



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Glicerolio ir vanilino vitrimerų, skirtų optiniam 3D
spausdinimui, sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Marius Kastanauskas

Projekto autorius

m. d. dr. Sigita Grauželienė

Vadovė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Glicerolio ir vanilino vitrimerų, skirtų optiniam 3D spausdinimui, sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Marius Kastanauskas

Projekto autorius

m. d. dr. Sigita Graužalienė

Vadovė

prof. dr. Jolita Ostrauskaitė

Recenzentė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Marius Kastanauskas

Glicerolio ir vanilino vitrimerų, skirtų optiniam 3D spausdinimui, sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Marius Kastanauskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

prof. K. Baltakys

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11

2023 m. gegužės mėn. 15 d.

Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedros

vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

2023 m. gegužės mėn. 15 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Glicerolio ir vanilino vitrimerų, skirtų optiniam 3D spausdinimui, sintezė ir tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti glicerolio ir vanilino vitrimerus fotopolimerizacijos būdu, iširti jų savybes ir sudaryti vitrimerų gavimo technologinės linijos schemą.

Uždaviniai:

- įvertinti glicerolio akrilato įtaką polimerų reologinėms savybėms ir parinkti optimalią kompoziciją optiniam 3D spausdinimui;
- charakterizuoti gautus polimerus;
- ištirti polimerų brinkumą, vilgymo kampą, termines, mechanines, vitrimero formos atminties, savaiminio užgijimo savybes ir perdirbimo galimybes;
- sudaryti gaminių iš vitrimerų gamybos linijos technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. gegužės 15 d. potvarkiu Nr. V25-02-11 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

m. d. dr. Sigita Grauzėlienė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Marius Kastanauskas

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Kastanauskas Marius. Glicerolio ir vanilino vitrimerų, skirtų optiniam 3D spausdinimui, sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė m. d. dr. Sigita Grauzėlienė; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: glicerolis, vanilinas, vitrimerai, optinis 3D spausdinimas.

Kaunas, 2023. 63 p.

Santrauka

Susintetintos penkios skirtingos vitrimerinių dervų kompozicijos iš glicerolio ir vanilino fragmentų turinčių junginių. Ištirtos polimerų brinkumo, vilgymo kampo, terminės, mechaninės, vitrimero formos atminties, savaiminio užgijimo savybės ir perdirbimo galimybės. Parinkta optimali kompozicija optiniam 3D spausdinimui. Dinaminės projekcinės litografijos metodu atspausdintas objektas norint patikrinti dervos tinkamumą optiniam 3D spausdinimui. Nustatyta, kad glicerolio akrilato panaudojimas kompozicijose sumažino polimerų stiklėjimo temperatūrą ir terminį stabilumą, tačiau padidino polimerų brinkumą acetone ir santykinės ištįsos trūkio metu vertes dėl susidariusio mažesnio tinklo tankio ir netirpios frakcijos kiekio. Glicerolio hidroksilo grupės suteikė plastiškumą dėl kurių bandinys gali pakeisti nuolatinę formą į norimą formą. Vitrimerei būdinga savaiminio užgijimo savybė ir 75 % perdirbimo galimybė dėl dinaminių transesterifikacijos reakcijų. Sudaryta gaminių iš vitrimerų gamybos linija ir aprašyta darbuotojų sauga ir sveikata.

Kastanauskas Marius. Synthesis and investigation of glycerol and vanillin-based vitrimers for optical 3D printing. Master's Final Degree Project / supervisor researcher Dr. Sigita Graužalienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: glycerol, vanillin, vitrimers, optical 3D printing.

Kaunas, 2023. 63 pages.

Summary

Five different compositions of vitrimeric resins were synthesized from compounds containing glycerol and vanillin fragments. Polymer swelling, wetting angle, thermal, mechanical, vitrimer shape memory, self-healing properties, and recyclability possibilities were investigated. The optimal composition for optical 3D printing was selected. An object was printed using dynamic projection lithography to test the suitability of the resin for optical 3D printing. It was determined that the use of glycerol acrylate in the compositions reduced the glass transition temperature and thermal stability of the polymers but increased the swelling of polymers in acetone and the values of elongation at break due to the resulting lower network density and the amount of insoluble fraction. The hydroxyl groups of glycerol provided plasticity that allowed the sample to change its permanent shape to the desired shape. Vitrimer features self-healing properties and 75% recyclability due to dynamic transesterification reactions. A production line for vitrimer products has been designed and the safety and health of workers have been described.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Vitrimeriai	14
1.1.1. Vitrimerių klasifikavimas ir sintezė	14
1.1.2. Reakcijose naudojami katalizatoriai	15
1.1.3. Savaiminio užgijimo ir formos atminties savybės.....	16
1.1.4. Perdirbimas ir tvarumas.....	18
1.1.5. Vitrimerių panaudojimas	20
1.2. 3D spausdinimas.....	21
1.2.1. Spausdinimo metodai	21
1.2.2. Naudojamos žaliavos.....	22
1.2.3. Optinis 3D spausdinimas: stereolitografija ir dinaminė projekcinė litografija	22
1.3. Glicerolis ir jo vitrimeriai	23
1.4. Vanilinas ir jo vitrimeriai	25
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	26
2. Eksperimentinė dalis	27
2.1. Medžiagos ir metodai	27
2.1.1. Reakcijos mišinių sudėtis, bandinių paruošimas ir fotopolimerizacija	28
2.1.2. FT-IR spektroskopija.....	28
2.1.3. Fotokietinimo kinetikos tyrimas.....	29
2.1.4. Netirpios frakcijos kiekio nustatymas	29
2.1.5. Mechaninių savybių tyrimas atliekant tempimo testą	29
2.1.6. Topologinės užšalimo ir stiklėjimo temperatūrų nustatymas	29
2.1.7. Termogravimetrinė analizė.....	29
2.1.8. Vilgymo kampo tyrimas	29
2.1.9. Brinkumo laipsnio nustatymas	30
2.1.10. Savaiminio užgijimo tyrimas.....	30
2.1.11. Formos atminties savybių tyrimas.....	30
2.1.12. Perdirbimo tyrimai.....	30
2.1.13. Paklaidų nustatymas	30
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	31
2.2.1. Fotopolimerizacijos kinetika	31
2.2.2. Polimerų struktūra	35
2.2.3. Terminės polimerų savybės.....	40
2.2.4. Mechaninės polimerų savybės.....	43
2.2.5. Savaiminio užgijimo savybės	45
2.2.6. 3D spausdinimas DLP metodu ir formos atminties savybės.....	47
2.2.7. Perdirbimo galimybės.....	49

3. Rekomendacijos	51
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	53
4.1. Profesinės rizikos veiksniai	53
4.2. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės	53
4.3. Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai	53
4.4. Priešgaisrinės ir pirmosios pagalbos priemonės	57
Išvados	58
Literatūros sąrašas	59
Priedai	63
1 priedas. Rezultatų sklaida	63

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Dažniausiai naudojami katalizatoriai vitrimerų sintezėje [1]	16
2 lentelė. Vitrimerų perdirbimo metodų privalumai ir trūkumai [15].....	20
3 lentelė. 3D spausdinimui naudojamos žaliavos ir jų paskirtis [22].....	22
4 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos	27
5 lentelė. Reakcijos mišinių sudėtis	28
6 lentelė. Dervų klampa	32
7 lentelė. Bandinių reologinės charakteristikos	32
8 lentelė. Polimerų brinkumo laipsnis vandenyje ir acetone.....	37
9 lentelė. Polimerų terminės charakteristikos	40
10 lentelė. Bandinių santykinės ištisos trūkio metu, tampros modulio ir stiprio tempiant vertės.....	43
11 lentelė. Informacija iš saugos duomenų lapų apie darbe naudotas chemines medžiagas	54
12 lentelė. Pavojingumo frazės ir jų paaiškinimai	55
13 lentelė. Atsargumo frazės ir jų paaiškinimai.....	55

Paveikslų sąrašas

1 pav. Bisfenolio A diglicidileterio cheminė struktūra	14
2 pav. Įbrėžimo vitrimere savaiminis užgijimas [7].....	17
3 pav. Vitrimerių formos atminties savybė [11]	18
4 pav. Cheminis vitrimerių perdirbimas [15]	19
5 pav. Adityvioji gamyba.....	21
6 pav. SLA spausdintuvų schemas [27].....	23
7 pav. Glicerolio cheminė struktūra	24
8 pav. Bisfenolio A glicerolato dimetakrilato cheminė formulė.....	24
9 pav. 2-Hidroksi-3-fenoksipropilakrilato (HPPA) cheminė formulė	25
10 pav. Vanilino cheminė formulė.....	25
11 pav. Vanilino dimetakrilato cheminė formulė	26
12 pav. Paruoštų kompozicijų nuotrauka	31
13 pav. Vanilino ir glicerolio akrilatų tampros (kaupimo) modulio G' kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės	33
14 pav. Kompozicijos MK5 tampros (kaupimo) G' modulio kreivės priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės.....	33
15 pav. Kompozicijos MK5 klamos (nuostolių) G'' modulio kreivės priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės.....	34
16 pav. Kompozicijos MK5 kompleksinės klamos η^* kreivės priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės.....	34
17 pav. DGEVADMA, HPPA ir polimero MK5 FT-IR spektrai	35
18 pav. Polimerų brinkumo laipsnio vandenyje priklausomybė nuo brinkinimo trukmės	36
19 pav. Polimerų brinkumo laipsnio acetone priklausomybė nuo brinkinimo trukmės	36
20 pav. Polimerų vilgymo kampas vandeniui	37
21 pav. Polimerų vilgymo kampas acetonu	38
22 pav. Polimerų vilgymo kampas toluenu.....	38
23 pav. Polimerų MK1 ir MK5 vilgymo kampas vandeniui.....	39
24 pav. Polimerų MK1 ir MK5 vilgymo kampas acetonu	39
25 pav. Polimerų MK1 ir MK5 vilgymo kampas toluenu.....	39
26 pav. Polimerų tampros modulio G' priklausomybė nuo temperatūros.....	41
27 pav. Polimerų $\tan\delta$ kreivių priklausomybė nuo temperatūros.....	41
28 pav. Polimerų TGA kreivės	42
29 pav. Vitrimero MK5 įtempio pokyčio kreivės.....	42
30 pav. Vitrimero MK5 įtempio pokyčio trukmės priklausomybė nuo temperatūros Areniaus koordinatėse.....	43
31 pav. Bandinių santykinė ištįsa trūkio metu	44
32 pav. Bandinių stipris tempiant	44
33 pav. Bandinių tampros modulis	45
34 pav. Vitrimero MK5 , gauto fotopolimerizacijos būdu ir po sujungimo ir polimerizacijos 180 °C temperatūroje, nuotrauka	46
35 pav. Vitrimero MK5 įtempio priklausomybė nuo deformacijos	46
36 pav. Polimero MK5 ir MK5 po sukietinimo 180 °C santykinė ištįsa trūkio metu, tamprumo modulis ir stipris tempiant	47
37 pav. 3D „Miesto“ struktūra atspausdinta naudojant MK5 kompoziciją.....	47

38 pav. Vitrimero MK5 nuolatinė forma.....	48
39 pav. Vitrimero MK5 1-oji laikinoji forma.....	48
40 pav. Vitrimero MK5 2-oji laikinoji forma.....	49
41 pav. Vitrimero MK5 3-oji laikinoji forma.....	49
42 pav. Vitrimero MK5 masės pokyčio priklausomybė nuo alkoholisės trukmės.....	50
43 pav. Vitrimero MK5 FT-IR spektras po alkoholisės	50
44 pav. Glicerolio ir vanilino vitrimerų gaminių gavimo DLP 3D spausdinimo būdu technologinė schema.	51

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

3D – trimatis;

T_v – topologinė užšalimo temperatūra;

DLP – dinaminė projekcinė litografija;

SLA – stereolitografija;

UV – ultravioletinė spinduliuotė;

HPPA – 2-hidroksi-3-fenoksipropilakrilatas;

T_s – stiklėjimo temperatūra;

t_{gel} – gelio taškas;

DGEVADMA – 2-hidroksi-3-[[4-[2-hidroksi-3-[(2-metil-1-okso-2-propen-1-il)oksi]propoksi]-3-metoksifenil]metoksi]propil 2-metil-2-propenoatas;

TPOL – etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas;

BBOT – 2,5-bis(5-tert-butilbenzoksazol-2-il)tiofenas;

LED – šviesos diodų lempos;

Vis – regimosios šviesos spektro dalis;

FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija;

G' – tampros (kaupimo) modulis;

G'' – klamos (nuostolių) modulis;

η^* – kompleksinė klampa;

τ^* – relaksacijos trukmė.

Įvadas

Tvarumas šiuo metu yra labai svarbus, o perdirbami ir savaime užgyjantys polimerai, pavyzdžiui, vitrimerai yra aktuali tema. Vitrimerai yra naujos perspektyvios polimerinės medžiagos, kurių struktūra yra tinklinė, bet juos galima termiškai perdirbti į naujus gaminius, taip sumažinant polimerų atliekų kiekį. Vitrimerai gali būti gaunami injekciniu, ekstruziniu arba 3D spausdinimo būdu. Vienas iš pagrindinių būdų sintetinti vitrimerus yra optinis 3D spausdinimas stereolitografijos (SLA) ir dinaminės projekcinės litografijos (DLP) metodais. Šiems metodams būdinga aukšta skiriamoji geba ir tikslumas, gera paviršiaus kokybė ir didelis gamybos greitis.

Gamtinės kilmės atsinaujinančių žaliavų panaudojimas vitrimerų sintezei prisidėtų prie aplinkosaugos problemų sprendimo. Gaminant biodyzeliną, susidaro 10 % techninio glicerolio kaip šalutinio produkto, kurį galima būtų panaudoti vitrimerų sintezėje. Vanilinas, gaunamas iš lignino, yra patrauklus vitrimerų sintezei, nes yra natūralus junginys, turintis antimikrobinių savybių. Tokie vitrimerai galėtų būti panaudoti savaime gyjančių dangų gamybai ar netgi medicinoje.

Darbo tikslas – susintetinti glicerolio ir vanilino vitrimerus fotopolimerizacijos būdu, ištirti jų savybes ir sudaryti vitrimerų gavimo technologinės linijos schemą.

Uždaviniai:

1. įvertinti glicerolio akrilato įtaką polimerų reologinėms savybėms ir parinkti optimalią kompoziciją optiniam 3D spausdinimui;
2. charakterizuoti gautus polimerus;
3. ištirti polimerų brinkumą, vilgymo kampą, termines, mechanines, vitrimero formos atminties, savaiminio užgijimo savybes ir perdirbimo galimybes;
4. sudaryti gaminių iš vitrimerų gamybos linijos technologinę schemą.

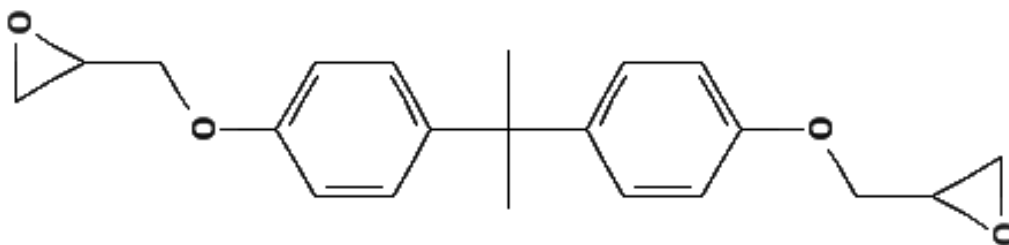
1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje yra pateikta literatūros apžvalga ir istoriniai faktai apie vitrimerus ir 3D spausdinimą. Aprašyti spausdinimo metodai, naudojamos žaliavos, optinis 3D spausdinimas ir jo rūšys. Išanalizuoti vitrimerai, jų klasifikavimas, sintezė ir reakcijose naudojami katalizatoriai. Aptartos vitrimerų savaiminio užgijimo ir formos atminties savybės, jų perdirbimas bei panaudojimas. Išanalizuotas glicerolis, vanilinas ir jų vitrimerai.

1.1. Vitrimerai

Vitrimerai – tai plastikų rūšis turinti ir reaktoplastikų ir termoplastikų savybių. Pavadinimas „vitrimeras“ yra kilęs iš lotyniško žodžio „vitrum“, reiškiančio stiklą, ir „mer“, reiškiančio dalį arba vienetą. Vitrimerai pasižymi reaktoplastikų mechaniniu tvirtumu ir cheminiu stabilumu, tačiau gali būti perdirbti kaip termoplastikai. Skirtingai nei tradiciniai polimerai, vitrimerai turi cheminius ryšius, kurie esant tam tikroms sąlygoms, šilumai ar slėgiui, gali būti grįžtamieji. Dėl šių ryšių medžiagoje gali vykti procesas, vadinamas dinaminiais mainais, kai atskiri molekuliniai ryšiai gali nutrūkti ir atsinaujinti grįžtamuju būdu – vyksta topologinis pertvarkymas. Topologinio pertvarkymo metu vitrimerai išlaiko mechanines savybes ir atsparumą tirpikliams iki terminės destrukcijos temperatūros, priešingai nei kitos plastikų rūšys. Vitrimerai apibūdinami pagal jų topologinę užšalimo temperatūrą (T_v), aukščiau kurios jiems būdinga nuspėjama Arenijaus tėkmė. Dėl šios savybės vitrimerai žemiau T_v elgiasi kaip reaktoplastikai, o aukščiau T_v – kaip viskoelastinis, performuojamas ir perdirbamas skystis [1,2,3,4].

Vitrimerus pirmą kartą 2011 m. susintetino mokslininkų komanda, vadovaujama profesoriaus Ludwik'o Leibler'io, „Matière Molle et Chimie“ (Minkštųjų medžiagų ir chemijos) laboratorijoje Prancūzijoje. Savo atradimą Leibler'is ir jo komanda paskelbė žurnale „Science“ kaip galintį turėti įtakos polimerų pramonei. Pirmieji vitrimeriniai tinklai buvo susintetinti atliekant reakciją tarp bisfenolio A diglicidileterio (1 pav.) ir riebalų dikarboksirūgščių. Gautos medžiagos turėjo viskoelastinių savybių, taip pat galėjo būti performuojamos ir perdirbamos. Kadangi tvarumas šiuo metu yra labai aktuali tema, perdirbami ir savaimė užgyjantys polimerai, pavyzdžiui, vitrimerai, susilaukia vis daugiau dėmesio nuo jų pristatymo 2011 metais [3,5,6].



1 pav. Bisfenolio A diglicidileterio cheminė struktūra

1.1.1. Vitrimerų klasifikavimas ir sintezė

Vitrimerai klasifikuojami pagal tai, kaip jie buvo susintetinti. Vitrimerų sintezę galima atlikti įvairiais būdais. Sintezės skirstomos į reakcijas su katalizatoriumi ir be katalizatoriaus [3].

Reakcijos su katalizatoriumi [3].

1. Transesterifikacijos reakcija – tai mainų reakcija, kurios metu esterio grupė pakeičiama alkoholio grupe esant skirtingiems rūgštiniams arba baziniams katalizatoriams. Šiuo metodu buvo sukurtos pirmos vitrimerinės medžiagos.
2. Transkarbonizacijos reakcija: šio proceso metu vyksta mainų reakcija tarp polikarbonatinių medžiagų. Katalizatorius reikšmingai didina mainų reakcijos greitį aukštose temperatūrose.
3. Transamininimo reakcija – tai mainų reakcija, kurios metu amino grupės perduodamos akceptorinei keto rūgščiai. Reakcija gali būti vykdoma be katalizatoriaus arba pridodant rūgščių ir bazių priedų, norint keisti reakcijos kinetiką. Naudojant katalizatorių, stipriai sumažinama mainų reakcijos aktyvacijos energija.

