEMOORGANICZNYCH

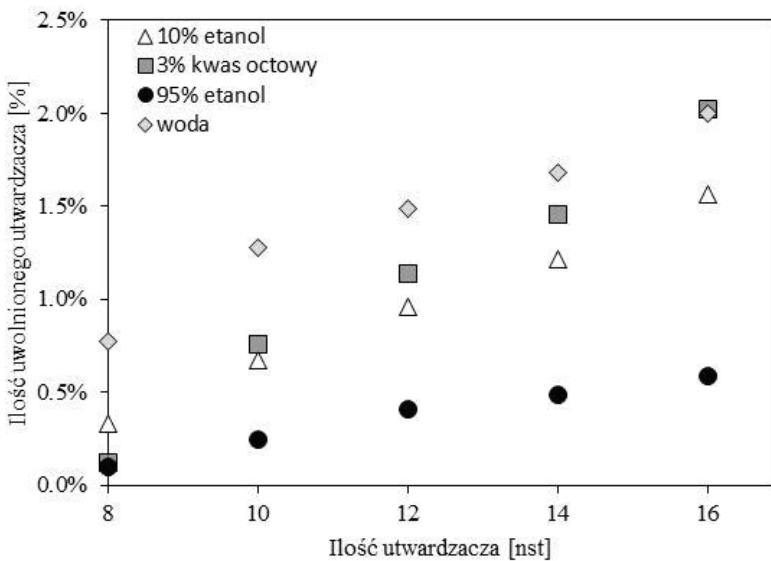
Krzemooorganiczne żywice poli(glicydylosiloksanowe) badano w taki sam sposób jak żywice epoksydowe, stosując identyczną metodykę oraz wykorzystując krzywą absorbancji przy $\lambda = 527$ nm jako krzywą kalibracyjną. Na ryc. 6.1., 6.2. oraz 6.3. przedstawiono wyniki uzyskane dla trzech różnych żywic poli(glicydylosiloksanowych), których właściwości zostały podane wcześniej.



Ryc. 6.1. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu A przy użyciu różnych rozpuszczalników.



Ryc. 6.2. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B przy użyciu różnych rozpuszczalników.



Ryc. 6.3. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu C przy użyciu różnych rozpuszczalników.

W przypadku wszystkich rozpuszczalników uzyskano liniową zależność pomiędzy ilością uwolnionego utwardzacza a jego początkową ilością w próbce żywicy poli(glicydylosiloksanowej).

Największą ilość utwardzacza wyekstrahowano stosując 3% kwas octowy i wodę, co potwierdziło obserwacje poczynione dla typowych żywic epoksydowych. W przypadku żywicy typu B uwolniona w wodzie ilość była największa i wahała się od 0,2% do 2,4%. W przypadku żywicy typu A i typu C ilość ta wynosiła odpowiednio 0,1% – 2% oraz 0,15% – 2,1%. W porównaniu do typowych żywic epoksydowych, które w przypadku wody charakteryzowały się uwalnianiem na poziomie 5,5% – 6,5%, uwalnianie utwardzacza z żywicy poli(glicydylosiloksanowych) było wyraźnie mniejsze. W przypadku 3% kwasu octowego uwalnianie utwardzacza było podobne i wynosiło 0,3% – 2,5%, 0,1% – 2% oraz 0,2% – 2,3%, odpowiednio dla żywicy typu B, C i A. Również w przypadku dwóch pozostałych rozpuszczalników zachowana została tendencja zwiększającego się uwalniania utwardzacza poczynając od żywicy typu C, przez żywicę typu A, aż do żywicy typu B. Jednocześnie uzyskane wartości były mniejsze niż te otrzymane dla typowych żywic epoksydowych.

W przypadku 10% etanolu ilość uwolnionego utwardzacza wahała się od 0,8% do 2% dla żywicy typu B, od 0,5% do 1,7% dla żywicy typu A oraz od 0,3% do 1,6% dla żywicy typu C. W przypadku 95% etanolu uwalnianie było najmniejsze i wynosiło od 0,17% do 0,9% dla żywicy typu B, od 0,14% do 0,7% dla żywicy typu A oraz od 0,1% do 0,6% dla żywicy typu C.

Pomimo tego, że różnice w ilości uwolnionego utwardzacza aminowego pomiędzy trzema typami żywic poli(glicydylosiloksanowych) nie były duże, ich statystyczną istotność potwierdził test t Studenta z rozkładem dwustronnym dla dwóch prób heteroskedastycznych. Zaobserwowane różnice pomiędzy żywicami poli(glicydylosiloksanowymi) różnych typów wynikały z różnic w ich budowie strukturalnej. Pomimo tego, że należało się spodziewać, iż to żywica o największej liczbie epoksydowej, tj. żywica typu B będzie charakteryzowała się najmniejszym uwalnianiem utwardzacza (ze względu na możliwość wiązania największej ilości aminy), większy wpływ na uwalnianie utwardzacza miała długość łańcucha polimerowego. Żywica typu B miała najkrótszy łańcuch a jednocześnie charakteryzowała się największym uwalnianiem utwardzacza. Żywice typu A i C miały podobną długość łańcucha (łącznie 100 ugrupowań metylosiloksanowych i glicydylosiloksanowych), co skutkowało mniejszym uwalnianiem utwardzacza. Oznacza to, że istotną rolę w uwalnianiu utwardzaczy mogą odgrywać przeszkody steryczne. Ponadto w przypadku żywicy typu C o wyższej liczbie epoksydowej ilość uwalnianego utwardzacza była mniejsza niż w przypadku żywicy typu A. Jednocześnie zaobserwowano korelację pomiędzy stopniem krystaliczności żywic poli(glicydylosiloksanowych) a uwalnianiem utwardzacza aminowego, tj. im większy stopień krystaliczności tym mniejsze uwalnianie utwardzacza. Różnice pomiędzy żywicami poli(glicydylosiloksanowymi) i typowymi żywicami

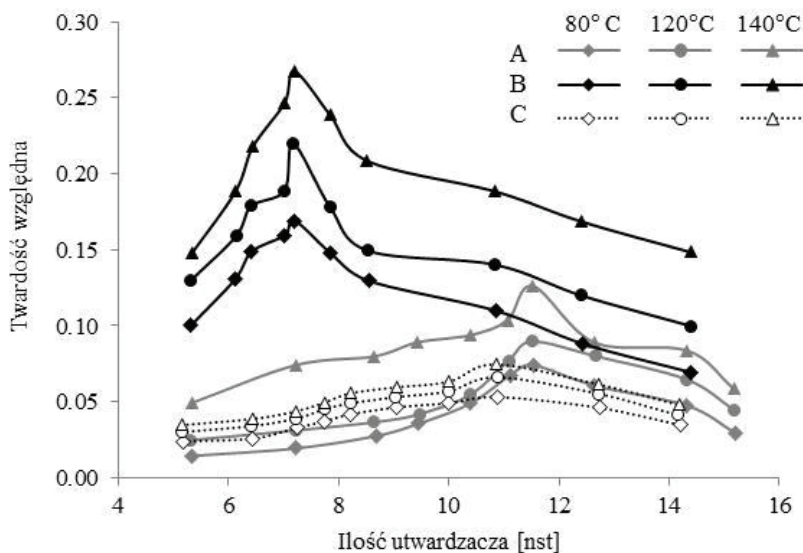
epoksydowymi były wyraźne i tylko w przypadku 95% roztworu etanolu były mniej znaczące.

Jako że toksyczność utwardzaczy aminowych może stanowić zagrożenie dla zdrowia, redukcja ilości utwardzacza uwalnianego z polimeru epoksydowego jest zaletą żywic poli(glicydylosiloksanowych).

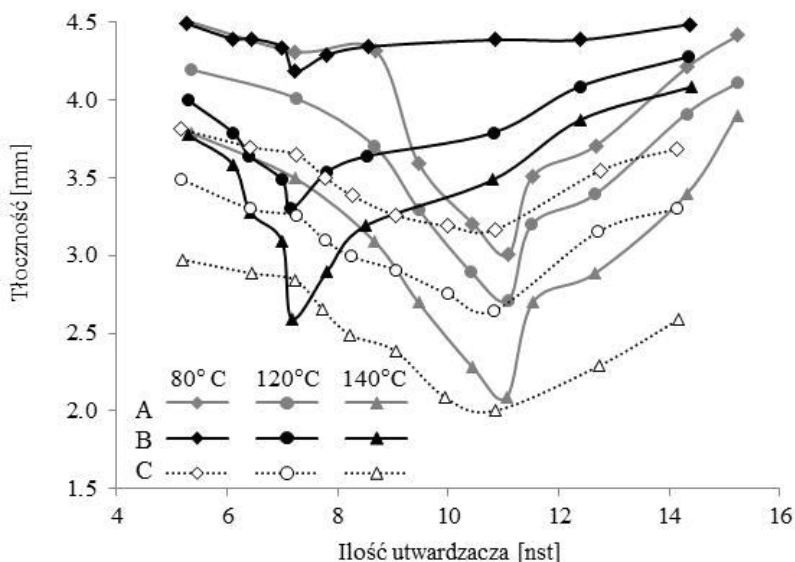
6.2. OPTIMALIZACJA PROCESU UTWARDZANIA ŻYWIC KRZEMOORGANICZNYCH

Jako że utwardzacze aminowe, takie jak trietylenotetraamina, mogą być szkodliwe w razie uwolnienia z polimeru, istotnym staje się zbadanie jak różne parametry procesu utwardzania wpływają na uwalnianie utwardzacza aminowego. Proces utwardzania żywic poli(glicydylosiloksanowych) zachodzi w podwyższonej temperaturze, dlatego też koniecznym jest zbadanie wpływu temperatury, w której żywica jest utwardzana, jak również czasu trwania procesu utwardzania. Jednym z głównych zastosowań żywic epoksydowych są materiały powłokotwórcze. W związku z tym, aby przeprowadzić optymalizację procesu utwardzania, zdecydowano się na wykonanie powłok z żywic poli(glicydylosiloksanowych) i zbadanie ich właściwości mechanicznych, jak również ilości uwalnianego utwardzacza.