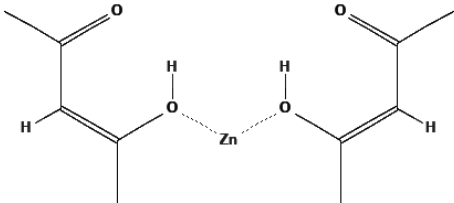
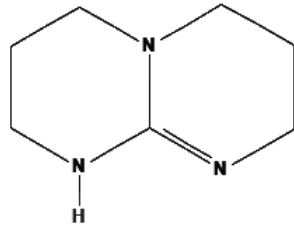
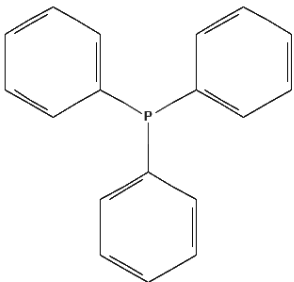
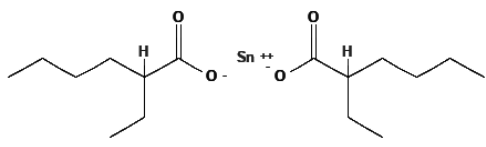
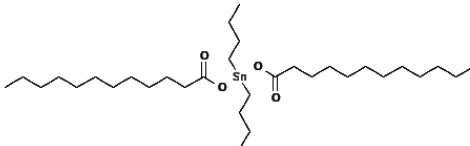
Reakcijos be katalizatoriaus [1,3].

1. Transamininimo reakcija: sintezė atliekama kondensacijos reakcijos metodu, reakcijai vykstant tarp acetoacetatų ir aminių. Gauti vitrimerai yra lengviau perdirbami ir jų įtempių atsipalaidavimo greitis yra mažesnis, palyginti su vitrimerais, gautais atitinkamomis reakcijomis su katalizatoriais.
2. Transesterifikacijos reakcija: nenaudojant katalizatoriaus, šiuo metodu gauti vitrimerai pasižymi geresnėmis savaiminio užgijimo savybėmis, yra mechaniškai tvirtesni ir atsparesni karščiui, tačiau praranda elastingumą.
3. Transalkilinimo reakcija: reakcijos metu vyksta alkilinių grupių mainai. Gauti vitrimerai yra mažai elastingi, todėl juos lengva perdirbti, tačiau perdirbus stipriai suprastėja fizikinės savybės, dėl galimai vykstančių nepageidaujamų šalutinių reakcijų.
4. Transkarbonilinimo reakcija: reakcijos vykdomos cheminiais ir fizikiniais veiksniais. Vitrimerų sintezė gali būti spartinama monomerus veikiant tiek mechaniniais įtempiais, tiek temperatūra ir slėgiu. Šie procesai skatina karbonilo grupių mainus tarp monomerų. Gautiems vitrimerams būdingas aukštas terminis stabilumas.
5. Disulfidinių ryšių mainai: reakcijos metu vyksta disulfidinių ryšių mainai tarp monomerų. Gauti vitrimerai yra sunkiai perdirbami.
6. Iminų mainų reakcija: vitrimerinis tinklas gaunamas vykdant reakciją tarp monomerų, turinčių diaminų, aldehydų ir triaminų grupes. Gauti vitrimerai pasižymi aukštu tamprumo modulių, stipriu tempiant, efektyviu savaiminiu užgijimu, tačiau yra neatsparūs aukštoms temperatūroms. Šiuo metodu buvo gautas vitrimeras iš 100 % atsinaujinančių žaliavų, naudojant fruktozės pagrindu gautą furano aldehidą ir iš riebalų rūgščių gautus diamino bei triamino junginius.

1.1.2. Reakcijose naudojami katalizatoriai

Katalizatoriai parenkami pagal tai, kokio tipo reakcijos bus vykdomos, toksiškumą, efektyvumą ir kainą.

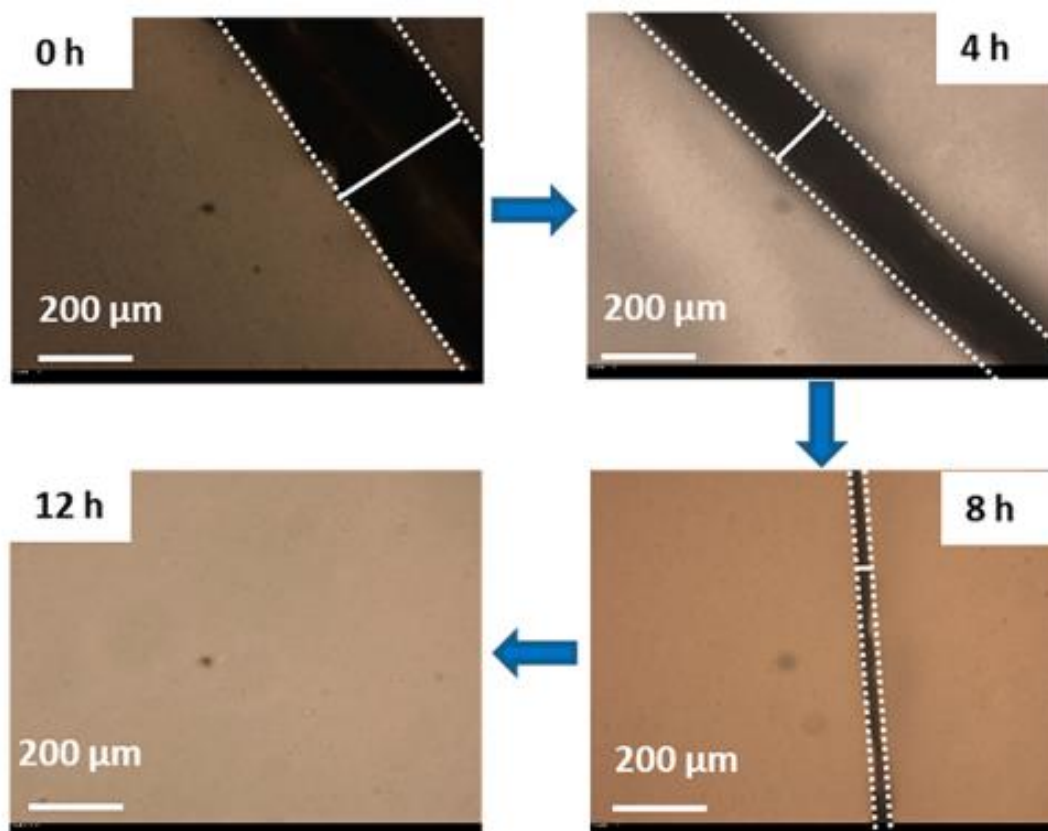
1 lentelė. Dažniausiai naudojami katalizatoriai vitrimerų sintezėje [1]

Katalizatorius	Cheminė Formulė	Savybės
Cinko acetilacetonatas (Zn(Acac) ₂)		Plačiausiai naudojamas katalizatorius transesterifikacijos chemijoje dėl jo didelio terminio atsparumo. Šis katalizatorius sujungia reaktyvius komponentus per kryptingus koordinacijos ryšius ir padidina esterių karbonilo grupės elektrofilumą.
Triazobiciklodecenas (TBD)		Stipri guanidino bazė, naudojama vitrimerams iš nitrilo-butadieno kaučiuko ir grafeno-vitrimerų kompozitams gauti. Katalizatorius gali padidinti alkoholio grupės nukleofilumą suformuojant vandenilinį ryšį.
Trifenilfosfinas (TFF)		Gali aktyviai katalizuoti transesterifikaciją dėl jo fosforo atome esančios laisvosios elektroninės poros. Palyginus su Zn(Acac) ₂ ir TBD reakcijos vyksta lėčiau. TFF naudojimas vitrimerų sintezėje nėra iki galo iširtas.
Alavo oktanoatas (Sn(Oct) ₂)		Šis katalizatorius yra žinomas dėl savo katalizinio poveikio transesterifikacijos procese, didelio cheminio stabilumo ir mažo toksiškumo. Naudojant šį katalizatorių tinklo pertvarkymas gali vykti net ir esant nedidelei laisvų OH grupių koncentracijai.
Dibutilalavo dilauratas (DBADL)		Palengvina reakcijas su alkoholiu, taip pat gali būti naudingas epoksidų-anhidrido transesterifikacijai.

1.1.3. Savaiminio užgijimo ir formos atminties savybės

Dėl unikalios cheminės struktūros ir grįžtamųjų cheminių ryšių vitrimerams būdingos savaiminio užgijimo savybės. Savaiminis užgijimas priklauso nuo transesterifikacijos reakcijų tarp esterių grupių ir vitrimerose esančių laisvų hidroksilo grupių. Užgijimas taip pat priklauso nuo to ar vitrimerų sintezė buvo vykdoma naudojant katalizatorius. Esant identiškoms sąlygoms, vitrimeras sintetintas su katalizatoriumi užgyja apie 70 % mažiau nei be katalizatoriaus, dėl mažesnio hidroksilo grupių kiekio vitrimerų tinkle. Norint pagerinti užgijimą, galima naudoti nanoužpildus, kurie padidina užgijimo efektyvumą iki 80 % [3,4,7]. 2 paveiksle pavaizduotas poliimino vitrimerų įbrėžimo savaiminio užgijimo procesas, matomas per optinį mikroskopą. Įbrėžimo plotis vitrimeruose per 4 valandas, laikant

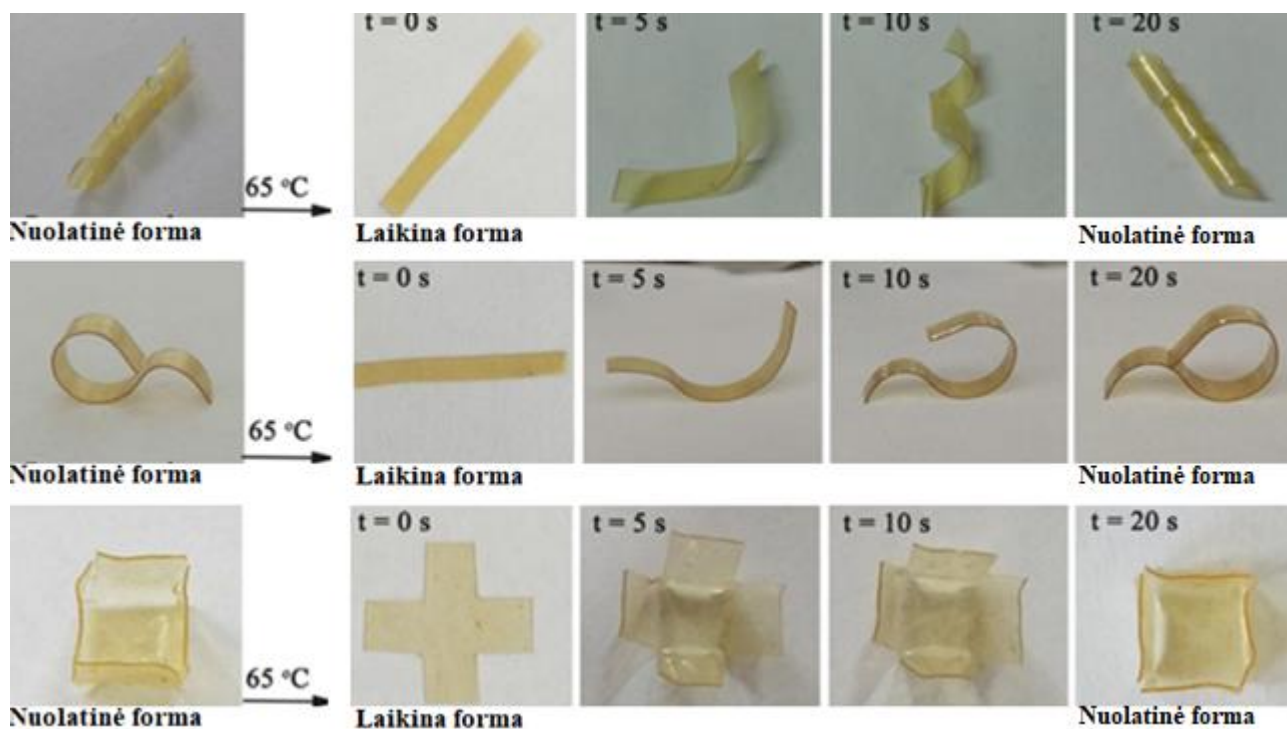
aplinkos sąlygomis, sumažėjo nuo 0,26 mm iki 0,10 mm. Po 12 valandų įbrėžimas visiškai išnyksta. Įbrėžimo išnykimo priežastis yra vykstančios dinaminės transesterifikacijos reakcijos [7,8].



2 pav. Įbrėžimo vitrimere savaiminis užgijimas [7]

Savaiminio užgijimo savybės yra ypač svarbios, jei vitrimeras naudojamas kaip danga. Savaiminis užgijimas padeda išvengti hidrofobiškumo pablogėjimo, kurį sukelia defektai ir mechaniniai pažeidimai. Priešingai nei vitrimerinėse dangose, įprastinėse polimerinėse dangose atsiradusios skylutės leidžia drėgmei prasiskverbti pro dangos paviršių, todėl susidaro vandens pūslelės ir vyksta delaminavimas. Nuolatinis delaminavimas galiausiai atidengia hidrofiliinius sluoksnius, o tai yra pagrindinis apribojimas sėkmingai sukurti plonas ir patvarias hidrofobines dangas [9].

Kita svarbi vitrimerų savybė yra formos atminties efektas. Šis efektas leidžia deformuotai medžiagai sugrįžti į pradinę formą esant tam tikram išoriniam dirgikliui, pavyzdžiui, šilumai arba spinduliutei. Formos atminties efektas priklauso nuo entropijos pokyčių – įtempio energijos saugojimo ir išsiskyrimo. Kai formos atminties polimeras yra pradinėje nedeformuotoje būsenoje, jo entropija yra maža. Šildant ir deformuojant vitrimerus, sistemos entropija padidėja iki didelės energijos būsenos. Atvėsinus bandinį, įtempio energija užrakinama, todėl formos atminties polimeras yra didelės energijos stabilioje būsenoje. Dėl kinetinių priežasčių, tokių kaip stiklėjimas, vitrimeras negali grįžti į mažos energijos būseną. Pakaitinus polimerą aukščiau stiklėjimo (T_s) arba topologinės užšalimo (T_v) temperatūrų, jo grandinės tampa mobilios ir gali sumažinti sistemos entropiją, išlaisvindamos įtempio energiją ir grįždamos į pradinę formą. Vitrimero grįžimas iš laikinos formos į nuolatinę formą pavaizduotas 3 pav. [10].



3 pav. Vitrimerių formos atminties savybė [11]

Visai neseniai buvo nustatyta, kad formos atminties efektas gali pagerinti savaiminio užgijimo savybes. Savaiminio užgijimo proceso metu, formos atminties efektas padeda įtrūkusiems paviršiams suartėti, taip sumažindamas įtrūkimo plotį, todėl savaiminis užgijimas gali vykti lengviau [12]. Savaiminio užgijimo ir formos atminties savybės šiais laikais yra labai aktualios. Dėl šių savybių vitrimeriai gali būti naudojami įvairiose srityse, yra ilgaamžiškesni, sukuria mažiau atliekų, kartu sumažina perdirbimo išlaidas. Savaiminio užgijimo savybės ypač aktualios biomedicinoje ir aviacijoje dėl sudėtingo remonto ir priežiūros [13].

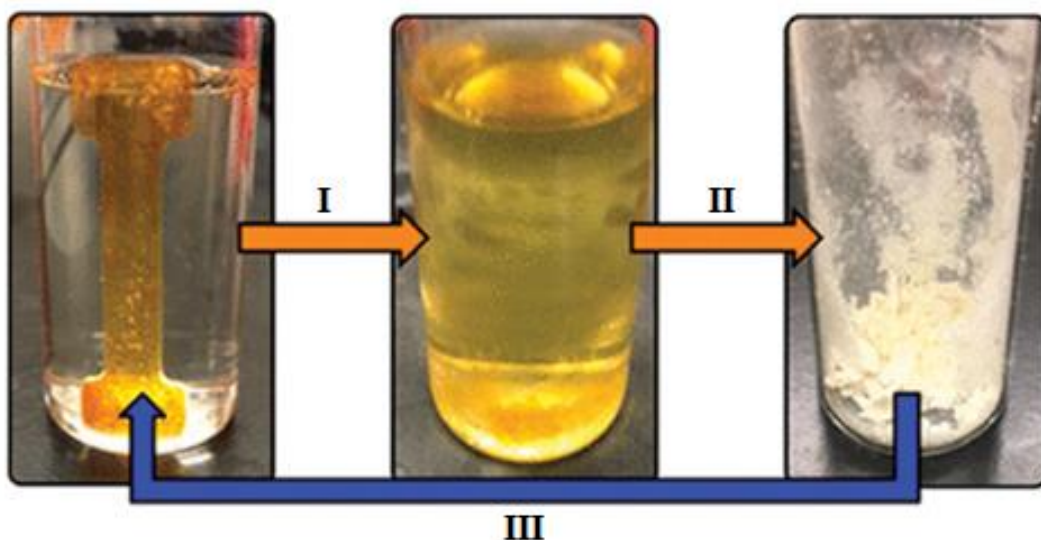
1.1.4. Perdirbimas ir tvarumas

Galimybė perdirbti medžiagas yra viena iš svarbiausių savybių daugelyje pramonės sričių. Taikant žaliosios chemijos principus, galima sukurti vitrimerus, kurie leistų išvengti žmonėms ir gamtai pavojingų medžiagų gamybos bei naudojimo. Pagrindiniai žaliosios chemijos principai vitrimerių chemijoje yra šie [14]:

1. atliekų mažinimas: kuriamos sintezės po kurių nesusidaro atliekos.
2. saugesnių chemikalų ir produktų sukūrimas: sukurti cheminiai produktai yra efektyvūs, mažai toksiški ar visiškai nekenksmingi.
3. saugesnių sintezės metodų sukūrimas: sintezės procesuose vengiama pavojingų medžiagų žmonėms ir gamtai naudojimo bei jų susidarymo.
4. atsinaujinančių žaliavų naudojimas: naudojamos medžiagos yra gaunamos iš atsinaujinančių šaltinių.
5. katalizatorių naudojimas: norint išvengti atliekų susidarymo, naudojami katalizatoriai, kurių reakcijoms vykti reikia mažai.
6. nereikalingų tarpinių junginių išvengimas: vengiama bet kurių laikinų tarpinių junginių sintezės.

7. didžiausia atomų ekonomija: sintezė planuojama tokiu principu, kad galutinio produkto struktūroje būtų kuo daugiau pradinių medžiagų atomų.
8. saugesnių tirpiklių ir reakcijos sąlygų naudojimas: vengiama naudoti tirpiklius ir kitas pagalbines medžiagas, jei neįmanoma išvengti, naudojamos nekenksmingos medžiagos.
9. energijos naudojimo efektyvumo didinimas: kur įmanoma reakcijos vykdomos kambario temperatūroje ir normaliaame slėgyje.
10. lengvai sunaikinamų produktų kūrimas: produktai po tikslingo panaudojimo lengvai virsta nekenksmingais junginiais ir nesikaupia aplinkoje.
11. nuolatinė taršos išvengimo kontrolė: procesai visą laiką kontroliuojami.
12. galimų avarijų išvengimas: kuriami chemikalai visose agregatinėse formose yra mažai rizikingi.

Vitrimerai gali būti perdirbti cheminiu arba terminiu būdu. Dauguma tyrimų rodo, kad efektyviausias perdirbimas pasiekiamas cheminiu alkoholizės būdu, naudojant katalizatorių ir alkoholį (4 pav.). Pakaitinus iki reikiamos temperatūros, alkoholis prasiskverbia į tinklą ir aktyviai dalyvauja transesterifikacijos reakcijose, taip suskaidydamas grandines į mažesnius fragmentus (4 pav. I). Paruoštas tirpalas gali būti iš naujo kietinamas išgarinus tirpiklį (4 pav. II) ir naudojamas naujo vitrimero sintezėje (4 pav. III). Kompozitinių medžiagų atveju, tai yra paprastas būdas pašalinti pluošto plaušelius nuo matricos, iš esmės paliekant juos nepažeistus. Perdirbti pluoštai pasižymi nepakitusia morfologija ir atsparumu tempimui [1].



4 pav. Cheminis vitrimerų perdirbimas [15]

Terminis perdirbimas skirstomas į 2 atskirus metodus: perdirbimas smulkinant vitrimerą mechaniniu būdu ir perdirbimas nesmulkinant. Perdirbimas smulkinant yra vienas iš paprasčiausių perdirbimo būdų. Jį sudaro vitrimero susmulkinimas iki miltelių ir karštas presavimas norimai formai gauti. Norint sujungti daleles reikalingas aukštas slėgis, nes didesnis kontaktas aukštoje temperatūroje reiškia efektyvesnį jungčių keitimą. Šis metodas yra brangus dėl perdirbimui reikalingo aukšto slėgio. Daug perdirbimo ciklų šiuo metodu sukelia medžiagos degradavimą, medžiagos savybės suprastėja ir ji nebegali būti tinkama naudojimui. Perdirbimas nesmulkinant vykdomas atliekant karštą suspaudimą esant padidintam slėgiui. Priešingai nei kitame terminio perdirbimo metode, šiame metode vitrimeras nėra smulkinamas, tačiau reikalinga dar didesnė temperatūra ir slėgis. Perdirbti

vitrimerai pasižymi savo pirminėmis mechaninėmis savybėmis, tačiau dėl kaitinimo įvyksta laisvųjų OH grupių oksidacija ir organinio katalizatoriaus hidrolizė, todėl sumažėja topologinė užšalimo temperatūra. Pats procesas užtrunka ilgą laiką, todėl gali atrodyti nepatrauklus perdirbimo industrijoje [1]. Tiek cheminis tiek terminis perdirbimo metodai turi privalumų ir trūkumų, kurie pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Vitrimėrų perdirbimo metodų privalumai ir trūkumai [15]

Perdirbimo metodas	Privalumai	Trūkumai
Terminis perdirbimas	<ul style="list-style-type: none"> Paprastas ir lengvas naudoti; Galima perdirbti daugumą vitrimėrų. 	<ul style="list-style-type: none"> Reikalauja daug laiko ir energijos; Perdirbti gaminiai dažnai patamsėja, suprastėja fizikinės savybės ir vyksta oksidacija; Pluoštų ilgis sutrumpėja ir sumažėja jų vertė.
Cheminis perdirbimas	<ul style="list-style-type: none"> Efektyvesnis už terminį perdirbimą; Pluoštų ilgis gali būti išlaikytas, palengvinant pakartotinį regeneruotų pluoštų naudojimą ir padidinant regeneruotos medžiagos likutinę vertę. 	<ul style="list-style-type: none"> Reikalauja daug laiko ir energijos.

1.1.5. Vitrimėrų panaudojimas

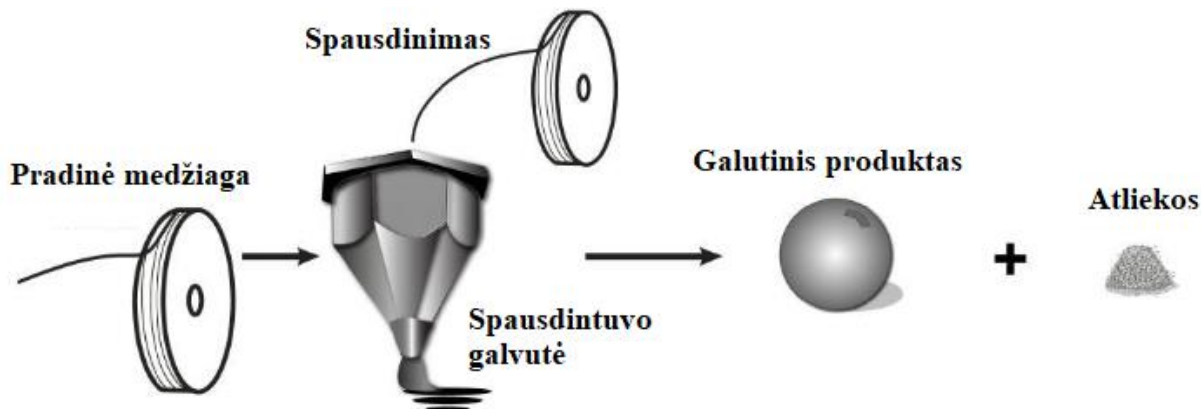
Dėl savo unikalių fizikinių ir cheminių savybių, tokių kaip atsparumas įbrėžimams, cheminiams reagentams, formos atminties savybės ir savaiminis užgijimas, vitrimerai gali būti plačiai naudojami įvairiose srityse:

1. klėjai. Vitrimerais gali būti naudojami kaip klėjai, kurie yra stipresni ir lankstesni nei tradiciniai klėjai. Juos galima lengvai pašalinti ir panaudoti iš naujo [16].
2. dangos. Vitrimerais gali būti naudojami kurti tvirtas ir atsparias dangas įvairiems paviršiams. Šios dangos gali būti pritaikytos konkreitiems reikalavimams, pavyzdžiui, atsparumas įbrėžimams, cheminiams reagentams ar antibakterinis poveikis [4].
3. savaime gyjančios medžiagos. Dėl vitrimėrų savybės savaime užgydyti plyšius ir pažeidimus, jie tampa ypač naudingi kai remontas ir priežiūra yra sudėtingi, pavyzdžiui, aviacijoje ar automobilių pramonėje [1].
4. optinis 3D spausdinimas. Vitimerinės dervos gali būti naudojamos kaip spausdinimo medžiaga. Spausdinant galima sukurti sudėtingas formas ir dizainus dėl vitrimėrų unikalių formos atminties savybių [17].
5. medicina. Vitrimerais gali būti naudojami medicinos prietaisų ir implantų kūrimui. Jų savybė savaime gyti ir prisitaikyti prie kintančių sąlygų juos padaro patrauklia medžiaga, naudojama implantuoti į žmogaus organizmą [1].

Vitrimėrų sintezė gali pakeisti mūsų supratimą apie įprastinius polimerų gavimo ir panaudojimo būdus. Tęsiant vitrimėrų savybių ir panaudojimo tyrimus, ateityje šios medžiagos pritaikymai dar labiau plėsis.

1.2. 3D spausdinimas

3D spausdinimas (adityvioji gamyba) – vientiso, trimačio, nustatytos formos objekto gamyba iš skaitmeninio modelio. Šio spausdinimo veikimo principas yra medžiagos liejimas sluoksnis ant sluoksnio, tam tikromis formomis. Priešingai nei kitiems 3D spausdinimo metodams, adityviajai gamybai nereikalingos liejimo formos, taip susidaro mažiau atliekų po gamybos [18,19].



5 pav. Adityvioji gamyba

Pirmą kartą 3D spausdinimas buvo panaudotas 1980 metais, amerikiečių mokslininko Chuck'o Hull'o, kuris šį procesą pavadino stereolitografija. Naudojant UV šviesą, sluoksnis ant sluoksnio buvo kietinama fotopolimerinė derva, iki kol buvo gautas 3D objektas. 1986 metais mokslininkas pateikė patentą šiai technologijai ir vėliau įkūrė bendrovę "3D Systems", kad komercializuotų šią technologiją [18,20,21]. Nuo to laiko 3D spausdinimo sritis sparčiai vystėsi ir buvo sukurti nauji spausdinimo metodai. 1990 metais buvo pristatyti ekstruzinis ir lazerinis metodai. 2000 metų pradžioje 3D spausdinimo technologijos kaina pradėjo mažėti, dėl to ji tapo prieinamesnė platesnei vartotojų grupei. Tai vedė prie 3D spausdinimo plėtros, asmenys galėjo dalintis projektais ir technologijomis internete, tai leido šiai technologijai dar greičiau plėstis ir tobulėti [18,20].

1.2.1. Spausdinimo metodai

3D spausdinimo metodams tobulėjant, mažėja šio proceso kaina ir atsiranda vis daugiau panaudojimo būdų, bei auga gamybos paklausa. Priklausomai nuo naudojamų medžiagų ir planuojamo gaminio, adityvioji gamyba yra skirstoma į atskirus tipus [20]:

1. rišiklio purškimo metodas: naudojamos dvi spausdinimo galvutės, kurios paeiliui sluoksniais purškia žaliavos miltelius ir skystą rišamąją medžiagą.
2. lazerinis metodas: spausdinimo galvutės išlieta medžiaga yra sukietinama lazeriu.
3. ekstruzinis metodas: žaliavos yra išlydomos ir selektyviai liejamos iš spausdintuvo galvutės.
4. žaliavos purškimo metodas: naudojama ta pati spausdinimo galvutė kaip ir rišiklio purškimo metode, tačiau gaminama iš greitai kietėjančių medžiagų, pvz. vaško.
5. miltelių sluoksnio metodas: principas panašus į lazerinio metodo, tačiau nenaudojama spausdintuvo galvutė. Žaliava miltelių pavidalu yra tiekama ant plataus paviršiaus ir yra selektyviai išlydoma lazeriu.
6. laminavimo metodas: žaliavos plokštės yra sukarpomos ir kraunamos sluoksniais.
7. fotopolimerizacijos metodas: naudojant ultravioletinę spinduliuotę, skystos fotopolimerų dervos yra selektyviai sukietinamos, gaunama norima forma.

1.2.2. Naudojamos žaliavos

Žaliavos, naudojamos 3D spausdinimui, priklausys nuo konkretaus panaudojimo ir norimų objekto reikalavimų, tokių kaip stiprumas, atsparumas karščiui ir detalumas.

3 lentelė. 3D spausdinimui naudojamos žaliavos ir jų paskirtis [22]

Medžiagų tipas	Medžiagos	Pritaikymas
Plastikai	ABS (akrilnitrilo butadieno stireno polimeras), PLA (polilaktidas)	Populiarūs tarp mėgėjų dėl jų naudojimo paprastumo ir mažos kainos.
Metalai	Plienas, titanas, aliuminis, auksas	Naudojami stiprioms, atsparioms karščiui ir patvarioms dalims kurti.
Šviesai jautrios dervos	Akrilatai ir epoksidai	Kietėja tam tikroje šviesoje, naudojamos spausdinant fotopolimeracijcos metodu.
Keramika	Porcelianas	Naudojama sudėtingų ir detalių objektų gamybai.
Kompozitai	Įvairių medžiagų mišiniai	Naudojami gaminti objektus, pasižyminčius dideliu tvirtumu ir atsparumu.
Maistas	Šokoladas, sūris, tešla	Naudojama valgomo objekto kūrimui.
Uolienos	Smiltainis	Pigios medžiagos, kurios dažnai naudojamos labai detaliems objektams ar architektūriniais modeliams kurti.

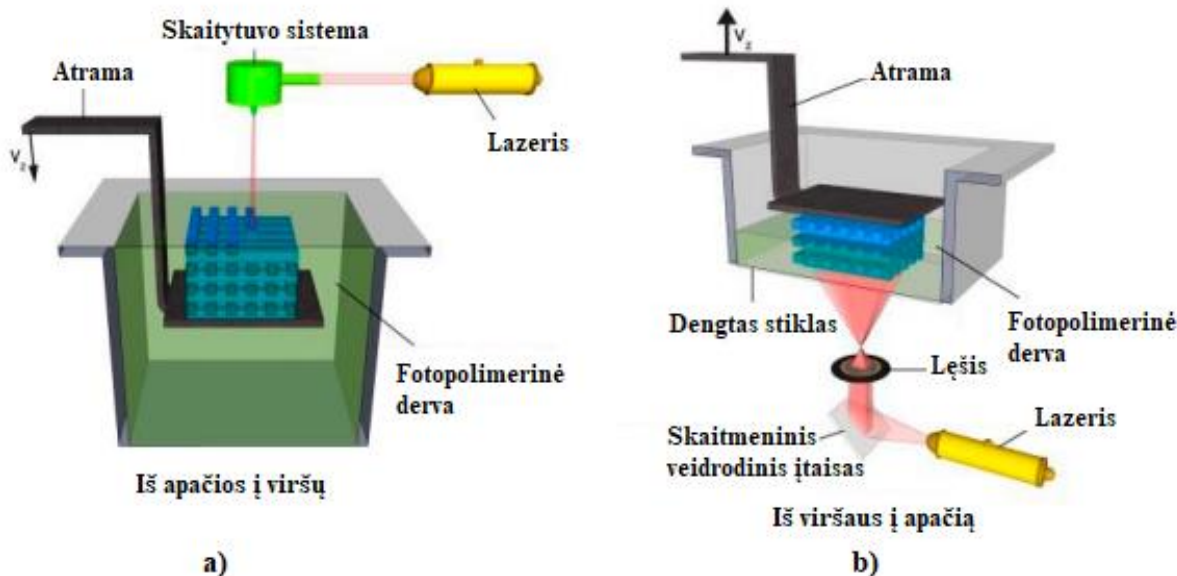
Komercinės dervos, naudojamos 3D spausdinime yra gaunamos iš naftos produktų gaunamų monomerų pagrindu. Tam, kad sumažinti jų naudojimą, mokslininkai kuria aplinkai draugiškas alternatyvas, kurios sumažintų poveikį aplinkai. Atsinaujinančių, biologiškai skaidžių ir perdirbamų medžiagų, skirtų 3D spausdinimui, kūrimas yra naudingas žiedinės ekonomikos vystymuisi [21]. Fotopolimerai, pagaminti iš atsinaujinančių išteklių, tokių kaip augaliniai aliejai, terpenai, krakmolas ir ligninas yra plačiai tyrinėjami kaip tvarūs pakaitalai šiuo metu naudojamoms 3D spausdinimo dervoms, tačiau pasižymi prastesne kokybe ir prastesnėmis mechaninėmis savybėmis. Norint pagerinti kokybę yra dedami įvairūs biologiškai skaidūs priedai, pavyzdžiui, celiuliozės nanokristalai arba chitino siūlai. 3D spausdinimo rinkai plečiantis, tikimasi, kad bus sukurta naujų ir pažangių medžiagų, kurios patenkintų esančią paklausą ir palengvintų perėjimą prie žiedinės ekonomikos [21,23].

1.2.3. Optinis 3D spausdinimas: stereolitografija ir dinaminė projekcinė litografija

Vienas iš pagrindinių 3D spausdinimo metodų yra optinis 3D spausdinimas naudojant UV spinduliuotę kaip šviesos šaltinį, kuris sukelia šviesai jautrios dervos kietėjimą, taip sukuriama 3D struktūra. Metodas tampa vis populiariesnis dėl didelio spausdinimo greičio ir tikslumo, palyginti su kitais metodais. Šiam metodui atlikti reikalingas fotoiniciatorius – cheminė medžiaga, kuri sugeria UV arba regimąją šviesą ir paverčia ją į cheminę energiją, laisvųjų radikalų arba katijonų pavidalu [24,25].

Anksčiausiai sukurtos 3D spausdinimo technologijos, paremtos fotopolimerizacija, SLA spausdintuvų principas paremtas skystos dervos kietinimu, naudojant šviesos šaltinį, lazerį arba projektorių. Kai derva yra paveikiama tam tikro bangos ilgio spinduliuote, apšviestose vietose vyksta dervos fotopolimerizacija ir gaunamas kietas polimero sluoksnis. Pagaminti objektai turi būti nuplauti tirpikliu, norint nuvalyti likusias dervas nuo paviršiaus. SLA spausdintuvas gali turėti dviejų tipų konfigūracijas: iš apačios į viršų ir iš viršaus į apačią (6 pav.). Iš apačios į viršų spausdintuve pirmas sluoksnis gaminamas ant atramos esančios dervoje, o tolimesni sluoksniai kietinami ant žemesnių

sluoksnių viršaus. Ši technologija iki šiol plačiai naudojama, tačiau atramos judėjimas išilgai Z ašies išjudina dervą, o kol derva nusistovės užtrunka, taip sumažėja proceso efektyvumas. Kito tipo spausdintuvai veikia atvirkščiu principu: naujai pagamintas sluoksnis yra po ankstesniais sluoksniais, o fotopolimerizacija atliekama iš apačios. Kadangi atramos judėjimas neišjudina dervos, pagamintos konstrukcijos paviršius visada yra labai lygus ir procesas vyksta greičiau [26,27].



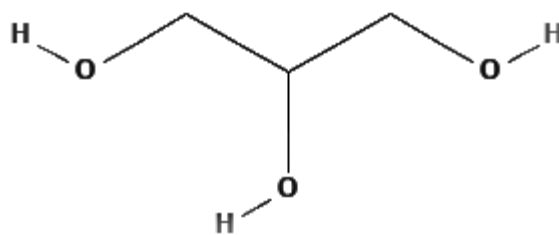
6 pav. SLA spausdintuvų schemas: a) iš apačios į viršų; b) iš viršaus į apačią [27]

DLP metodas iš esmės yra panašus į SLA iš viršaus į apačią metodą. Pagrindinis skirtumas yra naudojamas UV spinduliuotės šaltinis. SLA technologijoje naudojamas lazeris, o DLP – UV projektorius arba LED ekranus [28,29]. Taip pat DLP metodu visas sluoksnis kietinamas vienu metu. DLP privalumai ir trūkumai lyginant su SLA [28,29]:

1. DLP spausdintuvai gali greičiau spausdinti kelias arba dideles detales nei SLA. Didesnis greitis pasiekiamas dėl naudojamo UV projektoriaus, kuris visą sluoksnį kietina iš karto.
2. DLP šviesos šaltiniai yra lengviau pakeičiami ir kalibruojami, taip pat pigesni nei SLA.
3. DLP spausdintuvai turi mažesnę spausdinimo talpą. Spausdinimo skiriamoji geba mažėja, didėjant atstumui nuo šviesos šaltinio, todėl ypač didelių detalių kokybė sumažėtų iki nepriimtino lygio.
4. SLA spausdina detales tiksliau ir kokybiškiau, pasiekia lygesnį paviršių, gali spausdinti kompleksiškas struktūras dėl naudojamo lazerio.

1.3. Glicerolis ir jo vitrimerai

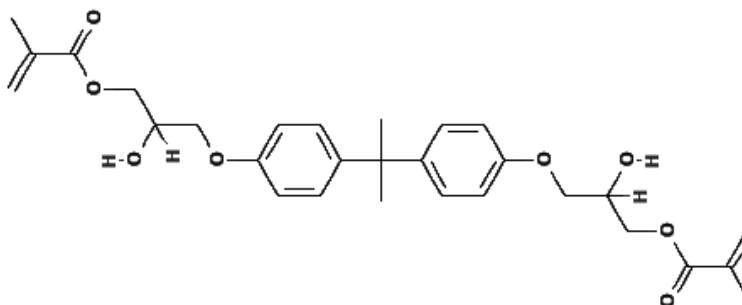
Glicerolis (dar žinomas kaip glicerinas arba 1,2,3-propantriolis) (7 pav.) – plačiai žinomas ir naudojamas, netoksiškas, bekvapis ir vandenyje tirpus poliolio junginys. Šiuo metu glicerolis naudojamas kaip gėrimų saldiklis, tirpiklis maisto dažikliams ir emulsikliams, antifrizas, kosmetikoje, kaip drėgmę kontroliuojantis reagentas, minkštiklis, farmacijoje, kaip drėgmę sulaikanti ir raminamoji medžiaga [30,31].



7 pav. Glicerolio cheminė struktūra

Glicerolis tradiciškai yra gaunamas muilinant, hidrolizuojant arba transesterifikuojant trigliceridus ir fermentuojant mikrobus. Dėl sparčiai augančios biodyzelino gamybos, kurioje glicerolis yra šalutinis produktas, dauguma senųjų glicerolio gamybos metodų nebėra ekonomiškai efektyvūs. Iš kiekvienos tonos pagaminto biodyzelino gaunama 100 kg glicerolio kaip šalutinio produkto, tačiau šio neapdoroto glicerolio sudėtyje yra įvairių priemaišų: metanolio, vandens, muilo, laisvųjų riebalų rūgščių arba riebalų rūgščių metilo esterių. Glicerolis yra labai svarbus junginys skirtingoms chemijos pramonės šakoms, todėl labai svarbu sukurti ekonomiškai naudingus jo valymo metodus. Šiandien žinomi skirtingi glicerolio gryninimo būdai, pavyzdžiui, filtravimas, mikrofiltravimas, ultrafiltracija, jonų mainai ar adsorbicija. Taikant šiuos metodus galutinis produktas gali būti labai grynas, tačiau nepaisant mažos glicerolio kainos, jo valymas yra brangus procesas, todėl mokslininkai ieško būdų kaip panaudoti neapdorotą arba labai paprastu gryninimo būdu gautą glicerolį. Vienas iš būdų yra neapdoroto glicerolio naudojimas polimerų technologijoje, kaip gryno glicerolio, dažniausiai naudojamo plastikų gamyboje, pakaitalas [30,31].