Jakość powłok z żywic poli(glicydylosiloksanowych) oceniono za pomocą dwóch parametrów, tj. względnej twardości i tłoczności, a rezultaty przedstawiono na ryc. 6.4. i 6.5.



Ryc. 6.4. Twardość względna powłok z żywic poli(glicydylosiloksanowych) w funkcji ilości utwardzacza dla różnych temperatur utwardzania.



Ryc. 6.5. Tłoczność powłok z żywic poli(glicydylosiloksanowych) w funkcji ilości utwardzacza dla różnych temperatur utwardzania.

Ilość użytego utwardzacza aminowego wpływała zarówno na względną twardość powłok, jak również na ich tłoczność, a manipulując warunkami procesu utwardzania możliwe było uzyskanie powłok o różnych właściwościach technologicznych. Zgodnie z przewidywaniami pewna optymalna ilość utwardzacza prowadziła do uzyskania najwyższych wartości twardości względnej, a jednocześnie najniższych wartości tłoczności powłok. Ponadto wpływ na oba te parametry miała temperatura. Najwyższe wartości twardości względnej i najniższe wartości tłoczności uzyskano w przypadku procesu utwardzania prowadzonego w najwyższej temperaturze.

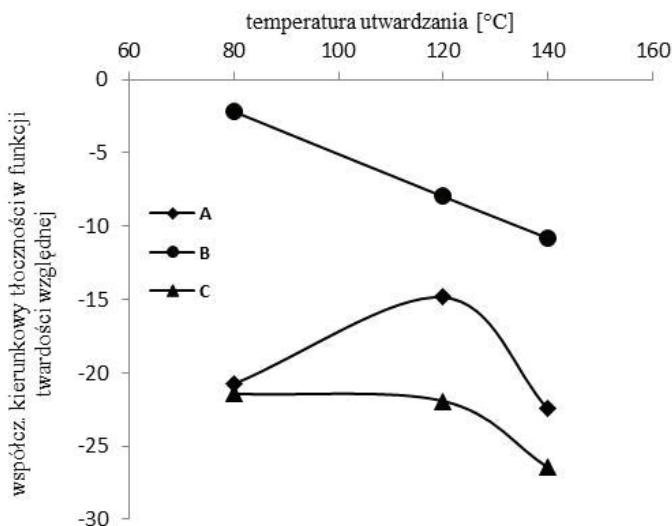
W przypadku żywicy typu A optymalne właściwości mechaniczne uzyskano dla ilości utwardzacza wynoszącej 11,5 nst. Wartości twardości względnej nie przekraczały 0,1, podczas gdy wartości tłoczności wahały się od 2 mm do 4,5 mm. Nieco mniejsza ilość utwardzacza, tj. około 7 nst, charakteryzowała optymalne właściwości w przypadku żywicy typu B. Wartości twardości względnej wahały się od 0,1 do 0,27, zaś tłoczności od 2,5 mm do 4,5 mm. W przypadku żywicy typu C optymalna ilość utwardzacza wynosiła 11 nst. Co ciekawe, wartości twardości względnej były niższe niż 0,1, a wartości tłoczności wahały się od 2 mm do około 4 mm.

W celu sprawdzenia statystycznej istotności danych przeprowadzono test t Studenta, stosując kryteria rozkładu dwustronnego dla dwóch prób heteroskedastycznych oraz obliczono prawdopodobieństwo statystycznej identyczności próbek. W przypadku tłoczności różnica pomiędzy żywicami typu A, B i C była wyraźna ($p < 0,05$). Różnica pomiędzy żywicami typu A i C

nie była już tak wyraźna, jako że wartość prawdopodobieństwa nieznacznie przekraczała przyjęty próg ($p = 0,06$). Ponadto wystąpiła istotna różnica pomiędzy parametrami procesu utwardzania, jako że dla niemal wszystkich możliwych kombinacji wartość prawdopodobieństwa nie przekroczyła 0,05. Tylko w przypadku żywicy typu A nie było takiej różnicy pomiędzy temperaturą utwardzania wynoszącą 80°C i 120°C ($p = 0,017$). Odchylenia standardowe wynosiły od 2% do 17% w przypadku żywicy typu B, od 6% do 16% w przypadku żywicy typu C oraz od 11% do 27% w przypadku żywicy typu A.

W przypadku twardości względnej wykazano statystycznie istotną różnicę pomiędzy żywicą typu B a pozostałymi dwoma typami żywic. Jednakże nie znaleziono takiej różnicy pomiędzy żywicami typu A i C. Zmiany temperatury wywoływały statystycznie istotne różnice dla próbek żywicy typu B. W przypadku żywicy typu C różnice takie nie wystąpiły ($p > 0,05$ dla wszystkich przypadków). W przypadku żywicy typu A statystycznie istotne różnice wystąpiły tylko pomiędzy temperaturą 140°C a pozostałymi dwoma temperaturami. Wartości odchyłeń standardowych były większe niż w przypadku twardości względnej i dla temperatury 140°C wynosiły dla żywicy typu A od 16% do 42%, dla żywicy typu B od 15% do 27% oraz od 16% do 34% dla żywicy typu C.

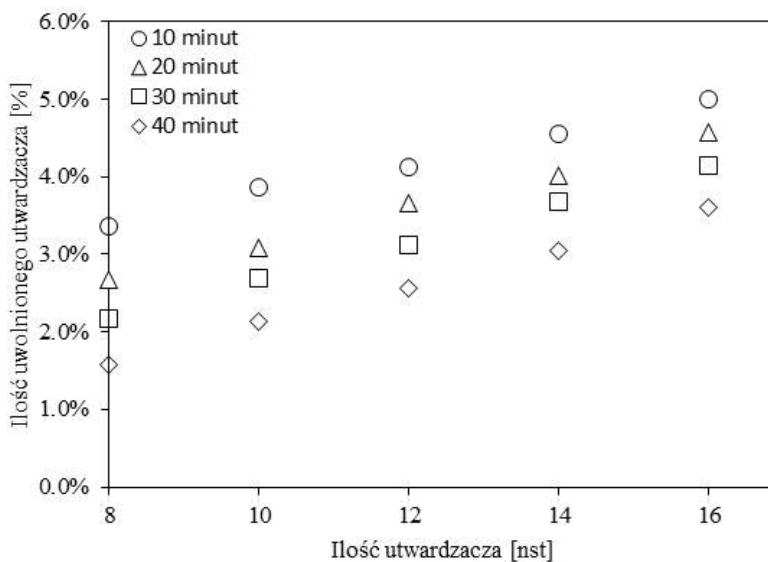
W celu określenia jak zmiany dwóch badanych parametrów są ze sobą skorelowane w różnych warunkach procesu utwardzania, wartości tłoczności zostały wykreślone w funkcji twardości względnej, a następnie obliczono ich współczynniki kierunkowe, które z kolei wykreślono w funkcji temperatury, jak przedstawiono na ryc. 6.6.



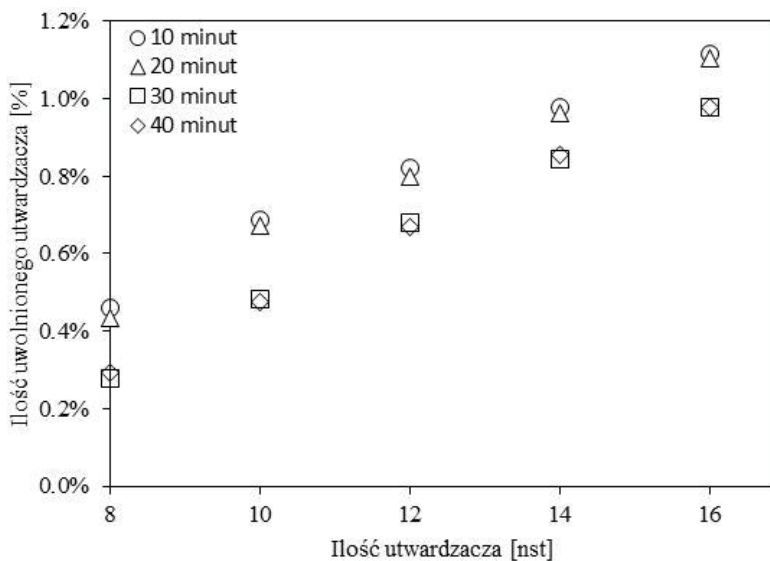
Ryc. 6.6. Współczynniki nachylenia stosunku tłoczność/twardość względną w funkcji temperatury procesu utwardzania.

Tylko w przypadku żywicy typu B zaobserwowano liniową korelację pomiędzy wartościami współczynników kierunkowych a temperaturą procesu. Z technologicznego punktu widzenia stabilność i przewidywalność parametrów mechanicznych są kluczowe, a w przypadku trzech badanych żywic poli(glicydylosiloksanowych) były one gwarantowane przez żywicę typu B.

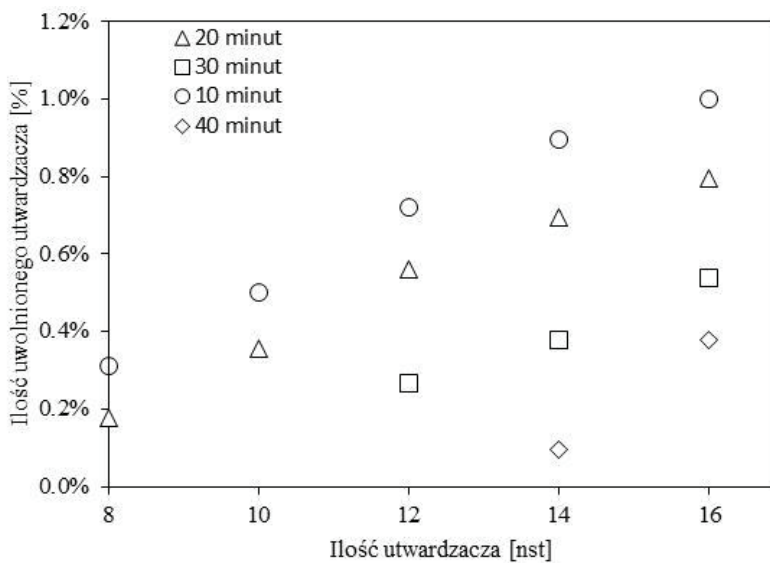
Zgodnie z powyższym rozumowaniem do przeprowadzenia optymalizacji procesu utwardzania żywic poli(glicydylosiloksanowych) wybrano żywicę typu B, jako rozpuszczalnik zastosowano 95% roztwór etanolu, a proces prowadzono w temperaturach 100°C, 120 °C i 140 °C przez okres 10, 20, 30 oraz 40 minut. Uzyskane wyniki przedstawiono na ryc. 6.7., 6.8. i 6.9.