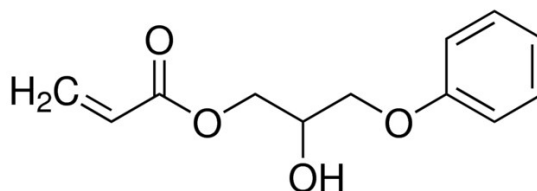
Glicerolio fragmentus turinčios vitrimerinės dervos, pavyzdžiui, bisfenolio A glicerolato diakrilatas ar bisfenolio A glicerolato dimetakrilatas (8 pav.), dešimtmečius buvo naudojamos kaip dangų, klijų ar odontologinių medžiagų komponentai, tačiau tik visai neseniai pradėtos naudoti 3D spausdinime dėl savo jautrumo šviesos spinduliams. Gautiems vitrimerams būdingos geros terminės ir mechaninės (kambario temperatūroje stipris tempiant yra apie 62 MPa, tamprumo modulis apie 1,46 GPa), formos atminties savybės bei puikios perdirbimo galimybės. Nepaisant šių savybių bisfenolio A monomerai nėra tinkamos medžiagos 3D spausdinimui dėl ypač ilgos kietinimo trukmės bei jo kenksmingumo. Bisfenolis A organizmuose skatina vėžinių ląstelių vystymąsi, kenkia reprodukcijos sistemoms [32,33].



8 pav. Bisfenolio A glicerolato dimetakrilato cheminė formulė

Kietinimo trukmė gali būti sutrumpinama į dervas įmaišant kitą monomerą, pavyzdžiui, 2-hidroksi-3-fenoksipropilakrilatą (HPPA) (9 pav.), kurio struktūroje yra glicerolio fragmentas. Nustatyta, kad

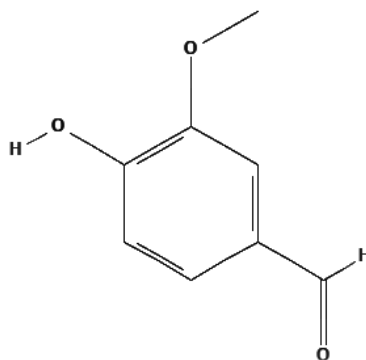
HPPA panaudojimas padidina sukietintos dervos tamprumo modulį, santykinės ištįsos trūkio metu vertes ir sumažina dervos klampą bei padidina hidroksilo ir esterio grupių kiekį, kurios yra naudingos transesterifikacijos reakcijoms. Didinant HPPA kiekį vitrimero kompozicijoje, didėja T_v bei destrukcijos temperatūra, tinklo kristališkumas dėl struktūroje esančių benzeno žiedų. Taip pat HPPA nėra kenksmingas, jam būdingos antibakterinės savybės, todėl tai yra puikus monomeras vitrimerų sintezėje [32,33,34].



9 pav. 2-Hidroksi-3-fenoksipropilakrilato (HPPA) cheminė formulė

1.4. Vanilinas ir jo vitrimeriai

Vanilinas (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidas) (10 pav.) – benzaldehidų, turinčių metoksi ir hidroksi pakaitus atitinkamai 3 ir 4 padėtyse, klasės narys. Tai baltos arba šiek tiek geltonos spalvos medžiaga su saldžiu vanilės kvapu. Šiek tiek tirpus vandenyje, tačiau labai tirpus etanolyje, acetone, benzene [35].

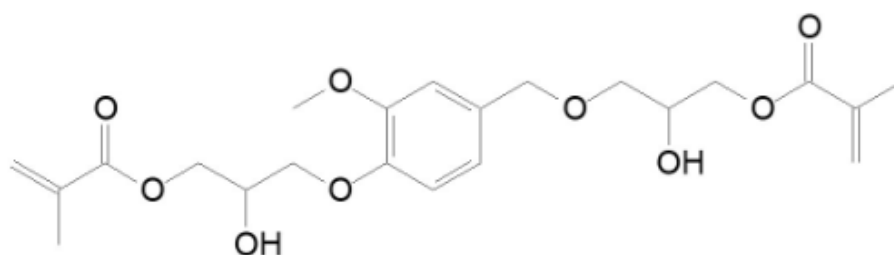


10 pav. Vanilino cheminė formulė

Vanilinas yra pagrindinis vanilės pupelių ekstrakto komponentas. Sintetinis vanilinas vietoje natūralaus vanilės ekstrakto kartais naudojamas kaip kvapioji medžiaga maisto produktuose, gėrimuose ir vaistuose. Dėl natūralaus vanilės ekstrakto trūkumo ir didelės kainos, vanilino gamyba yra labai aktuali nuo senų laikų. Pirmoji komercinė vanilino sintezė prasidėjo nuo lengvai prieinamo natūralaus junginio eugenolio. Šiandien dirbtinis vanilinas gaminamas iš lignino, medienos sudedamosios dalies, kuri yra popieriaus pramonės šalutinis produktas. Taip gaminamas vanilinas yra 250 kartų pigesnis už sintetinį vaniliną [35,36]. Dėl savo aromatinės struktūros, vanilinas gali pakeisti šiuo metu plačiai naudojamus aromatinius monomeras, pagamintus naftos pagrindu. Iš vanilino pagaminti polimerai pasižymi perdirbimo galimybe ir biologiniu skaidumu rūgšties tirpale bei biologiniu skaidumu dirvožemyje. Taip pat vanilinas yra vienas iš natūralių junginių, turinčių antimikrobinių savybių. Nustatyta, kad vanilino darinių polimerinės plėvelės taip pat parodo

antimikrobiškumą, kuris leidžia naudoti vanilino pagrindu pagamintus polimerus maisto pakuotėse ir medicinoje [36,37].

Dėl populiarėjančios vitrimerų gamybos, daugėja tyrimų apie vitrimerus iš vanilino. Vitrimerams iš vanilino darinių, tokių kaip vanilino dimetakrilato (11 pav.), būdingos puikios savaiminio užgijimo ir antimikrobinės savybės, jie gali būti naudojami kaip šviesos spinduliuotei jautrios dervos optiniame 3D spausdinime, taip pat esant rūgštinėms sąlygoms yra suyrantys ir chemiškai perdirbami. Vanilino vitrimerams būdingos panašios arba geresnės fizikinės ir cheminės savybės lyginant su iš naftos produktų gautais vitrimerais. Taip pat nustatyta, kad vanilino vitrimerams būdinga aukštas netirpios frakcijos kiekis (apie 97 %). Junginys, turintis tokias savybes, yra labai svarbus mažinant naftos išteklių eikvojimą ir aplinkos taršą [8,36,38,39].



11 pav. Vanilino dimetakrilato cheminė formulė

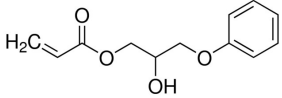
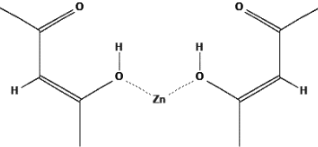
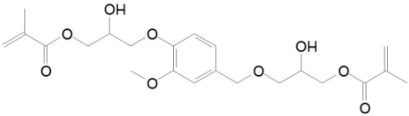
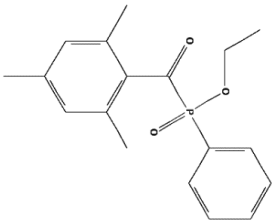
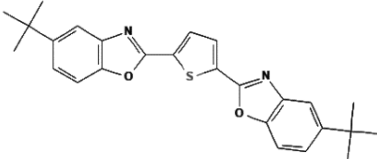
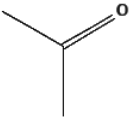
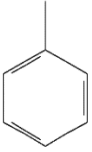
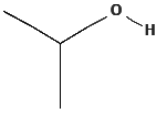
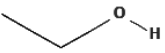
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūroje randama dar pakankamai nedaug informacijos apie vitrimerų iš atsinaujinančių žaliavų sintezę. Taip pat šiuo metu plačiausiai sintetinamų vitrimerų sudėtyje yra bisfenolio A fragmentų, kuris teršia vandenį ir gali sukelti įvairias medžiagų apykaitos ligas, todėl ypač aktualu ieškoti alternatyvių medžiagų vitrimerų gamybai. Norint užpildyti šias vitrimerų sintezės spragas, šiame darbe buvo pasirinkti du monomerai iš atsinaujinančių žaliavų. Pirmasis – turintis glicerolio, kaip šalutinio biodyzelino gamybos produkto, fragmentą. Antrasis – turintis vanilino, pasižyminčio antimikrobinės ir antigrybinės savybės, fragmentą. Įvertinus, vitrimerų, atsinaujinančių žaliavų ir optinio 3D spausdinimo privalumus, nuspręsta susintetinti glicerolio ir vanilino vitrimerus, ištirti fotopolimerizacijos kinetiką, gautų vitrimerų savybes ir pritaikyti optiniame 3D spausdinime bei sudaryti gaminių iš vitrimerų gamybos linijos technologinę schemą.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

4 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos

Pavadinimas	Cheminė formulė	Elementinė formulė	Grynumas	Gamintojas
2-Hidroksi-3-fenoksipropilakrilatas (HPPA)		$C_{12}H_{14}O_4$	$\geq 80 \%$	Merck
Cinko acetilacetonato hidratas ($Zn(Acac)_2$)		$C_{10}H_{16}O_4Zn$	$\leq 100 \%$	Merck
2-Hidroksi-3-[[4-[2-hidroksi-3-[(2-metil-1-okso-2-propen-1-il)oksi]propoksi]-3-metoksifenil]metoksi]propil 2-metil-2-propenoatas (DGEVA dimetakrilatas, DGEVADMA)		$C_{22}H_{30}O_9$	$\leq 100 \%$	Specific Polymers
Etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas (TPOL)		$C_{18}H_{21}O_3P$	$\sim 95 \%$	Fluorochem
2,5-Bis(5-tert-butilbenzoksazol-2-il)tiofenas (BBOT)		$C_{26}H_{26}N_2O_2S$	$\geq 95 \%$	Merck
Acetonas		C_3H_6O	Analitiškai grynas	Eurochemicals
Toluenas		C_7H_8	Analitiškai grynas	Eurochemicals
Izopropanolis		C_3H_8O	Grynas	Eurochemicals
Etanolis		C_2H_6O	96 %	Stumbras

Medžiagos, naudotos tyrimams, prieš naudojimą nebuvo papildomai grynintos. Tirpikliai buvo gryninti pagal standartinius metodus [40].

2.1.1. Reakcijos mišinių sudėtis, bandinių paruošimas ir fotopolimerizacija

Vitrimerinės dervos buvo ruošiamos iš monomerų HPPA ir DGEVADMA, transesterifikacijos katalizatoriaus $Zn(Acac)_2$, fotoiniciatoriaus TPOL ir UV blokatoriaus BBOT. Katalizatorius buvo ištirpintas HPPA monomere 70 °C temperatūroje, maišant magnetine maišykle. Ištirpus $Zn(Acac)_2$ ir dervai atvėsus iki kambario temperatūros, įmaišomi likę reagentai iki kol gaunama homogeniška derva. Skirtingiems mišiniams gauti naudojami skirtingi monomerų kiekiai, kurie yra pateikti 5 lentelėje. Dervų klampa buvo matuojama reometru *MCR302* iš *Anton Paar* (Gracas, Austrija) su plokštelė/plokštelė priedu (viršutinės plokštelės skersmuo 15 mm), naudojant šlyties greitį nuo 0,001 iki 50 s⁻¹ 25 °C temperatūroje.

5 lentelė. Reakcijos mišinių sudėtis

Bandinys	Monomero DGEVADMA kiekis, masės %	Monomero HPPA kiekis, masės %	Fotoiniciatoriaus TPOL kiekis, mol. %	Katalizatoriaus $Zn(Acac)_2$ kiekis, mol. %	UV blokatoriaus BBOT kiekis, masės %
MK1	100	-	3	5	0,08
MK2	80	20			
MK3	60	40			
MK4	40	60			
MK5	20	80			

Dervos buvo išliejamos ant teflono formos (70 × 10 × 1) ± 0,01 mm. Fotopolimerizacija atlikta naudojant 500 W *Helios Italquartz GR.E* UV lempa, esant 250–450 nm ilgio bangoms ir 310 mW·cm⁻² intensyvumui. Kietinimas vykdomas 2 minutes iki kol susiformuoja kietas polimero sluoksnis.

3D spausdinimas buvo atliktas naudojant *Phrozen Sonic Mini 4K* 3D spausdintuvą, turintį 405 nm šviesos šaltinį (Sindžu, Taivanas). Siekiant išbandyti dervos 3D spausdinimo tikslumą ir galimybes buvo atspausdinta „Miesto“ struktūra. Taip pat buvo atspausdinti stačiakampiai bandiniai (70 × 10 × 1) ± 0,00 mm, skirti išbandyti formos atminties savybes. Visi bandiniai 20 min buvo valomi izopropanoliu ir papildomai kietinami UV kameroje 20 min (LED šviesos šaltinis: λ = 365 nm (45 W), 380 nm (25 W) ir 395 nm (70 W)).

2.1.2. FT-IR spektroskopija

Furjė transformacijos infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) atspindžio spektrai buvo užregistruoti 650 – 4000 cm⁻¹ bangų diapazone, naudojant *Spectrum BX II* FT-IR spektrometrą (PerkinElmer, Lantrisantas, Jungtinė Karalystė).

Polimerai **MK1**, **MK2**, **MK3**, **MK4**, **MK5** (cm⁻¹): 3456 – 3454 (v, -OH), 2955 – 2948 (v, C-H), 1713 – 1703 (v, C=O), 1645 – 1636 (v, C=C).

2.1.3. Fotokietinimo kinetikos tyrimas

Dervų fotokietinimo kinetika buvo tiriama *Anton Paar* reometru *MCR302* (Gracas, Austrija) su plokštelių priedu ir *OmniCure S2000* kietinimo sistema iš „*Lumen Dynamics Group Inc.*“ (Misisoga, Ontarijas, Kanada). Apatinės stiklo plokštės skersmuo buvo 38 mm, viršutinės plieninės plokštės skersmuo 15 mm. Bandymai atlikti esant 25 °C temperatūrai ir 0,1 mm dervų storiui. Dervos buvo švitinamos 250 – 450 nm bangos ilgio ir 9,3 W·cm⁻² intensyvumo UV-Vis spinduliuote pro apatinę stiklo plokštelę. Atliktas šlyties bandymas, naudojant 10 Hz dažnį ir 0,5 % amplitudę. Po 120 s švitinimo buvo nustatytos dervų tampros modulio G' , nuostolių modulio G'' ir kompleksinės klampos η^* vertės. Gelio taškas t_{gel} buvo nustatytas kaip G' ir G'' modulių kreivių susikirtimo taškas. Susitraukimas buvo apibrėžtas kaip skirtumas tarp tarpo prieš ir po tinklinimo.

2.1.4. Netirpios frakcijos kiekio nustatymas

Netirpios frakcijos kiekis buvo nustatytas ekstrahuojant polimerų mėginius (0,2 g) acetonu 24 val, Soksleto ekstraktoriuje. Mėginiai buvo džiovinami iki pastovios masės, netirpios frakcijos išeiga buvo apskaičiuota kaip polimero mėginio masės prieš ekstrakciją ir po jos bei džiovinimo skirtumas.

2.1.5. Mechaninių savybių tyrimas atliekant tempimo testą

Santykinė ištįsa trūkio metu, stipris tempiant ir tamprumo modulis buvo nustatyti atliekant tempimo bandymą prietaisu *Testometric M500-50CT* (Testometric Co., Ltd., Ročdeilis, Jungtinė Karalystė) su *HDF100* gnybtais pagal *ISO 527-3* standartą. Bandiniai, kurių matmenys $(70 \times 10 \times 1) \pm 0,01$ mm, buvo tirti naudojant 5 mm/min skersinį greitį. Buvo atlikti penki matavimai, kad būtų gautos vidutinės vertės. Eksperimento rezultatų paklaidos atskirose grupėse neviršijo 5 %.

2.1.6. Topologinės užšalimo ir stiklėjimo temperatūrų nustatymas

Topologinė užšalimo temperatūra (T_v) buvo nustatyta atliekant įtempių relaksacijos eksperimentus *Anton Paar MCR302* (Gracas, Austrija) 160, 180 ir 200 °C temperatūroje 20 min. Bandiniai buvo veikiami pastovia 20 N jėga ir 5 % deformacija ir buvo registruojamas įtempių mažėjimas.

Stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta dinaminės mechaninės terminės analizės (DMTA) metodu, naudojant *Anton Paar* (Gracas, Austrija) reometrą *MCR302*. Bandiniai, kurių matmenys $(10 \times 10 \times 1) \pm 0,01$ mm, buvo testuojami šlyties būdu nuo -20 iki 130 °C temperatūroje 2 °C/min greičiu. T_s buvo nustatyta remiantis tan δ kreivės maksimumu.

2.1.7. Termogravimetrinė analizė

Polimerų terminis stabilumas buvo nustatytas naudojant *PerkinElmer TGA 4000* aparatą (Lantrisantas, Jungtinė Karalystė), kuriame buvo atliekamas kaitinimas 20 °C min⁻¹ greičiu ir 100 ml/min azoto srauto aplinkoje. Naudotos aliuminio oksido keptuvėlės.

2.1.8. Vilgymo kampo tyrimas

Polimerų paviršių hidrofobiškumas/hidrofiliškumas ir vandens sklidimas ant paviršiaus buvo nustatytas naudojant *Biolin Scientific Theta Light* prietaisą. Matavimo ribos 0-180 °, 0,01-1000 mN/m.

2.1.9. Brinkumo laipsnio nustatymas

Brinkumo laipsnis buvo ištirtas naudojant 2 skirtingus tirpiklius: acetoną ir tolueną. Į stiklinius 5 ml tūrio buteliukus su vitrimero bandiniu (~ 0,2 g) įpilti pasirinkti tirpikliai. Tirpiklio pilama tiek, kad apsemtų visą bandinį. Buteliukai užsukami, kad tirpiklis neišgaruotų, kas parą fiksuojamas bandinio masės pokytis, dėl absorbuoto tirpiklio. Bandymas tęsiamas iki kol polimero masė nebekinta.

2.1.10. Savaiminio užgijimo tyrimas

(70 × 10 × 1) ± 0,01 mm matmenų bandiniai po fotopolimerizacijos buvo perpjauti į 2 lygias dalis. Po to suglausti vienas su kitu ir 1 val. kaitinami 180 °C temperatūroje. Sujungti bandiniai buvo mechaniškai ištirti *Testometric M500-50CT* (Testometric Co., Ltd., Ročdeilis, Jungtinė Karalystė) aparatu.

2.1.11. Formos atminties savybių tyrimas

Formos atminties savybių tyrimas buvo atliktas su DLP 3D spausdintais bandiniais, kurių matmenys (70 × 10 × 1) ± 0,00 mm. Pirmoji forma buvo gauta kaitinant bandinį 120 °C temperatūroje (aukščiau T_v), transformuojant į norimą formą ir atšaldant iki 40 °C (aukščiau T_s). Antroji forma buvo gauta kaitinant bandinį 80 °C temperatūroje (aukštesnėje nei T_s) dėl transformavimo ir atvėsimo ledo vonelėje žemiau kambario temperatūros. Dar kartą kaitinant aukščiau T_v ir atšaldant bandinį žemiau kambario temperatūros, buvo gauta trečioji forma. Nuolatinė forma buvo atkurta pakartotinai kaitinant aukščiau T_v .

2.1.12. Perdirbimo tyrimai

Cheminis perdirbimas buvo testuojamas panardinant mėginius (0,1 g) į buteliukus su 10 ml etanolio 180 °C temperatūroje. Mėginiai buvo išimami kas valandą, išdžiovinami ir pasveriami. Santykinė masė apskaičiuota kaip masių skirtumas prieš ir po suirimo. Vidutinei vertei gauti buvo tiriami bent trys mėginiai.

2.1.13. Paklaidų nustatymas

Bandymų rezultatų aritmetiniai vidurkiai apskaičiuoti pagal 1 formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} ; \quad (1)$$

\bar{x} – aritmetinis vidurkis, n – bandymų skaičius, x_i – vieno bandymo rezultatas.

Standartinis nuokrypis apskaičiuotas pagal 2 formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}} . \quad (2)$$

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Fotopolimerizacijos kinetika

Šiame darbe pasirinkti du gamtinės kilmės monomerai: DGEVADMA, turintis vanilino, pasižyminčio antimikrobinėmis ir antigrybinėmis savybėmis ir HPPA, turintis glicerolio, kaip šalutinio biodyzelino gamybos produkto, fragmentą. Polimerams gauti buvo naudojami skirtingi DGEVADMA ir HPPA kiekiai. HPPA kiekis kompozicijose buvo nuo 20 iki 80 masės % (5 lentelė). Paruoštų kompozicijų nuotrauka pateikta 12 pav. Radikalinės fotopolimerizacijos iniciavimui pasirinktas fotoiniciatorius TPOL, nes jis yra skystas, lengvai maišosi su monomerais. Jo kiekis kompozicijose buvo 3 mol. %, nes tai yra optimali fotoiniciatoriaus koncentracija, kuomet polimerui būdingos geriausios terminės ir mechaninės savybės [41]. Taip pat 5 mol. % $Zn(Acac)_2$ buvo naudojama kaip katalizatorius, siekiant termiškai suaktyvinti esterio ir hidroksilo grupių transesterifikacijos reakcijas.