Ryc. 6.7. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w temperaturze 100°C.



Ryc. 6.8. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w temperaturze 120°C.



Ryc. 6.9. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w temperaturze 140°C.

We wszystkich przypadkach zaobserwowano spadek ilości uwalnianego utwardzacza wraz ze wzrostem temperatury i czasu trwania procesu utwardzania. W temperaturze 100°C ilość uwolnionego utwardzacza wahała się od 1% (najwyższa temperatura i najdłuższy czas utwardzania) do 5% (najniższa temperatura i najkrótszy czas), przy czym zaobserwowano liniową zależność pomiędzy ilością uwalnianego utwardzacza a temperaturą. Podczas utwardzania żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w 120 °C uwalniana ilość utwardzacza była znacznie mniejsza i wynosiła od 0,1% do 1%. Co ciekawe, zaobserwowano, że podobne wartości uzyskano, jeżeli czas trwania procesu utwardzania wynosił 10 i 20 minut, a także 30 i 40 minut. Z tego względu, z ekologicznego punktu widzenia, nie jest potrzebne wydłużanie czasu utwardzania powyżej 30 minut, ponieważ ilości uwolnionego utwardzacza są niemal identyczne, a zmiana właściwości mechanicznych powłoki może być osiągnięta poprzez zmianę początkowej ilości utwardzacza. Kiedy proces zachodził w temperaturze 140 °C przez 10 minut otrzymane wyniki były bardzo zbliżone do tych otrzymanych w temperaturze 120 °C w czasie 30 – 40 minut. Kiedy czas został wydłużony do 20 minut ilości uwalnianego utwardzacza były mniejsze, jednakże występowało przegrzanie powłok powodujące ich żółknięcie i utratę pożądanych właściwości mechanicznych. Podczas prowadzenia procesu przez jeszcze dłuższy czas, pomimo spadku ilości uwalnianego utwardzacza, przegrzanie prowadziło do uzyskania powłok, które nie mogły być użyte zarówno ze względu na wygląd zewnętrzny, jak i na niezadawalające właściwości.

7. WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków dotyczących charakterystyki chromoforu alizarynowego:

- Dominującą formą tautomeryczną alizaryny jest rotamer formy 1,2-dihydroksy stabilizowany przez dwa wiązania wodorowe. Jego populacja w stanie podstawowym wynosi 86,1% i to ona jest odpowiedzialna za żółty kolor metanolowego roztworu alizaryny.
- Barwniki, których maksimum absorpcji występuje przy skrajnych długościach fali zakresu spektrum widzialnego są mniej podatne na zmiany parametrów pasma. Tym samym niedokładności pomiarowe bardziej wpływają na przewidywanie koloru barwników czerwonych niż barwników żółtych lub niebieskich. Żółta barwa alizaryny ułatwia przewidywanie jej koloru na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych.
- Zastosowanie prostego addytywnego modelu pasm typu gaussowskiego dało zadowalające rezultaty przewidywania koloru. Funkcjonał gęstości HSE2PBE umożliwił uzyskanie najlepszej dokładności, prowadząc do różnicy koloru $\Delta E < 5$, co jest przyjęte jako granica odróżniania koloru przez ludzkie oko.
- Wraz ze zwiększaniem zasadowości środowiska udział formy protonowanej alizaryny w całkowitym widmie zmniejsza się, a konsekwentnie zwiększa się udział formy monoanionowej. Oznacza to, że w przypadku przewidywania koloru konieczne jest uwzględnienie obu tych form w modelu. Funkcjonałem zapewniającym najlepszą dokładność był w tym przypadku funkcyjnał PBE0.

Zastosowanie chromoforu alizarynowego do spektrofotometrycznego oznaczania utwardzaczy aminowych uwalnianych z polimerów epoksydowych umożliwiło wyciągnięcie poniższych wniosków:

- Zastosowanie chromoforu alizarynowego umożliwia przeprowadzenie ilościowej analizy utwardzaczy aminowych uwolnionych z polimerów epoksydowych z zadowalającą dokładnością. Spośród przygotowanych krzywych kalibracyjnych, krzywa wykorzystująca wartości absorbancji przy długości fali $\lambda = 527$ nm okazała się najlepsza do tego celu.
- Utwardzacze aminowe były uwalniane z żywic epoksydowych typu Epidian na skutek ekstrakcji symulantami żywności. Największe uwalnianie zaobserwowano w przypadku 3% kwasu octowego. W zależności od rodzaju żywicy wynosiło ono od 5,5% do 7,2% początkowej masy utwardzacza. Zaobserwować można prawidłowość, że wraz ze zwiększaniem polarności rozpuszczalnika rośnie ilość uwalnianego utwardzacza.

- Ilość uwalnianego utwardzacza zależała zarówno od lepkości żywicy, jak i lepkości utwardzacza. W przypadku żywic o najmniejszej lepkości, uwolnione ilości były mniejsze niż w przypadku żywic o większej lepkości. Oznacza to, że duża lepkość żywicy utrudnia wnikanie utwardzacza aminowego do wnętrza polimeru i tym samym ułatwia jego wymywanie. Podobnie wyróżnić można dwie klasy utwardzaczy aminowych, które różnią się uwalnianiem w zależności od lepkości.
- Na ilość uwalnianych utwardzaczy aminowych wpływ ma starzenie się próbek utwardzonej żywicy. Próbki pozostawione na sześć miesięcy wykazywały mniejsze uwalnianie niż próbki badane bezpośrednio po utwardzaniu. Działanie symulowanego światła słonecznego również wpływało na uwalnianie utwardzaczy. Ekspozycja na światło powodowała dalsze utwardzanie żywicy i w konsekwencji mniejsze uwalnianie.
- Żyvice poli(glicydylosiloksanowe) mogą stanowić alternatywę dla klasycznych żywic epoksydowych ze względu na mniejsze uwalnianie utwardzaczy aminowych. W przypadku ekstrakcji wodą i 3% kwasem octowym uwalniane ilości utwardzacza nie były większe niż 2,5% początkowej masy utwardzacza. Wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności żywic uwalnianie utwardzaczy następowało w mniejszym stopniu.
- Opracowana metodologia umożliwiła optymalizację procesu utwardzania żywic poli(glicydylosiloksanowych). Analiza parametrów mechanicznych pozwoliła na wybranie żywicy o najlepszych właściwościach z punktu widzenia przydatności jako materiału powłokotwórczego. Stwierdzono, że temperatura 120°C i czas procesu wynoszący 30 lub 40 min są optymalnymi warunkami utwardzania analizowanej żywicy. W tych warunkach zagwarantowane jest odpowiednie przereagowanie utwardzacza z żywicą, a jednocześnie możliwe jest kontrolowanie właściwości powłoki wykonanej z żywicy.

SPIS RYCIN

Ryc. 1.1. Geometria pierścienia epoksydowego	9
Ryc. 1.2. Zastosowanie żywic epoksydowych.	11
Ryc. 1.3. Przykładowe połączenia grupy glicydylowej.	12
Ryc. 1.4. Wzory strukturalne niektórych żywic glicydylowych.	13
Ryc. 1.5. Nie-glicydylowe połączenia epoksydowe.	13
Ryc. 1.6. Tworzenie związków epoksydowych z epichlorohydryny, reakcja dwuetapowa: I – addycja, II – dehydrohalogenacja.	14
Ryc. 1.7. Epoksydowanie wiązań podwójnych za pomocą nadkwasów (a) i epoksydowanie pośrednie (b).	15
Ryc. 1.8. Reakcje grupy epoksydowej: a) przyłączanie, b) przegrupowanie c) podstawienie, d) polimeryzacja.	20
Ryc. 1.9. Reakcja homopolimeryzacji żywicy epoksydowej (na przykładzie aminy trzeciorzędowej).	21
Ryc. 1.10. Utwardzanie żywicy epoksydowej za pomocą amin (na przykładzie aminy pierwszorzędowej).	22
Ryc. 1.11. Utwardzanie żywicy epoksydowej za pomocą bezwodników (na przykładzie bezwodnika ftalowego).	23
Ryc. 1.12. Wzory strukturalne przykładowych chinonów.	40
Ryc. 1.13. Wzór strukturalny 9,10-antrachinonu.	41
Ryc. 1.14. Synteza antrachinonów poprzez reakcję Friedla-Craftsa.	42
Ryc. 1.15. Otrzymywanie alizaryny (1,2-dihydroksy-9,10-antrachinonu).	44
Ryc. 1.16. Budowa gałki ocznej oraz przekrój siatkówki ludzkiego oka.	46
Ryc. 1.17. Widmo absorpcyjne źródła światła D65 nałożona na trzy funkcje dopasowania barw zgodnie z modelem CIE 1931; za pomocą kropkowanej linii przedstawiono transmitancję roztworu alizaryny w metanolu.	47
Ryc. 1.18. Wykres chromatyczności w przestrzeni barw CIE.	48
Ryc. 3.1. Wzór ogólny epidianowych żywic epoksydowych.	51
Ryc. 3.2. Wzór ogólny żywic poli(glicydylosiloksanowych).	52
Ryc. 3.3. Zmiany pH roztworów utwardzacza aminowego w funkcji jego stężenia.	55
Ryc. 3.4. Widma absorpcyjne roztworów alizaryny w 95% etanolu o różnych stężeniach utwardzacza aminowego.	56
Ryc. 3.5. Widma absorpcyjne wodno – metanolowych roztworów alizaryny o różnych stężeniach utwardzacza aminowego.	56

Ryc. 3.6. Ilości utwardzacza aminowego uwalnianego z próbki żywyicy w różnych okresach czasu	59
Ryc. 3.7. Zmiany koloru .E przykładowych barwników w funkcji pH roztworów buforowych. Punkty oznaczają wartości uzyskane na podstawie widm eksperymentalnych, zaś linie odpowiadają dopasowanej funkcji sigmoidalnej.	62
Ryc. 4.1. Wzory strukturalne form tautomerycznych i rotamerycznych alizaryny. W nawiasach podano różnicę energii w stosunku do najbardziej stabilnego izomeru (I) oraz wyrażone procentowo występowanie izomerów w temperaturze pokojowej.	66
Ryc. 4.2. Widma alizaryny w metanolu dla sześciu rozcieńczeń (ukazanych jako ujemne logarytmy ze stężenia). W przestrzeni CIE pokazano zmiany koloru wywołane rozcieńczaniem, jak również siły oscylatora, położenia maksimum pików i szerokości połówkowe pasma.	68
Ryc. 4.3. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 430$ nm ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).	70
Ryc. 4.4. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 550$ nm ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).	70
Ryc. 4.5. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 600$ nm ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).	71
Ryc. 4.6. Zależność parametrów CIE Lab od różnicy położenia $\lambda_{\max} = 650$ nm ($\Delta\lambda$) i szerokości połówkowej pasma (σ).	71
Ryc. 4.7. Orbitale graniczne przejścia elektronowego $\pi \rightarrow \pi^*$ przy $\lambda = 431,6$ nm, odpowiedzialnego za żółty kolor alizaryny.	73
Ryc. 4.8. Dokładność przewidywania koloru alizaryny w metanolu przy użyciu różnych funkcjonałów gęstości i następujących zestawów funkcji bazowych: A = 6-31G**//6-31G**, B = 6-31++G**//6-31G**, C = 6-311+G**//6-31G**, D = 6-31++G**//6-31++G**, E = 6-311+G**//6-311+G**, F = 6-311++G(2d,2p)//6-311++G(2d,2p). Sekwencja funkcjonałów w legendzie odpowiada dokładności przewidywania koloru.	74
Ryc. 4.9. Porównanie widm uzyskanych eksperymentalnie (czarne linie) i obliczonych na podstawie równania (11) przy użyciu wartości λ_{\max} i f uzyskanych dzięki funkcjonałowi HSE2PBE i zestawowi funkcji bazowych 6-31G(d,p).	75
Ryc. 4.10. Udział protonowanej (czarne punkty) i monoanionowej (szare punkty) formy alizaryny w całkowitym widmie.	78

Ryc. 4.11. Porównanie widm uzyskanych eksperymentalnie (czarne linie) i obliczonych (szare linie) na podstawie równania (13) przy użyciu wartości λ_{\max} i f uzyskanych dzięki funkcjonałowi PBE0 i zestawowi funkcji bazowych 6-311+g(d,p)/6-31g(d,p) oraz 6-311++g(d,p)/ 6-311++g(d,p).	79
Ryc. 5.1. Zmiany koloru alizaryny pod wpływem działania amin (utwardzacze IDA, PF, Z1). Białe okrągłe punkty odpowiadają roztworom alizaryny w buforach, czarne okrągłe punkty roztworom alizaryny z dodatkiem utwardzaczy aminowych, romby roztworom alizaryny z dodatkiem NaOH, zaś trójkąty roztworom alizaryny z dodatkiem KOH.	80
Ryc. 5.2. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Z1 dla różnych rozpuszczalników.	82
Ryc. 5.3. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Z1 dla różnych rozpuszczalników.	82
Ryc. 5.4. Stosunek absorbancji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Z1 dla różnych rozpuszczalników.	83
Ryc. 5.5. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza TFF dla różnych rozpuszczalników.	85
Ryc. 5.6. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza TFF dla różnych rozpuszczalników.	85
Ryc. 5.7. Stosunek absorbancji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza TFF dla różnych rozpuszczalników.	86
Ryc. 5.8. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza ET dla różnych rozpuszczalników	88
Ryc. 5.9. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza ET dla różnych rozpuszczalników	88
Ryc. 5.10. Stosunek absorbancji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza ET dla różnych rozpuszczalników.	89
Ryc. 5.11. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAC dla różnych rozpuszczalników.	91
Ryc. 5.12. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAC dla różnych rozpuszczalników.	91
Ryc. 5.13. Stosunek absorbancji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAC dla różnych rozpuszczalników.	92
Ryc. 5.14. Wartości absorbancji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PF dla różnych rozpuszczalników.	94
Ryc. 5.15. Wartości absorbancji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PF dla różnych rozpuszczalników.	94

Ryc. 5.16. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PF dla różnych rozpuszczalników.	95
Ryc. 5.17. Wartości absorpcji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza IDA dla różnych rozpuszczalników.	97
Ryc. 5.18. Wartości absorpcji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza IDA dla różnych rozpuszczalników.	97
Ryc. 5.19. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza IDA dla różnych rozpuszczalników.	98
Ryc. 5.20. Wartości absorpcji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza KT dla różnych rozpuszczalników.	100
Ryc. 5.21. Wartości absorpcji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza KT dla różnych rozpuszczalników.	100
Ryc. 5.22. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza KT dla różnych rozpuszczalników.	101
Ryc. 5.23. Wartości absorpcji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Saturamid 10/50 dla różnych rozpuszczalników.	103
Ryc. 5.24. Wartości absorpcji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Saturamid 10/50 dla różnych rozpuszczalników.	103
Ryc. 5.25. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza Saturamid 10/50 dla różnych rozpuszczalników.	104
Ryc. 5.26. Wartości absorpcji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 125 dla różnych rozpuszczalników.	106
Ryc. 5.27. Wartości absorpcji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 125 dla różnych rozpuszczalników.	106
Ryc. 5.28. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 125 dla różnych rozpuszczalników.	107
Ryc. 5.29. Wartości absorpcji przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 140 dla różnych rozpuszczalników.	109
Ryc. 5.30. Wartości absorpcji przy $\lambda = 430$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 140 dla różnych rozpuszczalników.	109
Ryc. 5.31. Stosunek absorpcji przy $\lambda = 430$ nm i przy $\lambda = 527$ nm w funkcji stężenia utwardzacza PAT 140 dla różnych rozpuszczalników.	110
Ryc. 5.32. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 przy użyciu różnych rozpuszczalników.	113
Ryc. 5.33. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 52 przy użyciu różnych rozpuszczalników.	113

Ryc. 5.34. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 53 przy użyciu różnych rozpuszczalników.	114
Ryc. 5.35. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 57 przy użyciu różnych rozpuszczalników.	114
Ryc. 5.36. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywic epoksydowych o różniącej się lepkości.	115
Ryc. 5.37. Ilości utwardzaczy aminowych uwolnionych z żywicy epoksydowej Epidian 5 w funkcji lepkości utwardzaczy.	116
Ryc. 5.38. Ilości utwardzaczy aminowych o małej lepkości uwolnionych z żywicy epoksydowej Epidian 5 w funkcji lepkości utwardzaczy.	117
Ryc. 5.39. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 przy użyciu różnych rozpuszczalników po okresie 6-miesięcznego przechowywania.	118
Ryc. 5.40. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 po okresie 6-miesięcznego przechowywania dla serii próbek zawierających 12 nst utwardzacza. Ekstrakcja przy użyciu 95% etanolu i wody.	119
Ryc. 5.41. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy Epidian 5 po różnych okresach ekspozycji na symulowane światło słoneczne.	120
Ryc. 6.1. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu A przy użyciu różnych rozpuszczalników	121
Ryc. 6.2. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B przy użyciu różnych rozpuszczalników	122
Ryc. 6.3. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu C przy użyciu różnych rozpuszczalników	122
Ryc. 6.4. Twardość względna powłok z żywic poli(glicydylosiloksanowych) w funkcji ilości utwardzacza dla różnych temperatur utwardzania.	124
Ryc. 6.5. Tłoczność powłok z żywic poli(glicydylosiloksanowych) w funkcji ilości utwardzacza dla różnych temperatur utwardzania.	125
Ryc. 6.6. Współczynniki nachylenia stosunku tłoczność/twardość względna w funkcji temperatury procesu utwardzania.	126
Ryc. 6.7. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w temperaturze 100°C.	127
Ryc. 6.8. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w temperaturze 120°C.	128
Ryc. 6.9. Ilość utwardzacza Z1 uwolnionego z żywicy poli(glicydylosiloksanowej) typu B w temperaturze 140°C.	128

SPIS TABEL

Tabela 1.1. Popularne utwardzacze aminowe.	24
Tabela 1.2. Popularne utwardzacze bezwodnikowe.	25
Tabela 1.3. Toksyczność przykładowych amin alifatycznych.	36
Tabela 1.4. Toksyczność przykładowych amin aromatycznych.	37
Tabela 3.1. Właściwości stosowanych epidianowych żywic epoksydowych...	52
Tabela 3.2. Właściwości stosowanych żywic poli(glicydylosiloksanowych). W nawiasie podano stopień krystaliczności każdej z żywic.	53
Tabela 3.3. Właściwości stosowanych utwardzaczy aminowych.	53
Tabela 3.4. Właściwości stosowanych utwardzaczy aminowych.	54
Tabela 3.5. Właściwości analizowanych barwników pod kątem ich przydatności do oznaczania uwalnianych utwardzaczy aminowych.	62
Tabela 4.1. Wartości λ_{\max} i siły oscylatora f oraz różnicy kolorów ΔE uzyskane dla funkcyjałów gęstości przy zastosowaniu zestawu funkcji bazowych 6-31G(d,p).	76
Tabela 4.2. Wartości różnicy kolorów ΔE uzyskane dla szeregu funkcyjałów gęstości przy zastosowaniu zestawu funkcji bazowych 6-311+g(d,p)/6-31g(d,p) oraz 6-311++g(d,p)/ 6-311++g(d,p).	79
Tabela 5.1. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza Z1.	84
Tabela 5.2. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza TFF.	87
Tabela 5.3. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza ET.	90
Tabela 5.4. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PAC.	93
Tabela 5.5. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PF.	96
Tabela 5.6. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza IDA.	99

Tabela 5.7. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza KT.	102
Tabela 5.8. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza Saturamid 10/50.	105
Tabela 5.9. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PAT 125	108
Tabela 5.10. Równania liniowe, współczynniki R_2 , odchylenia standardowe wyrazu wolnego (SD(C)) oraz granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla utwardzacza PAT 140.	111
Tabela 5.11. Średnie wartości współczynników R_2 , odchyleń standardowych wyrazu wolnego (SD(C)), granic wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) krzywych kalibracyjnych dla wszystkich rozpuszczalników.	112