12 pav. Paruoštų kompozicijų nuotrauka

Fotopolimerizacijos reologinių charakteristikų nustatymas, kai derva fotokietinimo metu pereina iš skystosios į kietąją būseną, pavyzdžiui, kietėjimo greitis, klampa ir susitraukimas, yra labai svarbūs optiniam 3D spausdinimo procesui. Klampa parodo kaip gretimi skirtingais greičiais judantys sluoksniai perduoda impulsą iš greitesnių sluoksnių lėtesniems, kai spausdintuvo platforma juda formuodama sluoksnį optinio 3D spausdinimo proceso metu. Įprastinių dervų klampos vertės yra nuo 200 iki 1500 $mPa \cdot s$. Tuo tarpu glicerolio ir vanilino pagrindu paruoštų dervų klampa buvo nuo 405 iki 16278 $mPa \cdot s$ (6 lentelė). Įvertinus HPPA įtaką kompozicijų klampai, nustatyta, kad didėjant HPPA kiekiui, kompozicijų klampa mažėja, o kompozicijos **MK5** klampa yra panaši į dažniausiai optiniame 3D spausdinime naudojamų dervų klampą (200 – 1500 $mPa \cdot s$). Laikant dervas 3 mėnesius tamsoje, reikšmingų klampos pokyčių nepastebėta.

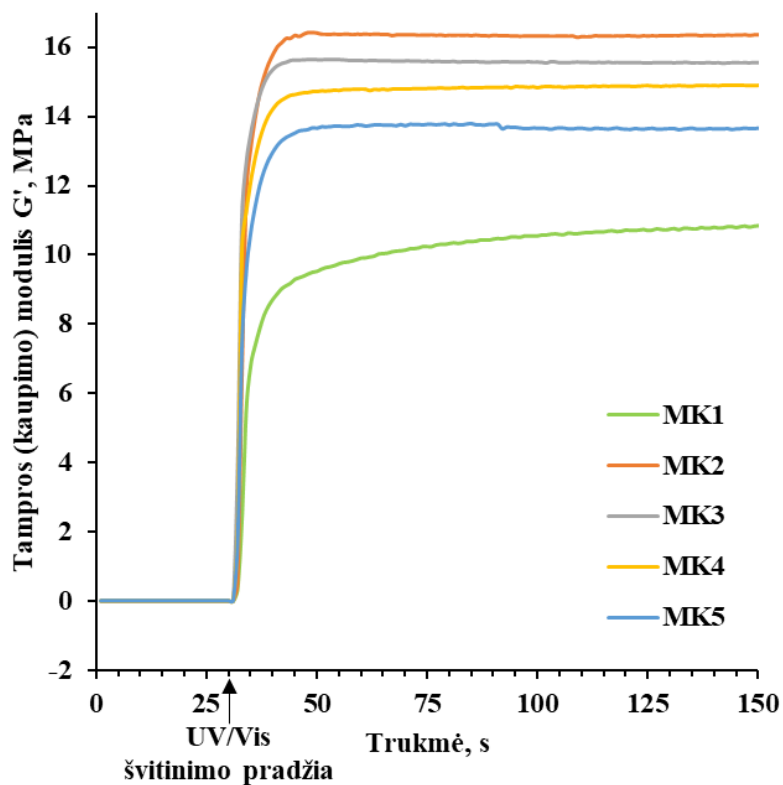
6 lentelė. Dervų klampa

Bandinys	Klampa, mPa·s
MK1	16278 ± 592
MK2	6101 ± 109
MK3	2609 ± 211
MK4	1315 ± 260
MK5	405 ± 6

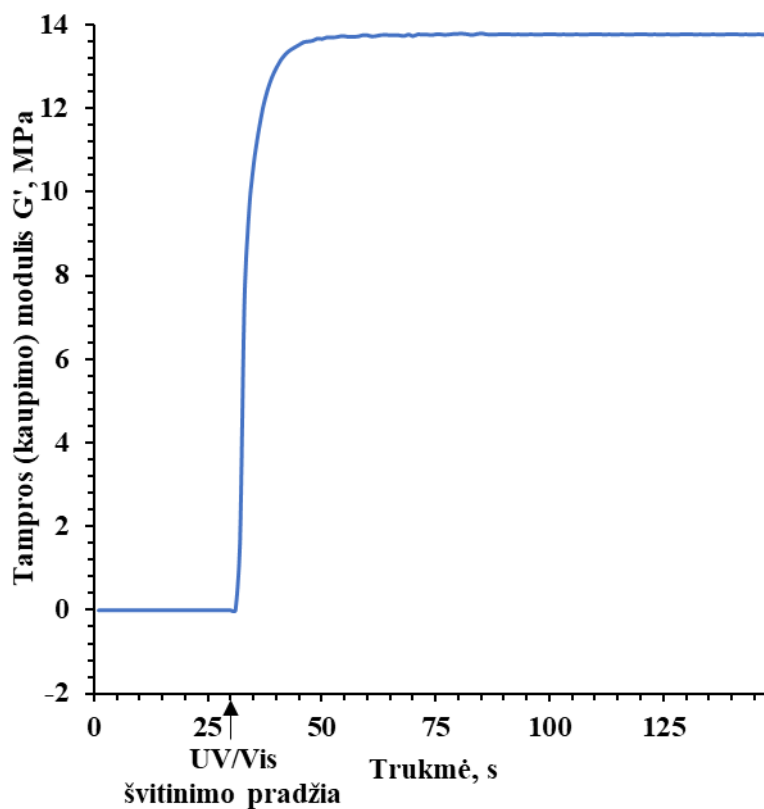
7 lentelėje pateiktos reologinių charakteristikų (tampros (kaupimo) modulio (G'), klamos (nuostolių) modulio (G''), kompleksinės klamos (η^*), susitraukimo ir gelio taško (t_{gel})) vertės. Bandinio **MK1**, kurio struktūroje yra tik vanilino fragmentas, G' modulio vertė buvo mažiausia (11,42 MPa), tačiau panaši į DGEVADMA polimerų su ditioliu G' modulio vertes, tirtų tuo pačiu realaus laiko fotoreometrijos metodu (5,47 – 14,92 MPa). Šis pastebėjimas rodo, kad monomero HPPA su glicerolio fragmentu panaudojimas kompozicijose padidino polimerų standumą, kadangi susidarė daugiau skersinių ryšių tarp makromolekulių. Bandinių su skirtingu HPPA kiekiu G' modulio priklausomybės nuo švitinimo trukmės kreivės pateiktos 13 pav. Didėjant HPPA kiekiui kompozicijoje, nepastebėta jokio dėsningumo lyginant su G' moduliu, nors polimero **MK1** G' modulio vertė (6,23 MPa), parodanti medžiagos gebą išsklaidyti energiją, buvo viena iš mažiausių. Bandinių su HPPA fragmentu η^* ir susitraukimo vertės (0,237 – 0,288 MPa·s ir 11,5 – 14,5 %, atitinkamai) yra didesnės negu bandinio **MK1** tik su DGEVADMA fragmentu (0,212 MPa·s ir 10,5 %). Tai parodo, kad HPPA panaudojimas kompozicijose padidino pasipriešinimą judėjimui, nes jų G' modulio vertės yra didesnės. Gelio taškas t_{gel} įtakos susitraukimui neturėjo, kadangi visos kompozicijos t_{gel} pasiekė per 2 s nuo švitinimo pradžios. Remiantis literatūros duomenimis, optiniame 3D spausdinime dažniausiai naudojama akrilatinė derva PR48 pasiekia t_{gel} taip pat per 2 s [42]. Didžiąją dalį kompozicijos, naudojamos optiniame 3D spausdinime vitrimerų gavimui, sudaro monofunkcinis monomeras, o mažesniąją dalį – bifunkcinis monomeras [42]. Todėl tolesniems vitrimerų savybių tyrimams buvo pasirinkta kompozicija **MK5**, kurios klampa yra mažiausia (405 mPa·s), o glicerolio fragmentą turinčio monomero HPPA kiekis didžiausias (80 masės %). Taip užtikrinamas didžiausias hidroksilo ir esterio grupių kiekis, kuris reikalingas transesterifikacijos reakcijoms. Kompozicijos **MK5** fotopolimerizacija prasidėjo praėjus 2 s po švitinimo, o G' , G'' ir η^* vertės po 120 s švitinimo buvo 13,55 MPa, 6,16 MPa ir 0,237 MPa·s, atitinkamai (14, 15 ir 16 pav.).

7 lentelė. Bandinių reologinės charakteristikos

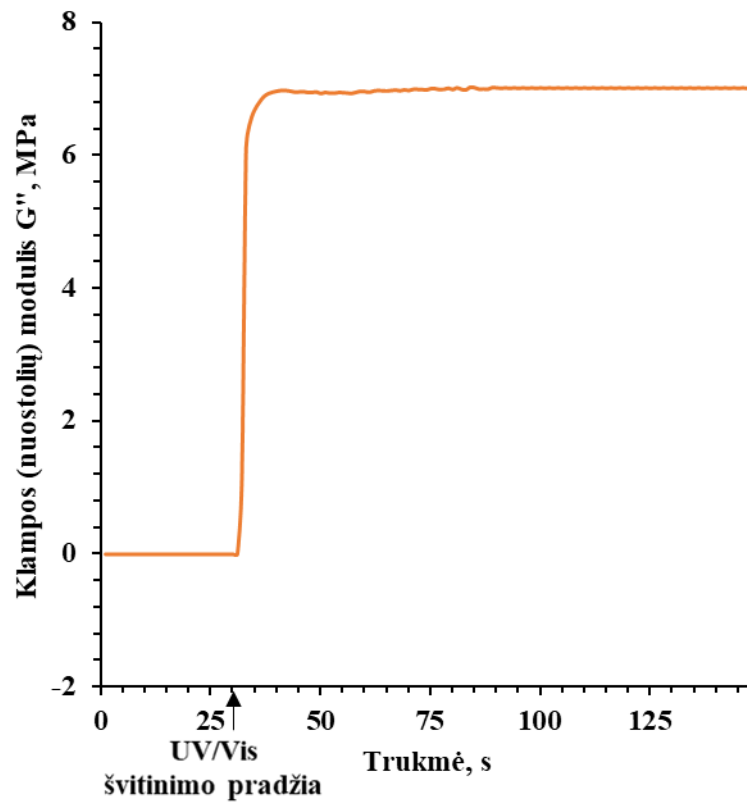
Bandinys	Tampros (kaupimo) modulis G' , MPa	Klampos (nuostolių) modulis G'' , MPa	Kompleksinė klampa η^* , MPa·s	Susitraukimas, %	Gelio taškas t_{gel} , s
MK1	11,42 ± 0,58	6,23 ± 0,40	0,212 ± 0,017	10,5 ± 0,5	2 ± 0
MK2	16,11 ± 2,95	8,26 ± 0,07	0,288 ± 0,003	11,5 ± 0,5	2 ± 0
MK3	14,87 ± 0,68	7,16 ± 0,82	0,263 ± 0,004	12,0 ± 0,0	2 ± 0
MK4	13,59 ± 1,30	7,39 ± 0,89	0,247 ± 0,011	12,5 ± 0,5	2 ± 0
MK5	13,55 ± 0,11	6,16 ± 0,80	0,237 ± 0,007	14,5 ± 0,5	2 ± 0



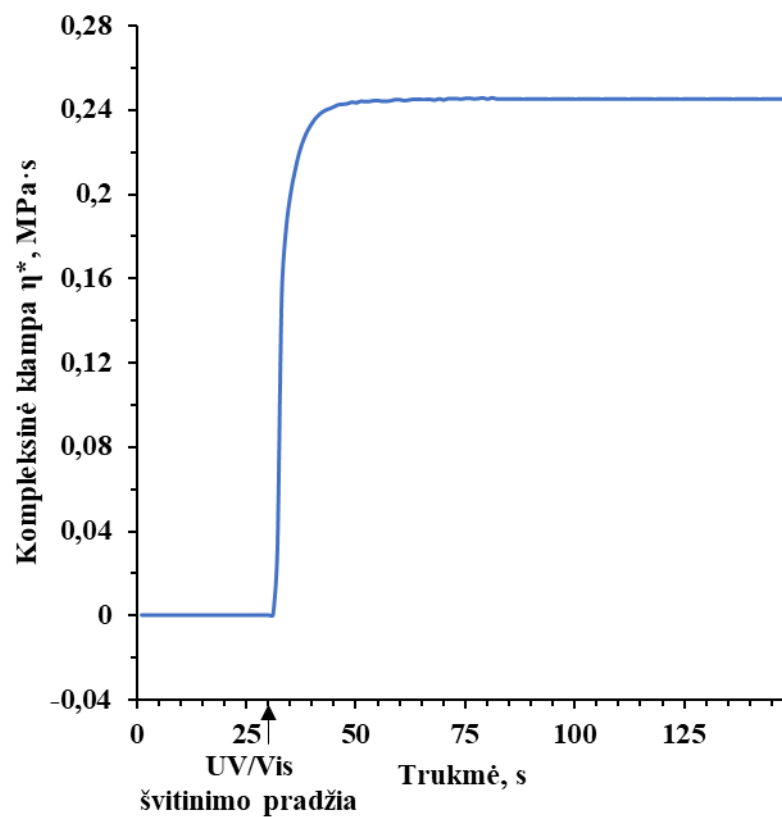
13 pav. Vanilino ir glicerolio akrilatų tampros (kaupimo) modulio G' kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės



14 pav. Kompozicijos MK5 tampros (kaupimo) G' modulio kreivės priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės



15 pav. Kompozicijos MK5 klamos (nuostolių) G' modulio kreivės priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės

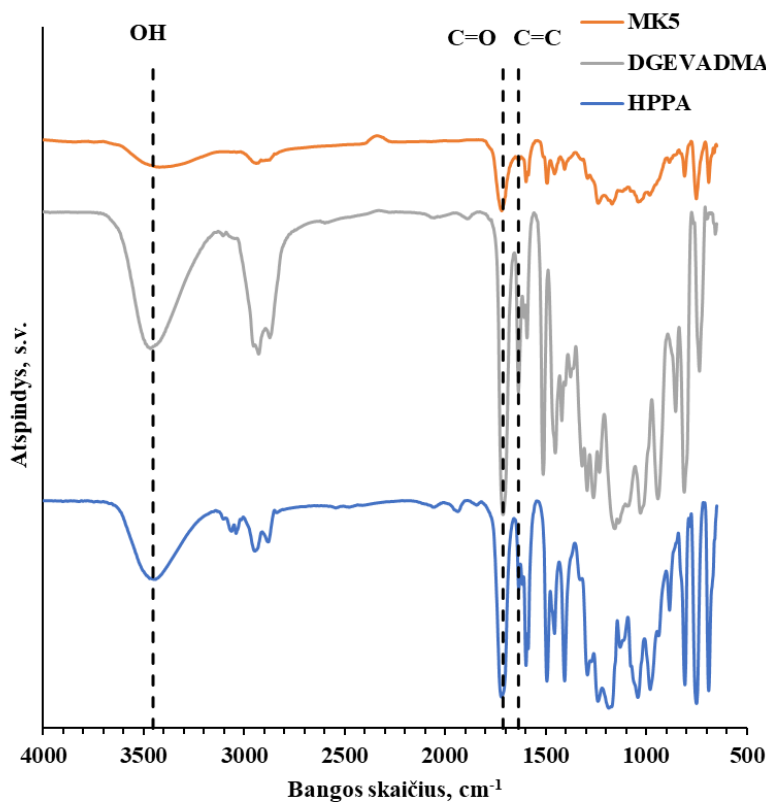


16 pav. Kompozicijos MK5 kompleksinės klamos η^* kreivės priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės

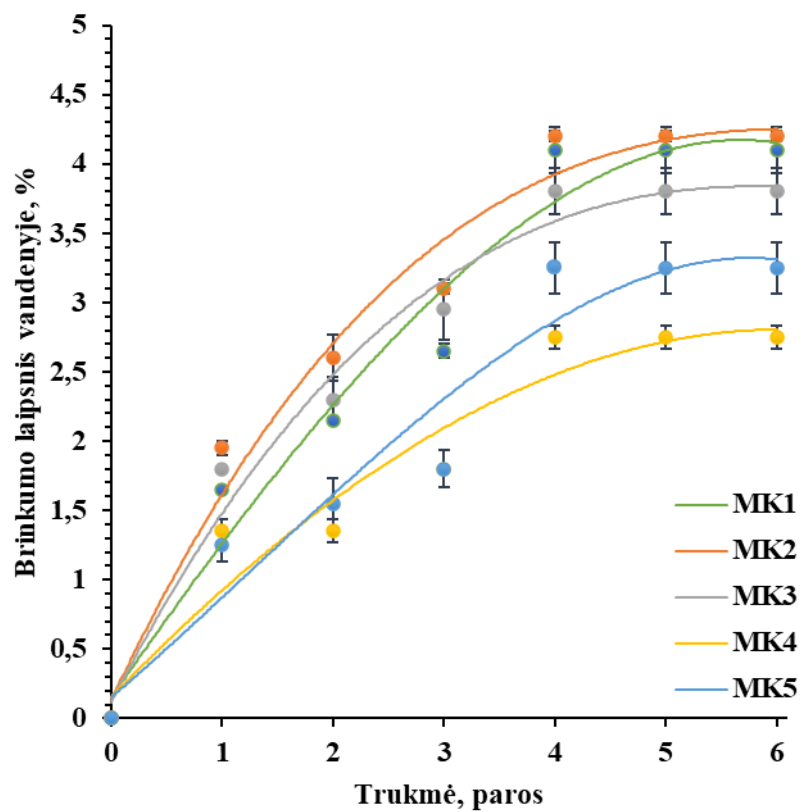
2.2.2. Polimerų struktūra

Glicerolio ir vanilino pagrindu pagamintų polimerų cheminė struktūra buvo patvirtinta FT-IR spektroskopijos metodu. Monomerų DGEVADMA, HPPA ir polimero **MK5** FT-IR spektrai pateikti 17 pav. DGEVADMA ir HPPA FT-IR spektruose C=C grupės signalo, esančio ties 1636 cm^{-1} , intensyvumas polimero **MK5** spektre sumažėjo, tai rodo polimero tinklo susidarymą. Hidroksilo -OH ir karbonilo C=O grupių, esančių 3454 cm^{-1} ir 1713 cm^{-1} , intensyvumas polimero spektre išliko, palyginti su pradinių medžiagų spektrais, kas yra labai svarbu transesterifikacijos reakcijai.