BIBLIOGRAFIA

1. Swern D., 1970. Recent Developments in Epoxy Resins. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47, 424 – 429.
2. Parker R.E., Isaacs N.S., 1959. Mechanisms Of Epoxide Reactions. *Chem. Rev.* 59, 737 – 799.
3. Salamone J.C., 1996. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Volume 3. CRC Press, Boca Raton.
4. Dearborn E.C., Fuoss R.M., Mackenzie A.K., Shepherd, R.G., 1953. Epoxy Resins from Bis-, Tris-, and Tetrakisglycidyl Ethers. *Ind. Eng. Chem.* 45, 2715 – 2721.
5. Li J.J., 2007. *Name Reactions of Functional Group Transformations*. John Wiley & Sons, Hoboken.
6. Felman D., Barbalata A, 1996. *Synthetic Polymers: Techniques, Properties, Applications*. Chapman and Hall Publishing, Londyn.
7. Ellis B., 1993. Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins. [W]: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Science + Business Media, Dordrecht.
8. Lee S.M., 1989. *Reference Book for Composites Technology*. Technomic Publishing Company, Lancaster.
9. Hamerton I. 1996. *Recent Developments in Epoxy Resins*. iSmithers Rapra Publishing, Shawbury.
10. Dembowska H., 2011. Żywiec epoksydowe - co przyniosą kolejne miesiące? *Chemia i Biznes*. 5 [online, dostęp 1 lipca 2014, dostępny w Internecie: http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/88-Zywiec_epoksydowe_-_co_przyniosa_kolejne_miesiace.html].
11. MarketsAndMarkets predicts global epoxy resins market to reach \$8.4 billion by 2017. 2013. *Pigm. Resin. Technol.* 42 [online, dostęp 1 lipca 2014, dostępny w Internecie: <http://www.emeraldinsight.com/doi/full/10.1108/prt.2013.12942aaa.006>].

12. Pascault J.-P., Williams R., 2010. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
13. Pęczek P., Czub P., Pieluchowski J., Bończa-Tomaszewski Z., 2002. Chemia i technologia żywic epoksydowych. Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa.
14. Mukhopadhyay P., Gupta R.K., 2013. Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites. CRC Press, Boca Raton.
15. Zaucha D.J., Abbey K.J., 2007. The Chemistry of Structural Adhesives: Epoxy Urethane and Acrylic Adhesives. [W]: Kent J.A., Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology: Vol. 1. Springer Science + Business Media, Dordrecht.
16. Tanaka Y., 1973. Epoxy Resins: Chemistry and Technology. Marcel Dekker Incorporated, Nowy Jork.
17. Kiedik M., Kubica S., Chruściel A., Hreczuch W., 2013. Projekt nowego procesu otrzymywania Bisfenolu A. CHEMIK 67, 1097 – 1104.
18. Koike T., 1999. Viscoelastic Behavior of Epoxy Resins Before Curing. [W]: Advances in Polymer Science 148. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg.
19. Rogers M.E., Long T.E., 2003. Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. John Wiley & Sons, Hoboken.
20. Lin-Gibson S., Baranauskas V., Riffle J.S., Sorathia U., 2002. Cresol novolac–epoxy networks: properties and processability. Polymer 43, 7389 – 7398.
21. Pearce P.J., Morris C.E.M., Ennis B.C., 1996. Rubber toughening of practical tetraglycidyl methylenedianiline-piperidine adduct systems. Polymer 37, 1137 – 1150.
22. Brydson J.A., 1999. Plastics Materials. Butterworth-Heinemann, Oxford.

23. Gandini A., 2011. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* 13, 1061 – 1086.
24. Dobrosz K., 1994. *Tworzywa sztuczne: materiałoznawstwo i przetwórstwo*. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
25. Szlezyngier W., 1996. *Tworzywa sztuczne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.
26. Lee H., Neville K., 1972. *Handbook of epoxy resins*. McGraw Hill, Nowy Jork.
27. May C., 1988. *Epoxy resins: chemistry and technology*. Marcel Dekker, Nowy Jork.
28. Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R., 2002. *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker, Nowy Jork.
29. Pereira C.M.C., Nóvoa P., Martins M., Forero S., Hepp F., Pambaguian L., 2010. Characterization of carbon nanotube 3D-structures infused with low viscosity epoxy resin system. *Compos. Struct.* 92, 2252 – 2257.
30. Catalani A., Bonicelli M.G., 2005. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine. *Thermochim. Acta*, 438, 126 – 129.
31. Sangermano M., Acosta Ortiz R., Puente Urbina B., Berlanga Duarte L., Garcia Valdez A., Guerrero Santos R., 2008. Synthesis of an epoxy functionalized spiroorthocarbonate used as low shrinkage additive in cationic UV curing of an epoxy resin. *Eur. Polym. J.* 44, 1046 – 1052.
32. Sekulic A., Curnier A., 2010. Experimentation on adhesion of epoxy. *Int. J. Adhes. Adhes.* 30, 89 – 104.
33. Moriyama H., Sekiya H., Mitsui H., Nishijima S., Okada T., 1995. Effect of ground insulation contact on stability of epoxy-impregnated superconducting solenoids. *Cryogenics* 35, 825 – 827.

34. Cavalli A., Malavolti M., Morosini A., Salvini A., Togni M., 2014. Mechanical performance of full scale steel-timber epoxy joints after exposure to extreme environmental conditions. *Int. J. Adhes. Adhes.* 54, 86 – 92.
35. Kagathara V.M., Parsania P.H., 2001. Preparation and evaluation of mechano-electrical properties and chemical resistance of epoxy laminates of halogenated bisphenol-C resins. *Polym. Test.* 20, 713 – 716.
36. Ji W.-G., Hu J.-M., Liu L., Zhang J.-Q., Cao C.-N., 2007. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surf. Coat. Technol.* 201, 4789 – 4795.
37. Flick E.W., 1993. *Epoxy Resins, Curing Agents, Compounds, and Modifiers: An Industrial Guide.* Noyes Publications, New Jersey.
38. Kowalski Z., 1993. *Powłoki z tworzyw sztucznych.* Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa.
39. Stoye D., Freitag W., 1996. *Resins for coatings: chemistry, properties and applications.* Carl Hanser Verlag, Monachium.
40. Liu J., Li X.-B., Wang J., Luo T.-Y., Wang X.-M., 2013. Studies of impedance models and water transport behaviours of epoxy coating at hydrostatic pressure of seawater. *Progr. Org. Coat.* 76, 1075 – 1081.
41. Li T., Heinzer M.J., Redline E.M., Zuo F., Bates F.S., Francis L.F., 2014. Microstructure and performance of block copolymer modified epoxy coatings. *Progr. Org. Coat.* 77, 1145 – 1154.
42. Contu F., Fenzy L., Taylor S.R., 2012. An FT-IR investigation of epoxy coatings as a function of electrolyte composition. *Progr. Org. Coat.* 75, 92 – 96.
43. Bakhshandeha E., Jannesaria A., Ranjbar Z., Sobhania S., Saeb M.R., 2014. Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy–silicanano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data. *Progr. Org. Coat.* 77, 1169 – 1183.

44. Prolongo S.G., del Rosario G., Uren A., 2006. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins, *Int. J. Adhes. Adhes.* 26, 126 – 132.
45. Higgins A., 2000. Adhesive bonding of aircraft structures. *Int. J. Adhes. Adhes.* 20, 367 – 376.
46. Uehara K., Sakurai M., 2002. Bonding strength of adhesives and surface roughness of joined parts. *J. Mater. Process. Technol* 127, 178 – 181.
47. Armstrong K.B., 1997. Long-term durability in water of aluminium alloy adhesive joints bonded with epoxy adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* 17, 89 – 105.
48. Khoee S., Hassani N., 2010. Adhesion strength improvement of epoxy resin reinforced with nanoelastomeric copolymer. *Mat. Sci. Eng. A* 527, 6562 – 6567.
49. Wernik J.M., Meguid S.A., 2014. On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives. *Mater. Design* 59, 19 – 32.
50. Shokrieh M.M., Mosalmani R., Omidi M.J., 2014. Strain-rate dependent micromechanical method to investigate the strength properties of glass/epoxy composites. *Compos. Struct.* 111, 232 – 239.
51. Shalwan A., Yousif B.F., 2014. Influence of date palm fibre and graphite filler on mechanical and wear characteristics of epoxy composites. *Mater. Design* 59, 264 – 273.
52. Papanicolaou G.C., Papaspyrides C.D., 1987. The influence of fibre pretreatment on the mechanical properties of epoxy-asbestos composites. *Mater. Chem. Phys.* 17, 453 – 460.
53. Wu J., Cheng X.H., 2006. The tribological properties of Kevlar pulp reinforced epoxy composites under dry sliding and water lubricated condition. *Wear* 261, 1293 – 1297.

54. Ho T.-H., Wang C.-S., 1996. Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation: 1. *Polymer* 37, 2733 – 2742.
55. Ho T.-H., Wang C.-S., 2001. Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application. *Eur. Polym. J.* 37, 267 – 274.
56. Chung P.T., Yang C.T., Wang S.H., Chen C.W., Chiang A.S.T., Liu C.-Y., 2012. ZrO₂/epoxy nanocomposite for LED encapsulation. *Mater. Chem. Phys.* 136, 868 – 876.
57. Sethu P., Mastangelo C.H., 2004. Cast epoxy-based microfluidic systems and their application in biotechnology. *Sensor Actuat. B.* 98, 337 – 346.
58. Qeshta I.M.I., Shafigh P., Jumaat M.Z., Abdulla A.Z., Ibrahim Z., Alengaram, U.J., 2014. The use of wire mesh–epoxy composite for enhancing the flexural performance of concrete beams. *Mater. Design* 60, 250 – 259.
59. Jurkiewicz B., Meaud C., Ferrier E., 2014. Non-linear models for steel–concrete epoxy-bonded beams. *J. Constr. Steel Res.* 100, 108 – 121.
60. Jubsilp C., Takeichi T., Hiziroglu S., Rimdusit S., 2008. High performance wood composites based on benzoxazine-epoxy alloys. *Bioresource Technol.* 99, 8880 – 8886.
61. Duberaki A.J., 1956. Direct Titration of Oxirane Oxygen with Hydrogen Bromide in Acetic Acid. *Anal. Chem.* 28, 2000 – 20001.
62. Hochstein F.A., 1949. Quantitative Studies on Lithium Aluminum Hydride Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 305 – 307.
63. ASTM Method D1847-87, “Standard Test Method for Total Chlorine Content of Epoxy Resins”.
64. Urbanski J., Kainz G., 1965. Spektrophotometrische Bestimmung von Epoxyverbindungen mit 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure. *Microchim. Acta* 53, 60 – 66.

65. Sheih D.P., Benton D.E., 1992. HPLC Analysis for Epoxy Coatings Resins. [W]: Golton W.C., Analysis of Paints and Related Materials: Current Techniques for Solving Coatings Problems. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
66. Sepe M.P., 1997. Thermal Analysis of Polymers. iSmithers Rapra Publishing, Shawbury.
67. Rabek J., 2008. Współczesna wiedza o polimerach. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
68. Vanherck K., Koeckelberghs G., Vankelecom I.F.J., 2013. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review. Prog. Polym. Sci., 38, 874 – 896.
69. Hou H., Di Vona M.L., Knauth P., 2012. Building bridges: Crosslinking of sulfonated aromatic polymers - A review. J. Membr. Sci., 423 – 424, 113 – 127.
70. Güven O., 1990. Crosslinking and Scission in Polymers. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
71. Petrie E.M., 2006. Epoxy Adhesive Formulations. McGraw-Hill, Nowy Jork.
72. Harris J.J., Ternin S.C., 1966. Proposed mechanism for the curing of epoxy resins with amine-lewis acid complexes or salts. J. Appl. Polym. Sci. 10, 523 – 524.
73. Saunders T.F., Levy M.F., Serino J.F., 1967. Mechanism of the tertiary amine-catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins. J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem. 5, 1609 – 1617.
74. Wang X., Wang X., Song L., Xing W., Tang G., Hu W., Hu Y., 2013. Preparation and thermal stability of UV-cured epoxy-based coatings modified with octamercaptopropyl POSS, Termochim. Acta 568, 130 – 139.

75. Barton J.M., 1985. The application of differential scanning calorimetry DSC to the study of epoxy resin curing reactions. *Adv. Polym. Sci.* 72, 111 – 154.
76. Charlesworth J., 1980. An analysis of the substitution effects involved in diepoxide-diamine copolymerization reactions. *J. Polym. Sci.* 18, 621 – 628.
77. Wicks Z., Jones F., Pappas S., Wicks D., 2007. *Organic Coatings. Science and Technology.* John Wiley & Sons, Hoboken.
78. Pandita S.D., Wang L., Mahendran R.S., Machavaram V.R., Irfan M.S., Harris D., Fernando G.F., 2012. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system, *Termochim. Acta* 543, 9 – 17.
79. Schaffer K.R., Fornes R.E., Gilbert R.D., Memory J.D., 1984. Electron spin resonance study of a cured epoxy resin exposed to high-energy radiation. *Polymer* 25, 54 – 56.
80. Perrin F.X., Nguyen T.M.H., Tran T.M.L., Vernet J.L., 2006. Determination of bisphenol A BPA by gas chromatography–mass spectrometry and ^1H NMR spectroscopy during curing of epoxy–amine resins. *Polym. Test* 25, 912 – 922.
81. Cai H., Li P., Sui G., Yu Y., Li G., Yang X., Ryu S., 2008. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Termochim. Acta* 473, 101 – 105.
82. Montserrat S., Roman F., Colomer P., 2003. Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy–amine resin. *Polymer* 44, 101 – 114.
83. Yang T., Zhang C., Zhang J., Cheng J., 2014. The influence of tertiary amine accelerators on the curing behaviors of epoxy/anhydride systems. *Termochim. Acta* 577, 11 – 16.

84. Fan M., Liu J., Li X., Cheng J., Zhang J., 2013. Curing behaviors and properties of an extrinsic toughened epoxy/anhydride system and an intrinsic toughened epoxy/anhydride system. *Thermochim. Acta* 554, 39 – 47.
85. Fernandez-Francos X., Serra A., Ramis X., 2014. Comparative analysis of stochastic network build-up methods for the curing of epoxy–anhydride thermosets. *Eur. Polym J.* 53, 22 – 36.
86. Wypych G., 2004. *Handbook of Plasticizers*. ChemTec Publishing, Toronto.
87. Kemp T.J., Wilford A., Howarth O., Lee T.C.P., 1992. Structural and materials properties of a polysulphide-modified epoxide resin. *Polymer* 33, 1860 – 1871.
88. Harani H., Fellahi S., Bakar M., 1998. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 2603 – 2618.
89. Shih W.-C., Ma C.-C.M., Yang J.-C., Chen H.-D., 1999. Polydimethylsiloxane containing isocyanate group-modified epoxy resin: Curing, characterization, and properties. *J. Polym. Sci.* 73, 2739 – 2747.
90. Kar S., Banthia A.K., 2004. Use of acrylate-based liquid rubbers as toughening agents and adhesive property modifiers of epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 3814 – 3824.
91. Ratna D., Banthia A.K., Deb P.C., 2000. Toughening of epoxy resin using acrylate-based liquid rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 716 – 727.
92. Frounchi M., Mehrabzadeh M., Parvary M., 2000. Toughening epoxy resins with solid acrylonitrile–butadiene rubber. *Polym. Int.* 49, 163 – 169.
93. Calabrese L., Valenza A., 2003. Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA–DGEBF epoxy resin. *Eur. Polym. J.* 39, 1355 – 1366.

94. Morancho J.M., Salla J.M., 1994. Influence of a carboxyl-terminated modifier CTBN on the cure of an epoxy resin. *J. Non-Cryst. Solids* 172-174, 656 – 660.
95. Park S.-J., Kim H.-C., 2001. Thermal stability and toughening of epoxy resin with polysulfone resin. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 39, 121 – 128.
96. Min B.-G., Stachurski Z.H., Hodgkin J.H., Heath G.R., 1993. Quantitative analysis of the cure reaction of DGEBA/DDS epoxy resins without and with thermoplastic polysulfone modifier using near infra-red spectroscopy. *Polymer* 34, 3620 – 3627.
97. Iijima T., Tomoi M., Suzuki A., Kakiuchi H., 1991. Toughening of epoxy resins by modification with reactive elastomers composed of butyl acrylate and glycidyl methacrylate. *Eur. Polym. J.* 27, 851– 858.
98. Choi S., Kim J., 2013. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers. *Compos. Part B-Eng.* 51, 140 – 147.
99. Goyanes S.N., Marconi J.D., König P.G., Martin M.D., Mondragon I., 2010. Dynamical properties of epoxy composites filled with quartz powder. *J. Alloys Compd.* 310, 374 – 377.
100. Srivastava V.K., Pathak J.P., Tahzibi K., 1992. Wear and friction characteristics of mica-filled fibre-reinforced epoxy resin composites. *Wear* 152, 343 – 350.
101. Suresha B., Ramesh B.N., Subbaya K.M., Ravi Kumar B.N., Chandramohan G., 2010. Influence of graphite filler on two-body abrasive wear behaviour of carbon fabric reinforced epoxy composites. *Mater. Design* 31, 1833 – 1841.
102. Koh S.W., Kim J.K., Mai Y.W., 1993. Fracture-toughness and failure mechanisms in silicafilled epoxy-resin composites – effects of temperature and loading rate. *Polymer* 34, 3446 – 3455.

103. Bugnicourt E., Galy J., Gerard J.-F., Barthel H., 2007. Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer* 48, 1596 – 1605.
104. Kushavaha V., Tippur H., 2014. Effect of filler shape, volume fraction and loading rate on dynamic fracture behavior of glass-filled epoxy. *Compos. Part B-Eng.* 64, 126 – 127.
105. Canosa G., Alfieri P.V., Giudice C.A., 2014. High-solids, one-coat paints based on aliphatic epoxy resin-siloxanes for steel protection. *Progr. Org. Coat.* 77, 1459 – 1464.
106. Shaw S.J., 1994. Additives and modifiers for epoxy resins. [W]: Ellis B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie, Londyn.
107. Kent J.A., 2007. *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Volume 1. Springer Science + Business Media, Dordrecht.
108. Wang C.-S., Lee M.-C., 2000. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenzene (1,2) oxaphosphorin-6-yl) 1,4-benzenediol (II). *Polymer* 41, 3631 – 3638.
109. Rakotomalala M., Wagner S., Döring M., 2010. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials* 3, 4300 – 4327.
110. Liu Y.-L., Hsiue G.-H., Lan C.-W., Chiu Y.-S., 1997. Phosphorus-containing epoxy for flame retardance: IV. Kinetics and mechanism of thermal degradation. *Polym. Degrad. Stabil.* 56, 291 – 299.
111. Schartel B., 2010. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?. *Materials* 3, 4710 – 4745.
112. Braun U., Balabanovich A.I., Schartel B., Knoll U., Artner J., Ciesielski M., Döring M., Perez R., Sandler J.K.W., Altstadt V., Hoffmann T., Pospiech D., 2006. Influence of the oxidation state of phosphorus on the

- decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer* 47, 8495 – 8508.
113. Sun S., He Y., Wang X., Wu D., 2010. Flammability characteristics and performance of halogen-free flame-retarded polyoxymethylene based on phosphorus-nitrogen synergistic effects. *J. Appl. Polym. Sci.* 118, 611 – 622.
 114. Franchini E., Galy J., Gerard J.-F., Tabuani D., Medici A., 2010. Influence of POSS structure on the fire retardant properties of epoxy hybrid networks. *Polym. Degrad. Stabil.* 94, 1728 – 1736.
 115. Matějka L., Strachota A., Pleštil J., Whelan P., Steinhart M., Šlouf M., 2004. Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes POSS. Structure and morphology. *Macromolecules* 37, 9449 – 9456.
 116. Zhang Z., Liang G., Wang X., 2007. The effect of POSS on the thermal properties of epoxy. *Polymer Bull.* 58, 1013 – 1020.
 117. Hsiue G.-H., Wang W.-J., Chang F.-C., 1999. Synthesis, characterization, thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 1231 – 1238.
 118. Murias P., Maciejewski H., Galina H., 2012. Epoxy resins modified with reactive low molecular weight siloxanes. *Eur. Polym. J.* 48, 769 – 773.
 119. Sponton M., Mercado L.A., Ronda J.C., Galià M., Cádiz V., 2008. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins. *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 2025 – 2031.
 120. Escola M.A., Moina C.A., Nino Gomez A.C., Ybarra G.O., 2005. The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy. *Polym. Test.* 24, 572 – 575.
 121. Lyon R.E., Chike K.E., Angel S.M., 1994. In situ cure monitoring of epoxy resins using fiber-optic Raman spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1805 – 1812.