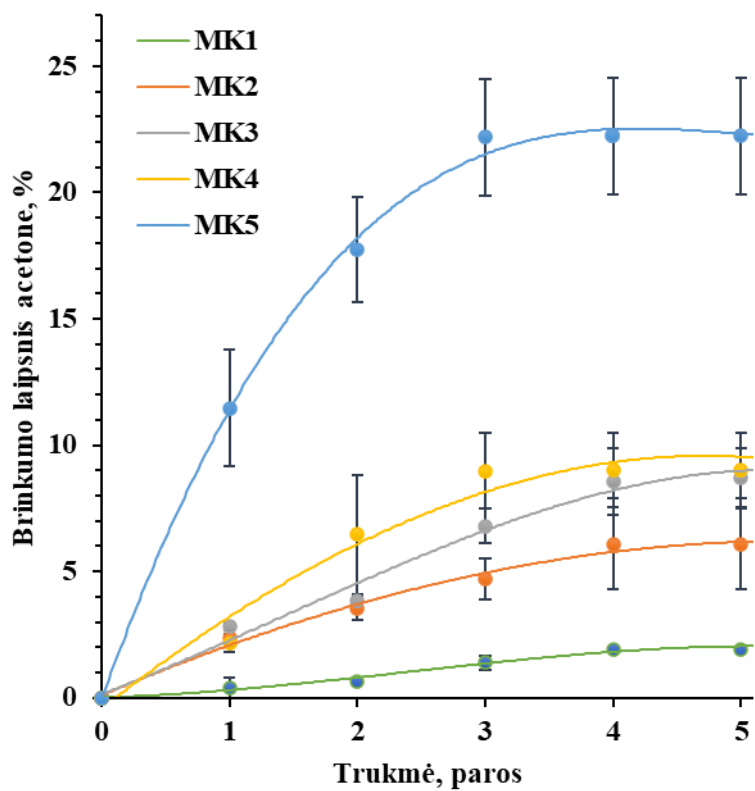
Nustatant polimerų brinkumo laipsnį, polimerai buvo brinkinti poliniuose organiniuose tirpikliuose: acetone ir vandenyje bei nepoliniame – toluene. Nustatyta, kad polimerai nebrinksta toluene, tačiau brinksta acetone (1,9 – 22,2 %) ir mažai brinksta vandenyje (2,8 – 4,2 %) (8 lentelė). Tai parodo, kad polimerai geriau brinksta poliniuose tirpikliuose. Vandenyje brinkimas mažesnis nei acetone dėl vandens ir polimero grandinių sąveikos, dėl kurios gali susidaryti vandeniliniai ryšiai tarp gretimų polimero grandinių, todėl polimero struktūra tampa tvarkingesnė ir kompaktiškesnė, sumažinanti brinkumo laipsnį [43]. Polimerų brinkumo kreivės pateiktos 18 ir 19 pav. Bandinių brinkimo pusiausvyra pasiekama per 3 – 5 paras. Didžiausias brinkumo laipsnis acetone yra vitrimero **MK5** su didžiausiu kiekiu glicerolio fragmentų (22,2 %) dėl didžiausio molekulos poliškumo. Mažiausias brinkumas acetone yra polimero **MK1**. Vitrimeras **MK5** yra poliškesnis už kitus bandinius, nes turi daugiau deguonies atomų, kurie padidina poliškumą. Taip pat HPPA monomeras yra monofunkcinis, todėl viena grandinės dalis yra uždara, kas lemia didesnę polimero tinklo akučių dydį, todėl lengviau prasiskverbti tirpikliui. Iš brinkumo rezultatų galima spręsti apie tinklo tankį. Polimerai su mažesniu tinklo tankiu brinksta labiau.



17 pav. DGEVADMA, HPPA ir polimero **MK5** FT-IR spektrai



18 pav. Polimerų brinkumo laipsnio vandenyje priklausomybė nuo brinkinimo trukmės

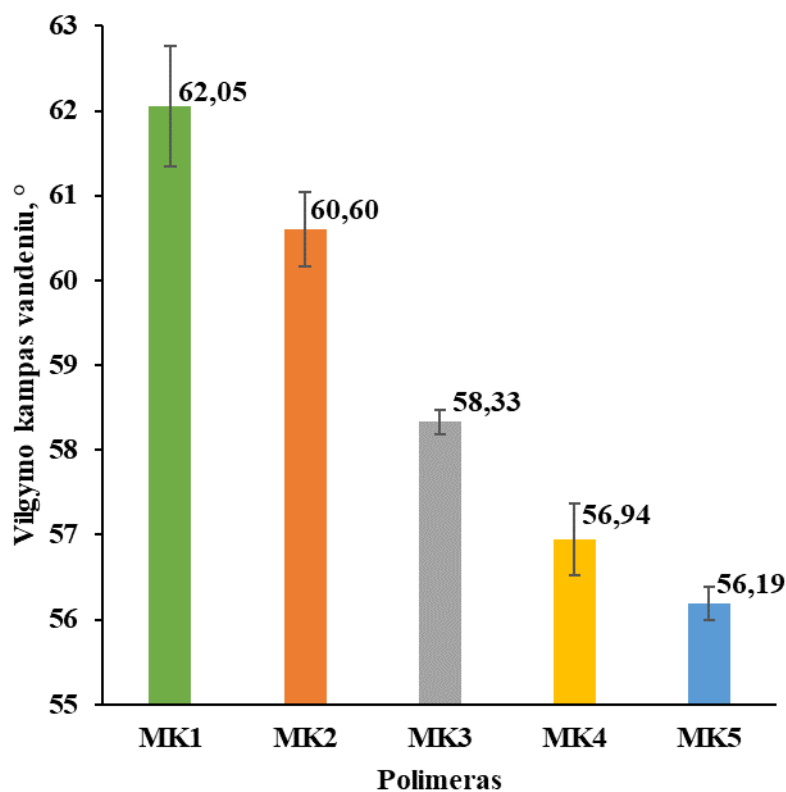


19 pav. Polimerų brinkumo laipsnio acetone priklausomybė nuo brinkinimo trukmės

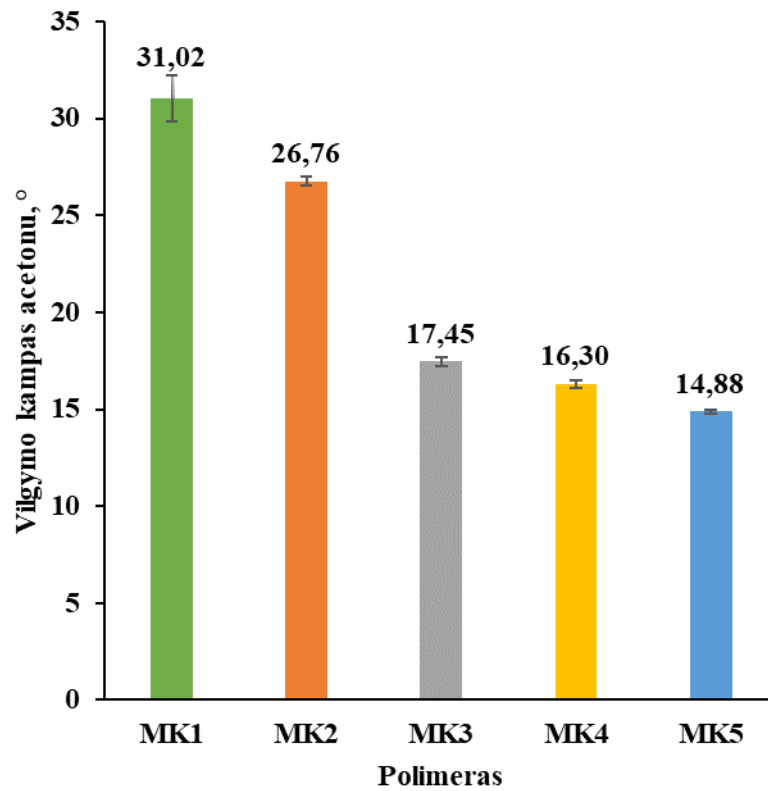
8 lentelė. Polimerų brinkumo laipsnis vandenyje ir acetone

Bandinys	Brinkumo laipsnis vandenyje, %	Brinkumo laipsnis acetone, %
MK1	4,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1
MK2	4,2 ± 0,1	6,1 ± 1,8
MK3	3,8 ± 0,2	8,7 ± 1,2
MK4	2,8 ± 0,1	9,0 ± 1,5
MK5	3,3 ± 0,2	22,2 ± 2,3

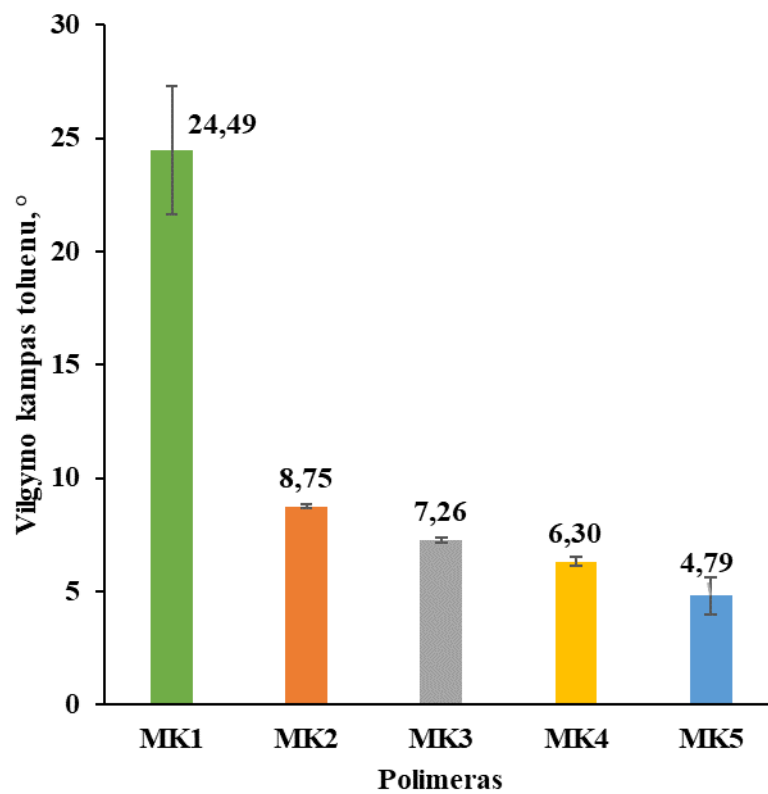
Polimerų bandinių hidrofiliškumas ir hidrofobiškumas buvo nustatytas atliekant vilgymo kampo tyrimą vandeniu, acetonu ir toluenu. Išmatuoti vilgymo kampai pateikti 20, 21 ir 22 pav. **MK1** ir **MK5** vilgymo kampo matavimų nuotraukos pateiktos 23, 24 ir 25 pav. Nustatyta, kad didėjant HPPA monomero fragmentų kiekiui polimero struktūroje, vilgymo kampo reikšmės mažėja dėl hidrofiliinių hidroksilo grupių bei didėjančio polimero tinklo akučių dydžio [44]. Polimerai **MK3** – **MK5** yra hidrofilingiai, o polimerai **MK1** ir **MK2** vilgant vandeniu yra mažiau hidrofilingiai. Vilgant polimerus acetonu ir toluenu, nustatyti dar mažesni kampai dėl šių tirpiklių mažesnio paviršiaus įtempio negu vandens.



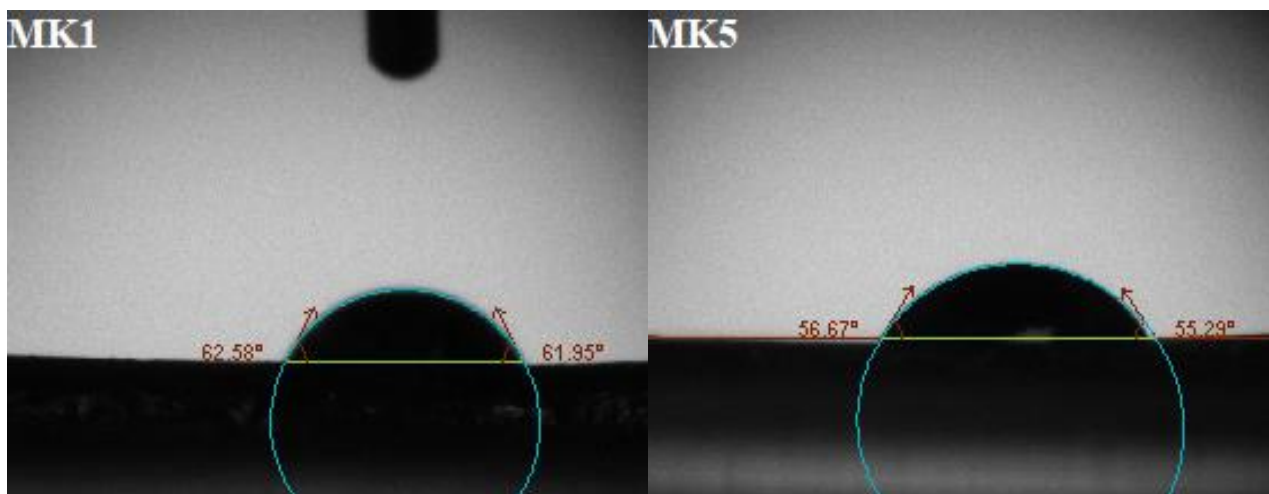
20 pav. Polimerų vilgymo kampas vandeniu



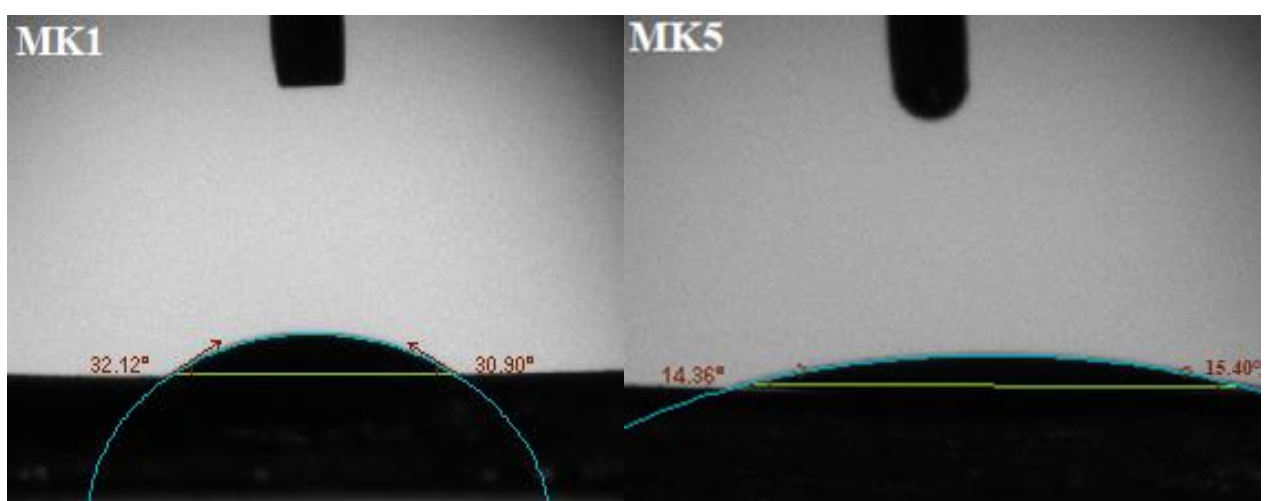
21 pav. Polimerų vilgymo kampas acetonu



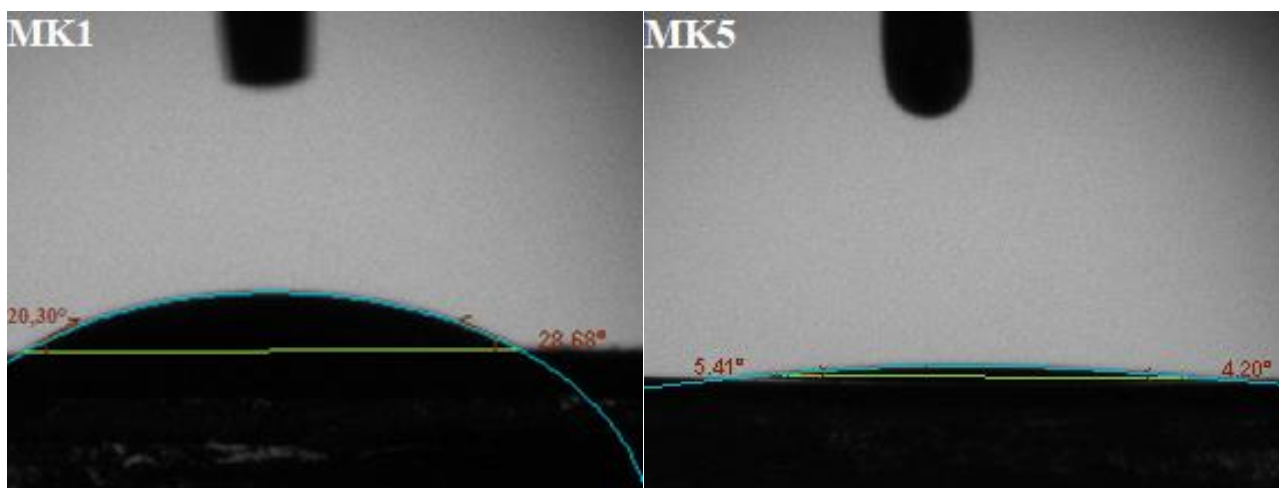
22 pav. Polimerų vilgymo kampas toluenu



23 pav. Polimerų MK1 ir MK5 vilgymo kampas vandeniui



24 pav. Polimerų MK1 ir MK5 vilgymo kampas acetonu



25 pav. Polimerų MK1 ir MK5 vilgymo kampas toluenu

2.2.3. Terminės polimerų savybės

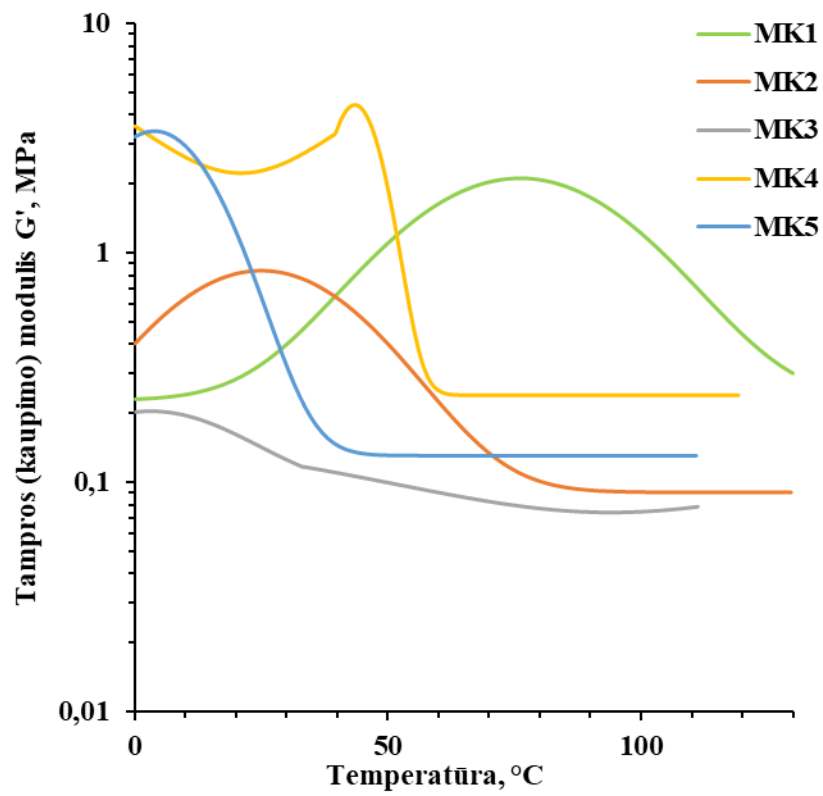
Terminės polimerų savybės buvo nustatytos dinaminės mechaninės terminės analizės (DMTA) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Rezultatai pateikiami 9 lentelėje. Nustatyta, kad didėjant HPPA monomero su glicerolio fragmentu kiekiui kompozicijoje, polimerų stiklėjimo temperatūra (T_s) mažėja dėl plastifikuojančio poveikio, kurį sukelia mažesnis tinklo tankis ir šakota struktūra. Didžiausią glicerolio fragmentų kiekį turintis polimeras **MK5** pasižymėjo mažiausia T_s ir terminiu stabilumu (12 °C ir 283 °C, atitinkamai) dėl susidariusio mažesnio tinklo tankio ir netirpios frakcijos kiekio, kuris buvo ištirtas ekstrahuojant bandinius acetonu Soksleto aparate ir išdžiovinus iki pastovios masės. Kitų polimerų terminis stabilumas buvo didesnis dėl didesnio aromatinių fragmentų kiekio, kurį parodė likutis po TGA matavimų.