122. Mijovic J., Fishbain A., Wijaya J., 1992. Mechanistic modeling of epoxy-amine kinetics. 1. Model compound study. *Macromolecules* 25, 979 – 985.
123. Zvetkov V.L., Krastev R.K., Samchikov V.I., 2008. Rate equations in the study of the DSC kinetics of epoxy-amine reactions in an excess of epoxy. *Termochim. Acta* 478, 17 – 27.
124. Pichaud S., Duteurtre X., Fit A., Stephan F., Maazouz A., Pascault J.P., 1999. Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. *Polym. Int.* 48, 1205 – 1218.
125. O'Neill L.A., Cole C.P., 1956. Chemical and spectroscopic studies of epoxy resin reactions in the surface coating field. *J. Appl. Chem.* 6, 356 – 364.
126. Shechter L., Wynstra J., Kurkijy R.P., 1956. Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Ind. Eng. Chem.* 48, 94 – 97.
127. Smith I.T., 1961. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer* 2, 95 – 108.
128. Pozuelo J., Baselga J., 2003. Curing of polymer matrix composites Fluorescence study of dansyl fluorophore labeled to glass fibers and DGEBA–ethylenediamine epoxy resin. *J. Mater. Proc. Technol.* 143 – 144, 332 – 336.
129. Wang G., Jiang G., Zhang J., 2014. Preparation, curing kinetic and properties of a novel amine with flexible polyoxypropylene side chain curing agent for epoxy resin. *Termochim. Acta* 589, 197 – 206.
130. Mustata F., Bicu I., 2001. Rheological and thermal behaviour of DGEBA/EA and DGEHQ/EA epoxy systems crosslinked with TETA. *Polym. Test.* 20, 533 – 538.
131. Vignoud L., David L., Sixou B., Vigier G., 2001. Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins. *Polymer* 42, 4657 – 4665.

132. Amaral C.R., Rodriguez R.J.S., Bessa M.L.T., Cândido V.S., Monteiro S.N., 2014. Mechanical Properties of DGEBA/TEPA Modified Epoxy Resin. *Mater. Sci. Forum* 775 – 776, 588 – 592.
133. Jeng R.-J., Shau S.-M., Lin J.-J., Su W.-C., Chiu Y.-S., 2002. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. *Eur. Polym. J.* 38, 683 – 693.
134. Galego N., Vázquez A., Williams R.J.J., 1994. The first stages of an epoxy homopolymerization initiated by piperidine. *Polymer* 35, 857 – 861.
135. Jin S., Feng X., Pang J., Hua X., Li Y., Yu Y., 1996. Toughening of Epoxy Resin with Microspheres. *J. Mater. Sci. Technol.* 12, 46 – 50.
136. Aouf C., Nouailhas H., Fache M., Caillol S., Boutevin B., Fulcrand H., 2013. Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *Eur. Polym J.* 49, 1185 – 1195.
137. Chen W.-Y., Wang Y.-Z., Kuo S.-W., Huan C.-F., Tung P.-H., Chang F.-C., 2004. Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from poss-epoxy and meta-phenylenediamine. *Polymer* 45, 6897 – 6908.
138. Su C.C., Woo E.M., 1995. Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with polyether imide. *Polymer* 36, 2883 – 2894.
139. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P., Costa L., Costes B., Henry Y., Muller G., Morel E., 1995. Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of epoxy resins. II. TGDDM/DDS system. *Polym. Degrad. Stabil.* 48, 359 – 370.
140. Maity T., Samanta B.C., Dalai S., Banthia A.K., 2007. Curing study of epoxy resin by new aromatic amine functional curing agents along with mechanical and thermal evaluation. *Mater. Sci. Eng. A* 464, 38 – 46.

141. Tait J.K.F. , Edwards H.G.M., Farwell D.W., Yarwood J., 1995. Fourier transform Raman spectroscopic examination of two amine-based epoxy resin crosslinking agents. *Spectrochim. Acta A* 51, 2101 – 2106.
142. Gerbase A.E., Petzhold C.L., Costa A.P.O., 2002. Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 797 – 802.
143. Jensen M.K., Love B.J., Grant J.W., Cotton J., Keiser J.R., Wilson D.F., 2000. Comparison study of dicyandiamide-cured epoxy bonded steel joints and polyamidoamine-cured epoxy bonded steel joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 20, 437 – 444.
144. Varma I.K., Sharma R., 1990. Studies on the curing behaviour of bismaleimides and epoxy-resin blends. *Termochim. Acta* 160, 209 – 213.
145. Yamada T., Oumoto T., Ohtani H., Tsue S., 1995. Characterization of epoxy resins cured with dicyandiamide in the presence of imidazole catalysts by high-resolution pyrolysis—gas chromatography. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 33, 157 – 166.
146. Barton J.M., Hamerton I., Howlin B.J., Jones J.R., Liu S., 1998. Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents. *Polymer* 39, 1929 – 1937.
147. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2007 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie kryteriów i sposobu kwalifikacji substancji i preparatów chemicznych, Dz. U. nr 174, poz. 1222.
148. Puchalska H., 1999. Czynniki wpływające na toksyczność substancji chemicznych. *Bezpieczeństwo Pracy – Nauka i Praktyka*, 4/1999, 12 – 14.
149. Lewis R.A., 1998. *Lewis' Dictionary of Toxicology*. CRC Press, Boca Raton.

150. Smith D.A., 2010. Metabolism, Pharmacokinetics and Toxicity of Functional Groups: Impact Of The Building Blocks Of Medicinal Chemistry on ADMET. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
151. Patnaik P., 2007. A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. John Wiley & Sons, Hoboken.
152. Greim H., Bury D., Klimisch H.-J., Oeben-Negele M., Ziegler-Skylakakis K., 1998. Toxicity of aliphatic amines: structure activity relationship. *Chemosphere* 36, 271 – 295.
153. Piotrowski J.K., 2006. Podstawy toksykologii, WNT, Warszawa.
154. Akita H., Washimi Y., Akamatsu H., Yoshimasa F., Kayoko M., 2001. Erythema multiforme like occupational contact dermatitis due to bisphenol A. *Contact Dermatitis* 45, 305.
155. Sasseville D., 1998. Contact urticaria from epoxy resin and reactive diluents. *Contact Dermatitis* 38, 57 – 58.
156. Kumar A., Freeman S., 1999. Leukoderma following occupational allergic contact dermatitis. *Contact Dermatitis* 4, 94 – 98.
157. Jolanki R., Estlander T., Kanerva L., 2001. 182 patients with occupational allergic epoxy contact dermatitis over 22 years. *Contact Dermatitis* 44, 121 – 123.
158. Bourne L.B., Milner F.J.M., Alberman K.B., 1959. Health Problems of Epoxy Resins and Amine-curing Agents. *Brit. J. Indust. Med.* 16, 81 – 97.
159. Chu C.-Y., Ponten A., Sun C.-C., Jee S.-H., 2006. Concomitant contact allergy to the resins, reactive diluents and hardener of a bisphenol A/F-based epoxy resin in subway construction workers. *Contact Dermatitis* 54, 131 – 139.
160. Kanerva L., Jolanki R., Estlander T., 1998. Occupational epoxy dermatitis with patch test reactions to multiple hardeners including tetraethylenepentamine. *Contact Dermatitis* 38, 299 – 301.

161. Rømhyr O., Nyfors A., Leira H.L., Smedbold H.T., 2006. Allergic contact dermatitis caused by epoxy resin systems in industrial painters. *Contact Dermatitis* 55, 167 – 172.
162. Dahlquist I., Frrgert S., 1979. Contact allergy to the epoxy hardener Isophoronediamine IPD. *Contact Dermatitis* 5, 120 – 121.
163. Rudzki E., 1978. Dermatitis from epoxy resin, triethylenetetramine and ethylenediamine. *Contact Dermatitis* 4, 53.
164. Bachanek T., Samborski D., Chalas R., Wolanska E., 2005. Evaluation of teeth loss among workers in the laminate and composite materials department of aircraft factory. *Agric. Environ. Med.* 12, 325 – 329.
165. Phillips M., 1929. The Chemistry of Anthraquinone. *Chem. Rev.* 6, 157 – 174.
166. Christie R.M., 2001. *Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
167. Siva R., Mayes S., Behera S.K., Rajasekaran C., 2012. Anthraquinones dye production using root cultures of *Oldenlandia umbellata* L. *Ind. Crop Prod.* 37, 415 – 419.
168. Peters A.T., 1994. 1,4-Dihydroxyanthraquinone-2-carboxamides and 2,3-dicarboximides. Orange dyes for synthetic polymer fibres. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 59, 165 – 169.
169. Guy Owens II E., Yoe J.H., 1961. Colour reactions of some 1,4-dihydroxy-anthraquinones with aluminium and beryllium. *Talanta* 8, 505 – 517.
170. Vankar P.S., Shanker R., Mahanta D., Tiwari S.C., 2008. Ecofriendly sonicator dyeing of cotton with *Rubia cordifolia* Linn. using biomordant. *Dyes Pigments* 76, 207 – 212.
171. Lim H.-S., Choi J.-C., Song S.-B., Kim M., 2014. Quantitative determination of carmine in foods by high-performance liquid chromatography. *Food. Chem.* 158, 521 – 526.

172. Auta M., Hameed B.H., 2011. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. *Chem. Eng. J.* 17, 502 – 509.
173. Li C., Yang X., Chen R., Pan J., Tain H., Zhu H., Wang X., Hagfeldt A., Sun L., 2007. Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91, 1863 – 1871.
174. Huang Q., Lu G., Shen H.-M., Chung M.-C., Ong C.-N., 2007. Anti-cancer properties of anthraquinones from rhubarb. *Med. Res. Rev.*, 27, 609 – 630.
175. Johnson M.G., Kiyokawa H., Tani S., Koyama J., Morris-Natschke S.L., Mauger A., Bowers-Daines M.M., Lange B.C., Lee K.-H., 1997. Antitumor agents—CLXVII. Synthesis and structure-activity correlations of the cytotoxic anthraquinone 1,4-bis-(2,3-epoxypropylamino)-9,10-anthracenedione, and of related compounds. *Bioorg. Med. Chem.* 5, 1469 – 1479.
176. Cichewicz R.H., Zhang Y., Seeram N.P., Nair M.G., 2004. Inhibition of human tumor cell proliferation by novel anthraquinones from daylilies. *Life Sci.* 74, 1791 – 1799.
177. Schörkhuber M., Richter M., Dutter A., Sontag G., Marian B., 1998. Effect of Anthraquinone-laxatives on the Proliferation and Urokinase Secretion of Normal, Premalignant and Malignant Colonic Epithelial Cells. *Eur. J. Cancer.* 34, 1091 – 1098.
178. Winter R.W., Cornell K.A., Johnson L.L., Ignatushchenko M., Hinrichs D., Riscoe M.K., 1996. Potentiation of the Antimalarial Agent Rufigallol. *Antimicrob. Agents Chemother.* 40, 1408 – 1411.
179. Liu J., Sun G., 2008. The synthesis of novel cationic anthraquinone dyes with high potent antimicrobial activity. *Dyes Pigments* 77, 380 – 386.
180. Shier W.T., Lao Y., Steele T.W.J., Abbas H.K., 2003. A study of the strongly fluorescent species formed by the interaction of the dye 1,4-

- dihydroxyanthraquinone quinizarin with Al(III). *J. Photochem. Photobiol. A* 155, 79 – 91.
181. Angelini L.G., Pistelli L., Belloni P., Bertoli A., Panconesi S., 1997. *Rubia tinctorum* a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays. *Ind. Crops Prod.* 6, 303 – 311.
182. Metha B., Metha M., 2005. *Organic Chemistry*. PHI Learning Pvt. Ltd., Delhi.
183. Takahashi E., Fujita K., Kamataki T., Arimoto-Kobayashi S., Okamoto K., Negishi T., 2002. Inhibition of human cytochrome P450 1B1, 1A1 and 1A2 by antigenotoxic compounds, purpurin and alizarin. *Mutat. Res.* 508, 147 – 156.
184. Falk S.J., Maughan T.S., Laurence V.M., Lamont A., Boote D., Ford J.M., Osborne R.J., Bleehen N.M., 1993. Phase II study of carboplatin and adriamycin as second line chemotherapy in small cell lung cancer. *Clin. Oncol.* 5, 85 – 88.
185. Murcia-Mascarós S., Domingo C., Sanchez-Cortes S., Cañamares M. V, Garcia-Ramos J.V., 2005. Spectroscopic identification of alizarin in a mixture of organic red dyes by incorporation in Zr-Ormosil. *J. Raman Spectrosc.* 36, 420 – 426.
186. Wang Y., Hou L.J., Wu Y.-B., Shi L.L., Shang Z., Jin W.J., 2014. Alizarin Complexone as a highly selective ratiometric fluorescent probe for Al³⁺ detection in semi-aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A.* 281, 40 – 46.
187. Mech J., Grela M.A., Szaciłkowski K., 2014. Ground and excited state properties of alizarin and its isomers. *Dyes Pigments* 103, 202 – 213.
188. Ge F., Liang J., Liu D., Chen C., 2011. Interaction between alizarin and human serum albumin by fluorescence spectroscopy. *Anal. Sci.* 27, 79 – 84.

189. Downard A., Powell H., Kipton J., Xu S., 1991. Voltammetric determination of aluminium (III) using a chemically modified electrode. *Anal. Chim. Acta.* 251, 157 – 163.
190. Khalifa M.E., 1996. Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium with Alizarin Red S and Its Application for Evaluation of Total Hardness of Water. *Chem. Anal. Warsaw* 41, 357 – 362.
191. Ferreiro M.L., Rodriguez-Otero J., 2001. Ab initio study of the intramolecular proton transfer in dihydroxyanthraquinones. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 542, 63 – 77.
192. Das S., Bhattacharaya A., Mandal P.C., Rath M.C., Mukherjee T., 2002. One-electron reduction of 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone and some of its transition metal complexes in aqueous solution and in aqueous isopropanol–acetone-mixed solvent: a steady-state and pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.* 65, 93 – 100.
193. Fain V.Y., Zaitsev B., Ryabov M.A., 2004. Metal Complexes with 1,5- and 1,8-Dihydroxy-9,10-Anthraquinones: Electronic Absorption Spectra and Structure of Ligands. *Russ. J. Coord. Chem.*, 30, 360 – 364.
194. Duncan W.R., Prezhdo O.V., 2005. Electronic Structure and Spectra of Catechol and Alizarin in the Gas Phase and Attached to Titanium. *J. Phys. Chem. B* 109, 365 – 373.
195. Jacquemin D., Wathélet V., Preat J., Perpète E.A., 2007. Ab initio tools for the accurate prediction of the visible spectra of anthraquinones. *Spectrochim. Acta A* 67, 334 – 341.
196. Savko M., Kascakova S., Gbur P., Miskovsky P., Ulicny J., 2007. Performance of Time Dependent Density Functional Theory on excitations of medium sized molecules – Test on ionic forms of anthraquinone dihydroxy derivatives. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 823, 78 – 86.

197. Sasirekha V., Umadevi M., Ramakrishnan V., 2008. Solvatochromic study of 1,2-dihydroxyanthraquinone in neat and binary solvent mixtures. *Spectrochim. Acta A* 69, 148 – 155.
198. Preat J., Laurent A.D., Michaux C., Perpète E.A., Jacquemin D., 2009. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 901, 24 – 30.
199. Say-Liang-Fat S., Cornard J.P., 2011. Al(III) complexation by alizarin studied by electronic spectroscopy and quantum chemical calculations. *Polyhedron* 30, 2326 – 2332.
200. Doskocz M., Kubas K., Frąckowiak A., Gancarz R., 2009. NMR and ab initio studies of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} alizarin complexes. *Polyhedron* 28, 2201 – 2205.
201. Komih N., Kabbaj O.K., Chraïbi M., 2002. A density functional study of alizarin two of its isomers and its transition metals and rare-earth complexes. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 594, 135 – 145.
202. Graham C.H., 1965. *Vision and visual perception*. Wiley, Nowy Jork.
203. Hurvich L.M., Jameson D., 1957. An opponent-process theory of color vision. *Psychol. Rev.* 64, 384 – 404.
204. Atchison D.A., Smith G., 2000. *Optics of the Human Eye*. Butterworth-Heinemann, Oksford.
205. Al-Azzawi A., 2007. *Light and Optics: Principles and Practices*. CRC Press, Boca Raton.
206. Nassau K., 1998. *Color for Science, Art and Technology*. Elsevier Science B. V., Amsterdam.
207. Commission Internationale de l'Eclairage, 1932. *Proceedings of the 8th Session, Cambridge, 1931*. Cambridge University Press, Londyn.
208. Fleming S., Mills A., Tuttle T., 2011. Predicting the UV–vis spectra of oxazine dyes. *Beilstein J. Org. Chem.* 7, 432 – 444.

209. Marques C.A., Ulrich M.A.L., Nogueira F., Rubio A., Burke K., Gross E.K.U., 2006. Time-dependent density functional theory. Springer, Heidelberg.
210. Jacquemin D., Perpète E.A., Ciofini I., Adamo C., 2009. Accurate Simulation of Optical Properties in Dyes. *Acc. Chem. Res.* 42, 326 – 334.
211. Parr R.G., Yang W., 1994. Density functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, Oksford.
212. Pedrew J.P., Wang Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45, 13244 – 13249.
213. Ohno K., Esfarjani K., Kawazoe Y., 1999. Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods. Springer, Heidelberg.
214. Schmider H.L., Becke A.D., 1998. Optimized density functionals from the extended G2 test set. *J. Chem. Phys.* 108, 9624 – 9631.
215. Zhao Y., Truhlar D.G., 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* 120, 215 – 241.
216. Becke A.D., 1993. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648 – 5652.
217. Jacquemin D., Brémond E., Planchat A., Ciofini I., Adamo C., 2011. TD-DFT Vibronic Couplings in Anthraquinones: From Basis Set and Functional Benchmarks to Applications for Industrial Dyes. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 1882 – 1892.
218. Astel A., Mazerski J., Namieśnik J., 2003. Wykorzystanie technik chemometrycznych w badaniach analitycznych środowiska. [W]: Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P., Nowe Horyzonty i Wyzwania w Analityce i Monitoringu Środowiskowym. Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk.

219. Bulska E., Taylor P., 2003. Wybrane aspekty metrologii chemicznej. [W]: Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P., Nowe Horyzonty i Wyzwania w Analityce i Monitoringu Środowiskowym. Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk.
220. Origin 8.0, 2007. Origin Lab, Northampton.
221. Hollas J.M., 1982. High resolution spectroscopy. Butterworth-Heinemann Ltd, Oksford.
222. Jacquemin D., Assfeld X., Preat J., Perpète E.A., 2007. Comparison of theoretical approaches for predicting the UV/Vis spectra of anthraquinones. *Mol. Phys.* 105, 325 – 331.
223. Gaussian 09, revision A.01, 2009. Gaussian Inc., Wallingford.
224. Roy K., Popelier P.L.A., 2009. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant pKa of phenols in different solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 22, 186 – 189.
225. Le Person A., Cornard J.- P., Say-Liang-Fat S., 2011. Studies of the tautomeric forms of alizarin in the ground state by electronic spectroscopy combined with quantum chemical calculations. *Chem. Phys. Lett.* 517, 41 – 45.