9 lentelė. Polimerų terminės charakteristikos

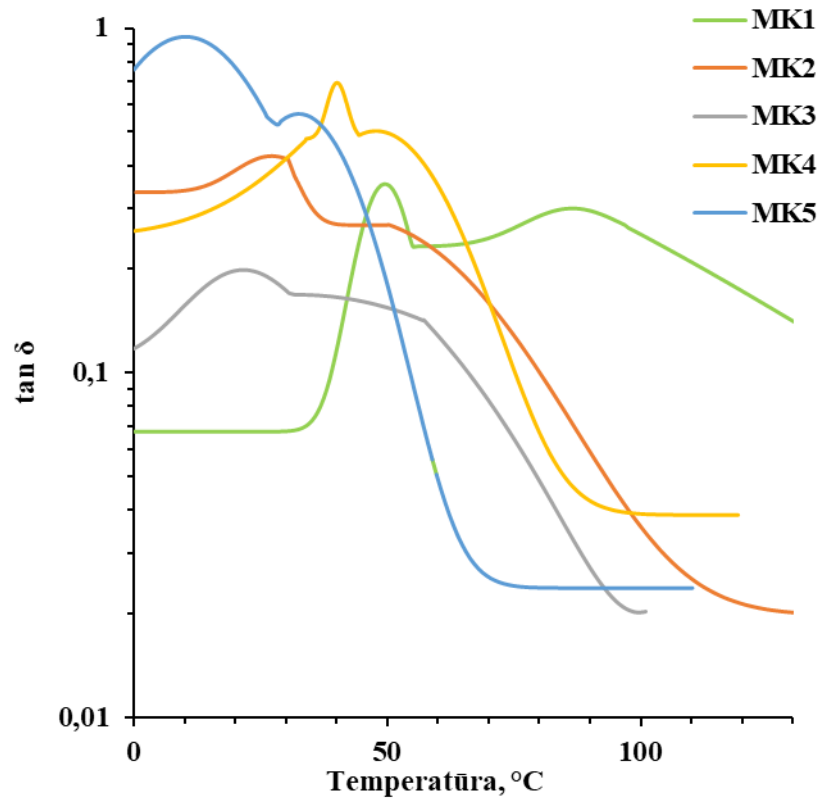
Polimeras	Netirpios frakcijos kiekis, %	DMTA		TGA	
		T_s , °C	G_r' , MPa	$T_{des.-10\%}$, °C	Likutis, %
MK1	97,0 ± 0,0	50	0,30	325	27
MK2	94,8 ± 0,9	30	0,09	327	25
MK3	97,7 ± 0,1	22	0,08	328	23
MK4	96,9 ± 0,4	43	0,24	328	21
MK5	95,0 ± 0,1	12	0,13	283	18

Iš tampros modulio G' priklausomybės nuo temperatūros kreivėse esančių viršūnių (26 pav.) nustatyta, kad bandiniuose galimai vyksta kristalizacija. Kristalizaciją patvirtina antroji viršūnė tanδ kreivėse (27 pav.). Polimerų terminį stabilumą rodo termogravimetrinės kreivės (28 pav.). Bandinių **MK2**, **MK3** ir **MK4** terminis skilimas vyksta viena pakopa, tai patvirtina tankiai susietą tinklą. Bandinių **MK1** ir **MK5** terminis skilimas vyksta dviem pakopomis. Tai gali būti aiškinama tuo, kad pirmoje pakopoje suskyla į erdvinį tinklą nesusijungę oligomerai, o antroje pakopoje vyksta tinklinės struktūros destrukcija.

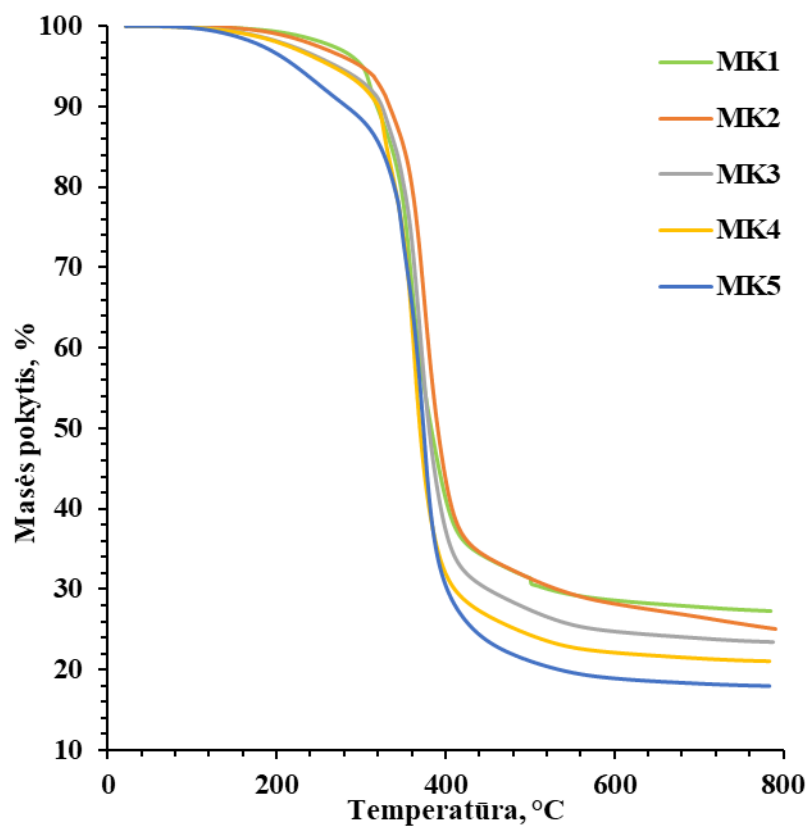
Aukštesnėje nei T_v temperatūroje vitrimerų tinkle pagreitėja mainų reakcijos, kurios leidžia susidaryti viskoelastinei tėkmei dėl grįžtamųjų ryšių. Atliekant relaksacijos eksperimentus reometru, buvo nustatyta relaksacijos trukmė (τ^*), per kurią tam tikrose temperatūrose (160, 180 ir 200 °C) bandinio **MK5** relaksacijos modulis pasiekia 37 % savo pradinės vertės (29 pav.). Dėl dinaminių ryšių mainų ir grandinių difuzijos τ^* sumažėjo nuo 43 min iki 22 s. Vitrimero **MK5** topologinė užšalimo temperatūra nustatyta ekstrapoliuojant gautus rezultatus Arenijaus koordinatėse yra 118 °C (30 pav.).



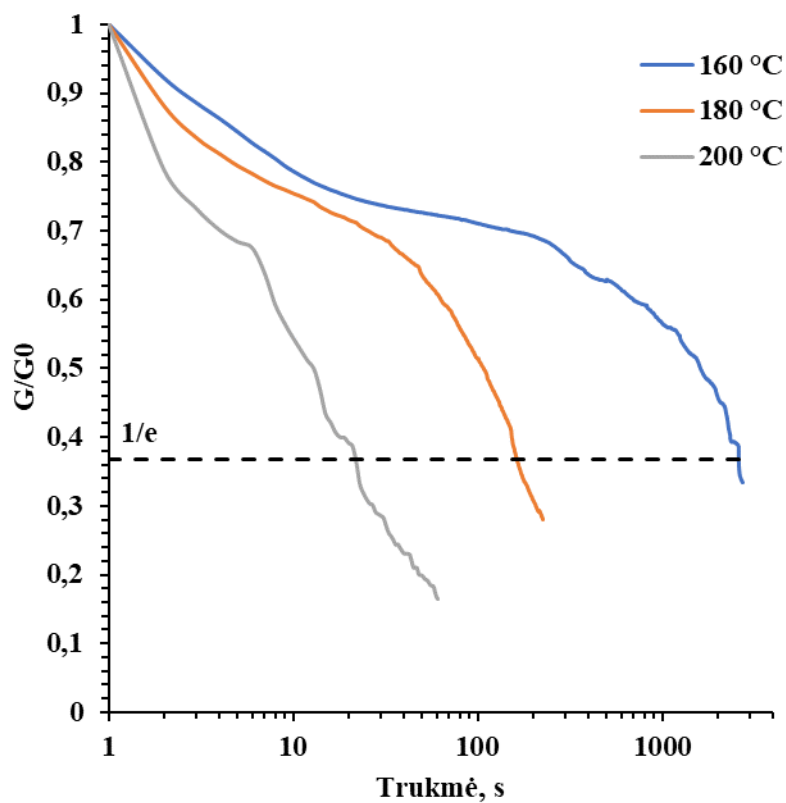
26 pav. Polimerų tampros modulio G' priklausomybė nuo temperatūros



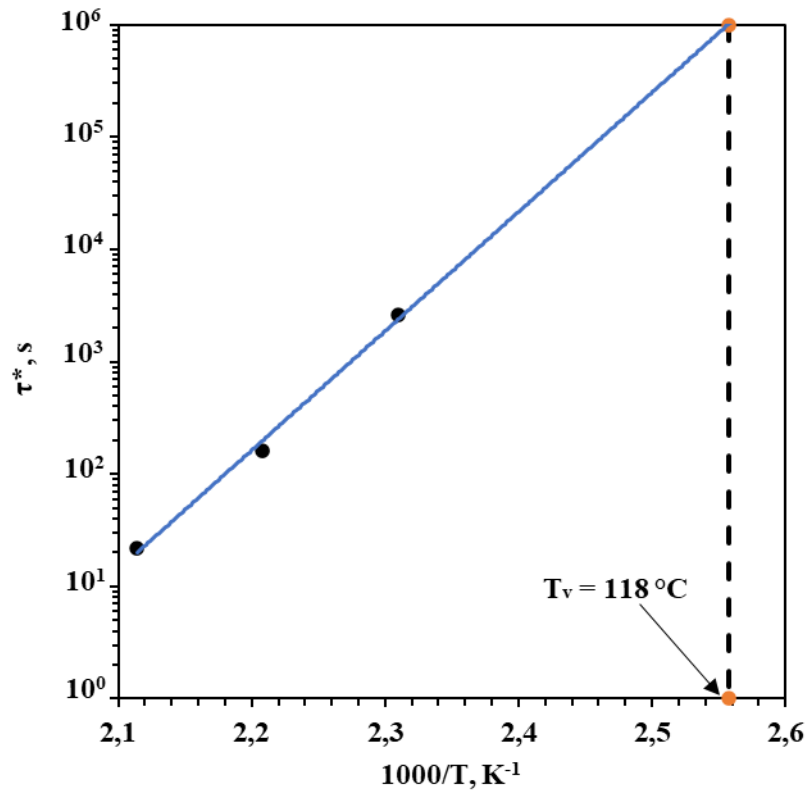
27 pav. Polimerų $\tan\delta$ kreivių priklausomybė nuo temperatūros



28 pav. Polimerų TGA kreivės



29 pav. Vitrimero MK5 įtempio pokyčio kreivės



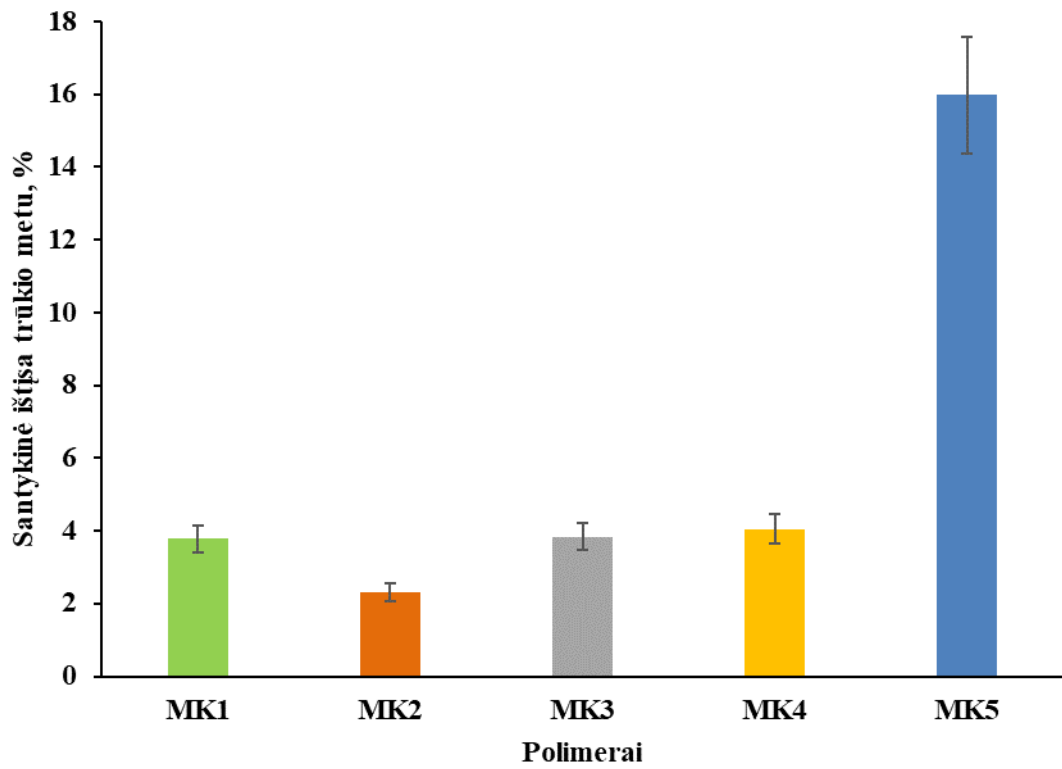
30 pav. Vitrimero MK5 įtempio pokyčio trukmės priklausomybė nuo temperatūros Arenijaus koordinatėse

2.2.4. Mechaninės polimerų savybės

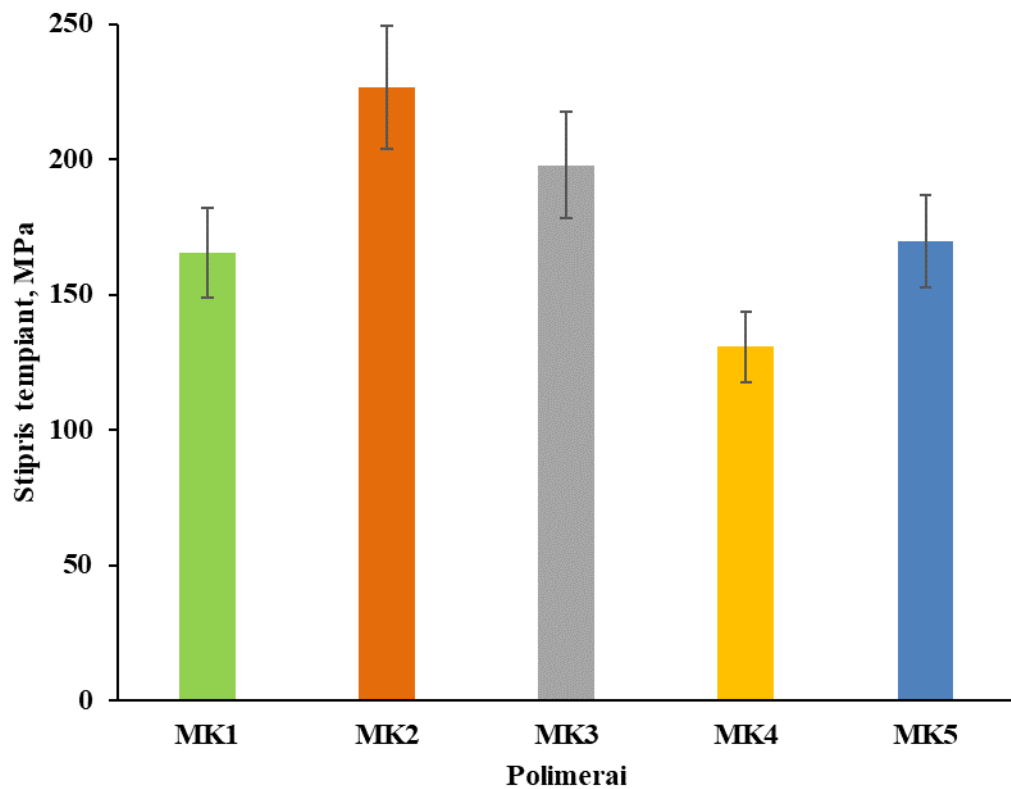
Polimerų mechaninės savybės ištirtos atlikus tempimo testą. Polimerų, gautų fotopolimerizacijos būdu ir polimero MK5 po suklijavimo ir sukietinimo 180 °C temperatūroje, gautos santykinės išties trūkio metu, tampros modulio ir stiprio tempiant vertės pateiktos 10 lentelėje bei 31, 32 ir 33 paveiksluose. Nustatyta, kad HPPA monomero su glicerolio fragmentu panaudojimas kompozicijose suteikė plastifikuojantį poveikį dėl mažesnio skersinių ryšių tankio ir šakotos struktūros bei padidino santykinės išties trūkio metu vertes nuo 4 % iki 16 %. HPPA kiekis neturėjo didelės įtakos kitoms mechaninėms savybėms, tačiau polimero MK5 santykinės išties trūkio metu ir stiprio tempiant vertės buvo didesnės nei polimero MK1, kurio tinklo struktūra yra tankesnė.

10 lentelė. Bandinių santykinės išties trūkio metu, tampros modulio ir stiprio tempiant vertės

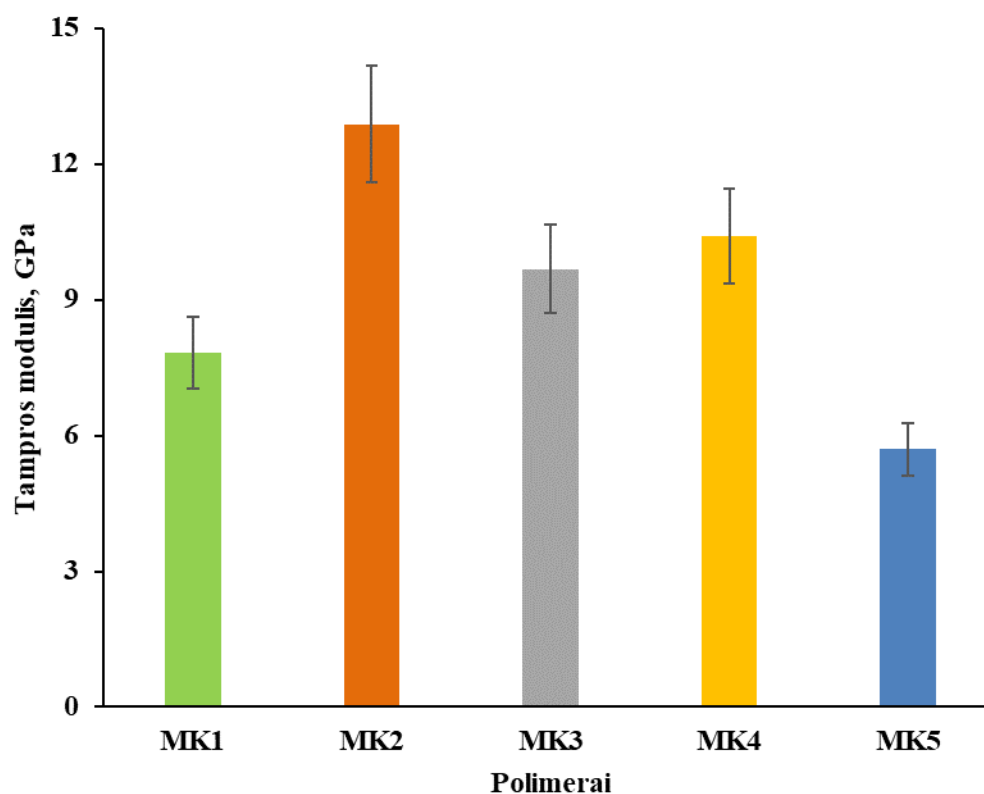
Bandinys	Santykinė ištiesa trūkio metu, %	Stipris tempiant, MPa	Tampros modulis, GPa
MK1	3,78 ± 0,34	165,50 ± 14,90	7,83 ± 0,70
MK2	2,31 ± 0,21	226,70 ± 20,40	12,88 ± 1,16
MK3	3,84 ± 0,35	197,91 ± 17,81	9,68 ± 0,87
MK4	4,04 ± 0,36	130,73 ± 11,77	10,4 ± 0,94
MK5	15,97 ± 1,44	169,71 ± 15,27	5,69 ± 0,51



31 pav. Bandinių santykinė išiša trūkio metu



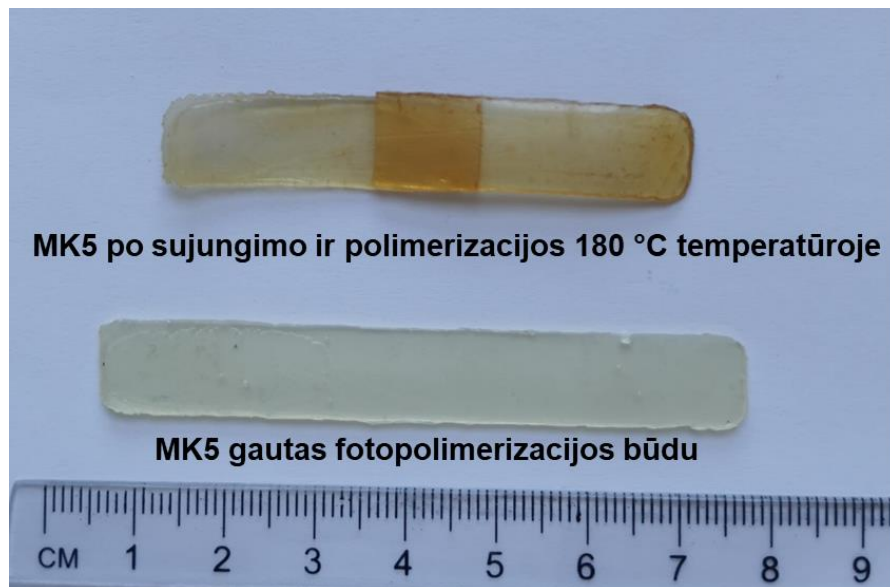
32 pav. Bandinių stipris tempiant



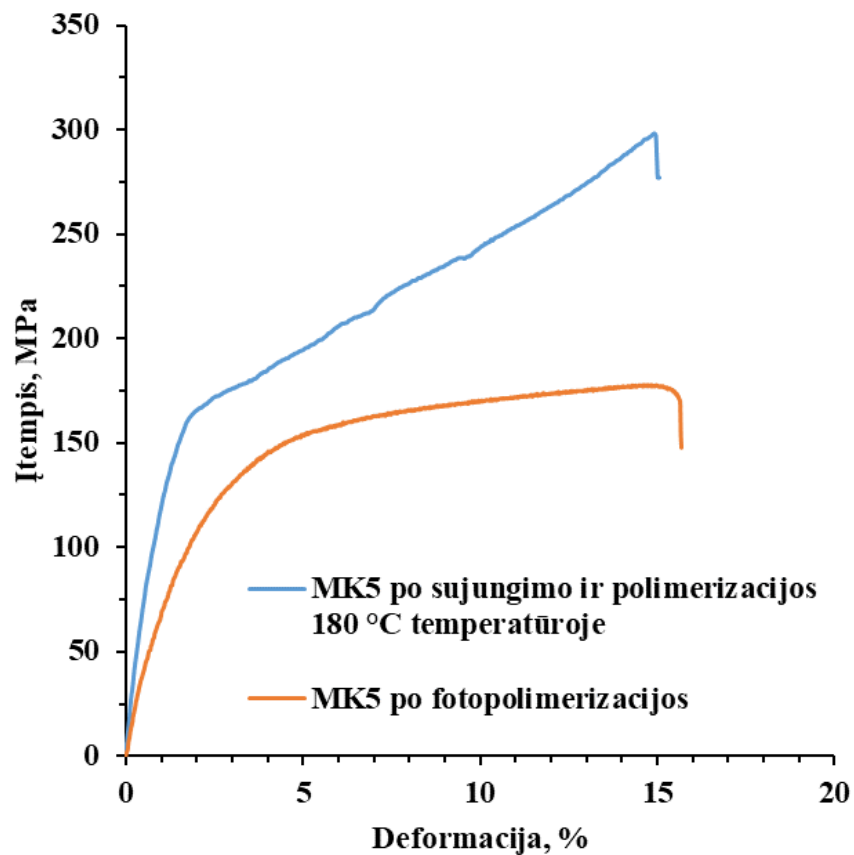
33 pav. Bandinių tampros modulis

2.2.5. Savaiminio užgijimo savybės

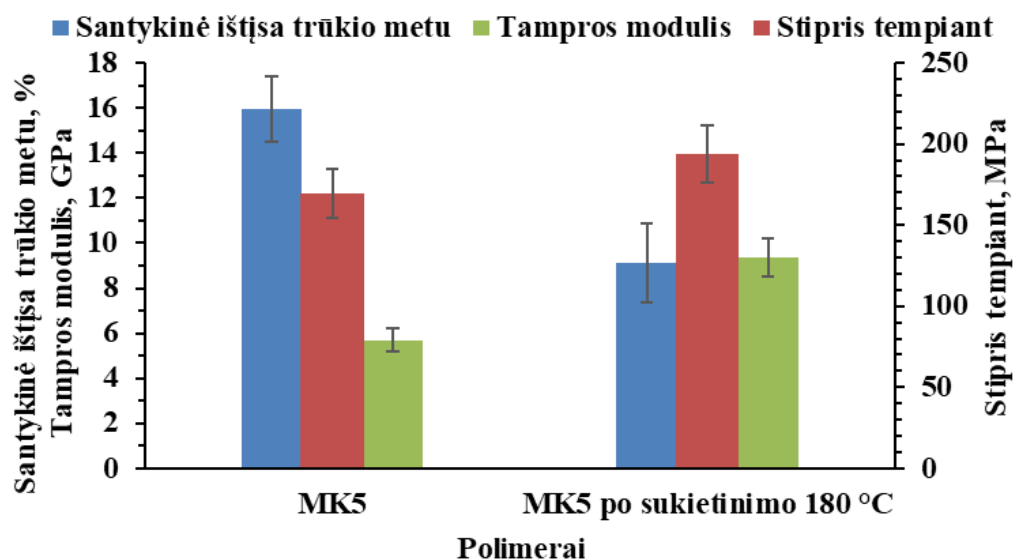
Vitrimero **MK5** savaiminio užgijimo savybės buvo ištirtos perkirpant stačiakampį bandinį, gautą fotopolimerizacijos būdu, suliečiant gautus bandinius tarpusavyje ir pakaitinus 180 °C temperatūroje 1 valandą (34 pav.). Parinkta temperatūra turi būti virš topologinės užšalimo temperatūros, kad suaktyvėtų transesterifikacijos reakcijos. 35 pav. pateikta minėtų bandinių įtempio priklausomybė nuo deformacijos. Atlikus tempimo testą, nustatyta, kad pakaitinus 180 °C temperatūroje, bandinys pasižymėjo 1,6 karto didesniu tampros moduliui nei įprastinis bandinys (9,34 GPa ir 5,69 GPa, atitinkamai), tačiau santykinė ištįsa trūkio metu sumažėjo 1,75 karto (15,97 % ir 9,12 %, atitinkamai) (36 pav.). Nustatytas savaiminio užgijimo efektyvumas yra 114 % (abiejų bandinių tempiamųjų stiprių santykis). To priežastis yra dinaminės transesterifikacijos reakcijos, dėl kurių atkuriamas pažeistas bandinys. Taip pat bandinys, gautas fotopolimerizacijos būdu, galėjo būti nepilnai sukietintas, todėl galimai vyko nesureagavusių grupių (hidroksilo, karbonilo, dvigubųjų ryšių) polimerizacijos reakcijos.



34 pav. Vitrimero MK5, gauto fotopolimerizacijos būdu ir po sujungimo ir polimerizacijos 180 °C temperatūroje, nuotrauka



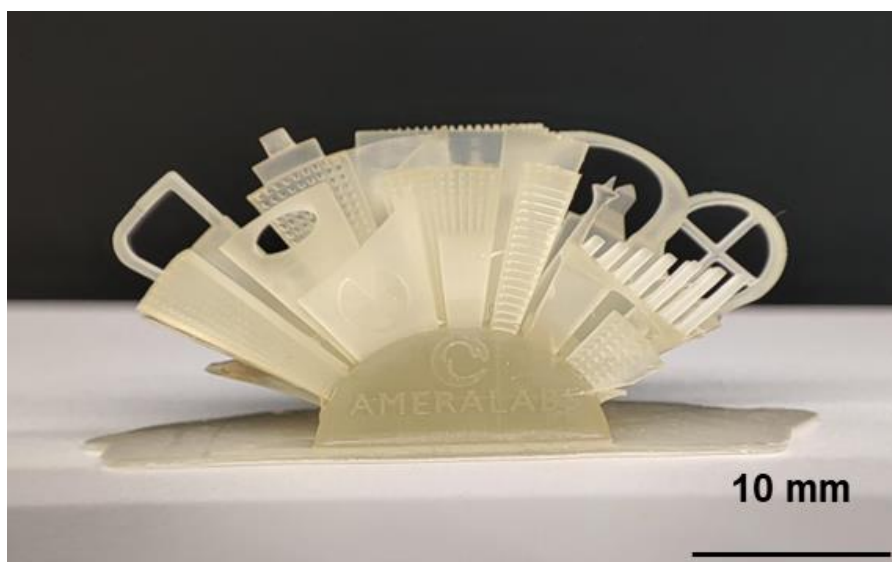
35 pav. Vitrimero MK5 įtempio priklausomybė nuo deformacijos



36 pav. Polimero MK5 ir MK5 po sukietinimo 180 °C santykinė išūša trūkio metu, tamprumo modulis ir stipris tempiant

2.2.6. 3D spausdinimas DLP metodu ir formos atminties savybės

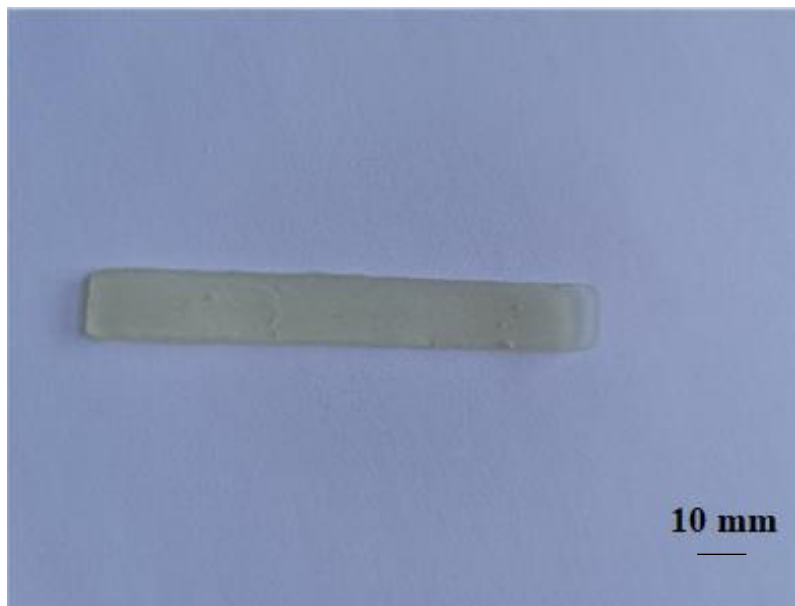
Kompozicija **MK5** parinkta optiniam 3D spausdinimui dėl panašios klampos (405 mPa·s) į dažniausiai optiniame 3D spausdinime naudojamų dervų klampą (200–1500 mPa·s), greitos fotopolimerizacijos trukmės (2 s) bei didžiausio hidroksilo ir esterio grupių kiekio, kurios reikalingos vitrimerų transesterifikacijos reakcijoms. Norint patikrinti dervos **MK5** tinkamumą DLP 3D spausdinimui, buvo suformuota „miesto“ struktūra (37 pav.). DLP metodu atspausdintas objektas pasižymėjo dideliu smulkių detalių tikslumu ir lygiu paviršiumi.



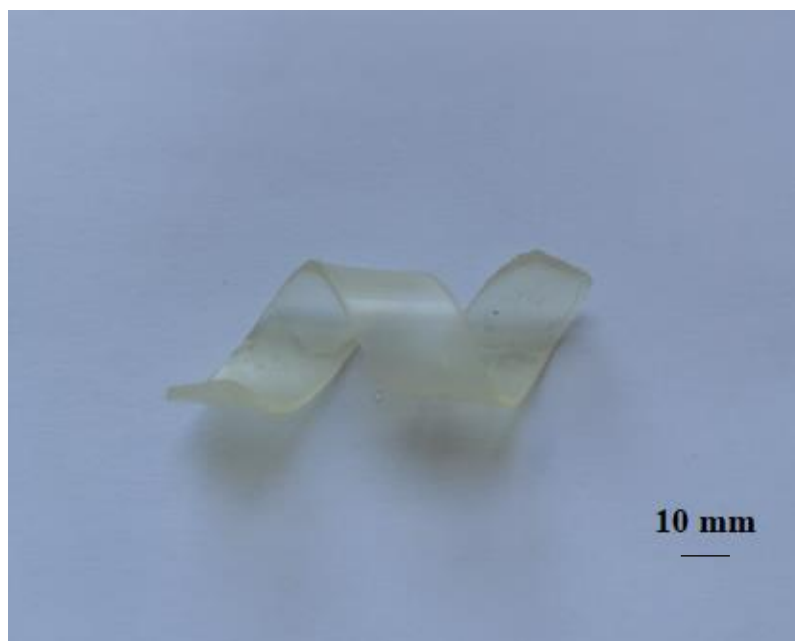
37 pav. 3D „Miesto“ struktūra atspausdinta naudojant **MK5** kompoziciją

Ištyrus vitrimero **MK5** formos atminties savybes, nustatyta, kad dėl plastiškumą suteikusių laisvųjų hidroksilo grupių bandinys gali pakeisti nuolatinę formą į norimą formą (38 – 41 pav.). Bandinys buvo kaitinamas aukščiau T_s ir T_v , jam mechaniškai buvo suteikta norima laikinoji forma ir jis buvo atvėsinamas iki tam tikros temperatūros. Pirmoji forma (39 pav.) buvo gauta kaitinant bandinį iki 120

°C temperatūros (aukščiau T_v) ir pertvarkant į norimą formą. Po to forma užfiksuojama 40 °C temperatūroje. Pakaitinus bandinį 80 °C temperatūroje (aukštesnėje nei T_s) ir transformuojant į norimą formą bei atvėsinant ledo vonelėje žemiau kambario temperatūros, buvo gauta antroji forma (40 pav.). Trečioji forma (41 pav.) buvo gauta dar kartą kaitinant aukščiau T_v ir atšaldant bandinį žemiau kambario temperatūros. Trečioji forma išlaikė 20 g svorį. Nuolatinė forma buvo atkurta pakartotinai kaitinant aukščiau T_v .



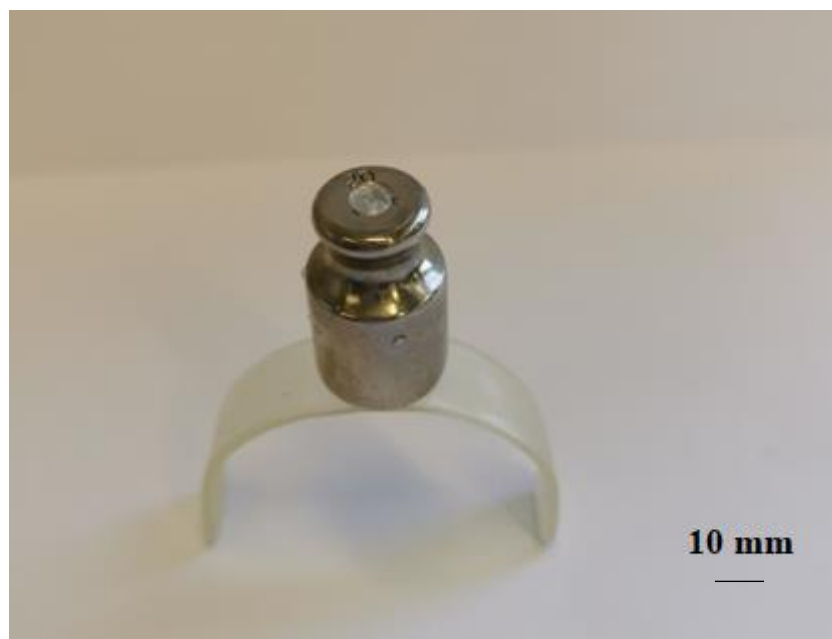
38 pav. Vitrimero MK5 nuolatinė forma



39 pav. Vitrimero MK5 1-oji laikinoji forma



40 pav. Vitrimero **MK5** 2-oji laikinoji forma

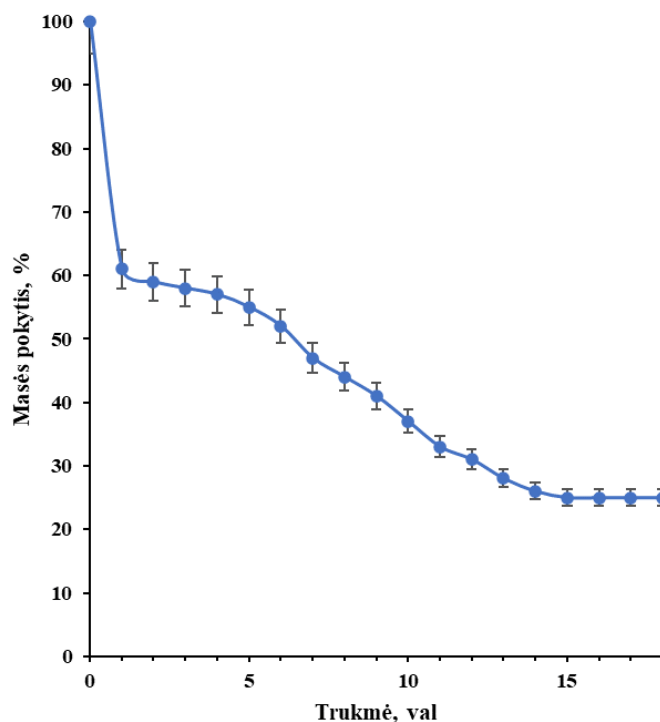


41 pav. Vitrimero **MK5** 3-oji laikinoji forma

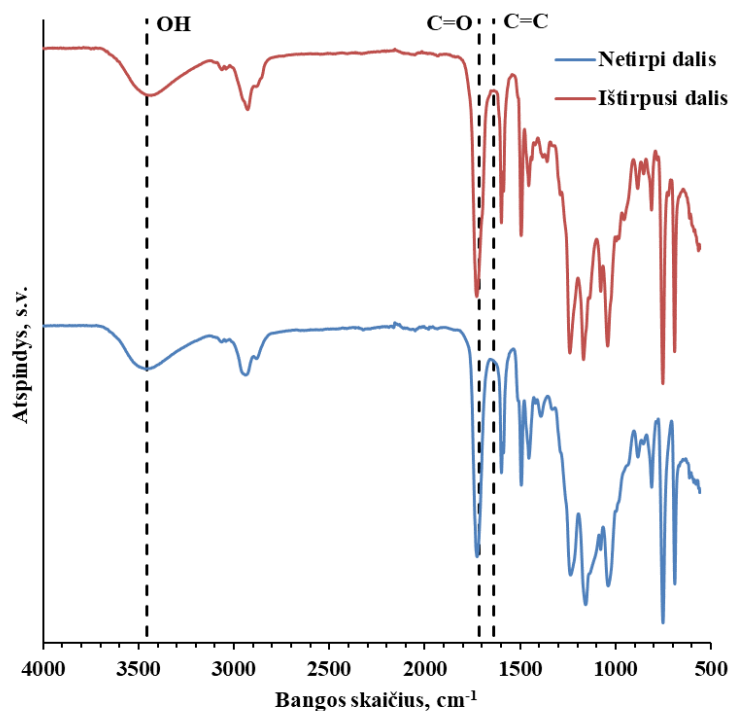
2.2.7. Perdirbimo galimybės

Šiuo metu plastiko perdirbimo rodiklis yra mažesnis nei 9 % dėl jų atsparumo irimui ir gamybos kainos. Polimerinių medžiagų perdirbimas sumažintų neigiamą poveikį aplinkai, tačiau naujo plastiko gamyba yra palyginti pigi, todėl dėl papildomų sąnaudų perdirbtas plastikas tampa gerokai brangesnis [45]. Vitrimeriai gali būti chemiškai perdirbami alkoholizės būdu aukštoje temperatūroje dėl dinaminių transesterifikacijos reakcijų tarp esterio ir hidroksilo grupių. Vitrimero **MK5** perdirbimo galimybės buvo tiriamos cheminio perdirbimo būdu vykdant reakciją su etanoliumi 180 °C temperatūroje. Vitrimero masės pokyčio priklausomybė nuo alkoholizės trukmės pateikta 42 pav. Bandinio masė per 1 val. sumažėjo iki 61 %, o per 15 val. palaipsniui sumažėjo iki 25 % ir stabilizavosi. Likutis liko dėl pastovių bandinio tinklinių ryšių. Bandinio masės sumažėjimas rodo,

kad įvyko transesterifikacijos reakcija tarp vitrimero esterio ir etanolio hidroksilo grupių, o suiręs produktas ištirpo etanolyje. 43 pav. pateikti netirpios ir ištirpusios dalies IR spektrai po alkoholizės, kuriuose OH, C=C ir C=O grupių signalų vieta (3457, 1636 ir 1713 cm^{-1}) ir intensyvumas yra vienodi. Ištyrus perdirbimo galimybes, nustatyta, kad cheminio perdirbimo būdu galima perdirbti 75 % vitrimero **MK5** dėl vykstančių dinaminių transesterifikacijos reakcijų tarp alkoholio hidroksilo ir vitrimero esterio grupių.



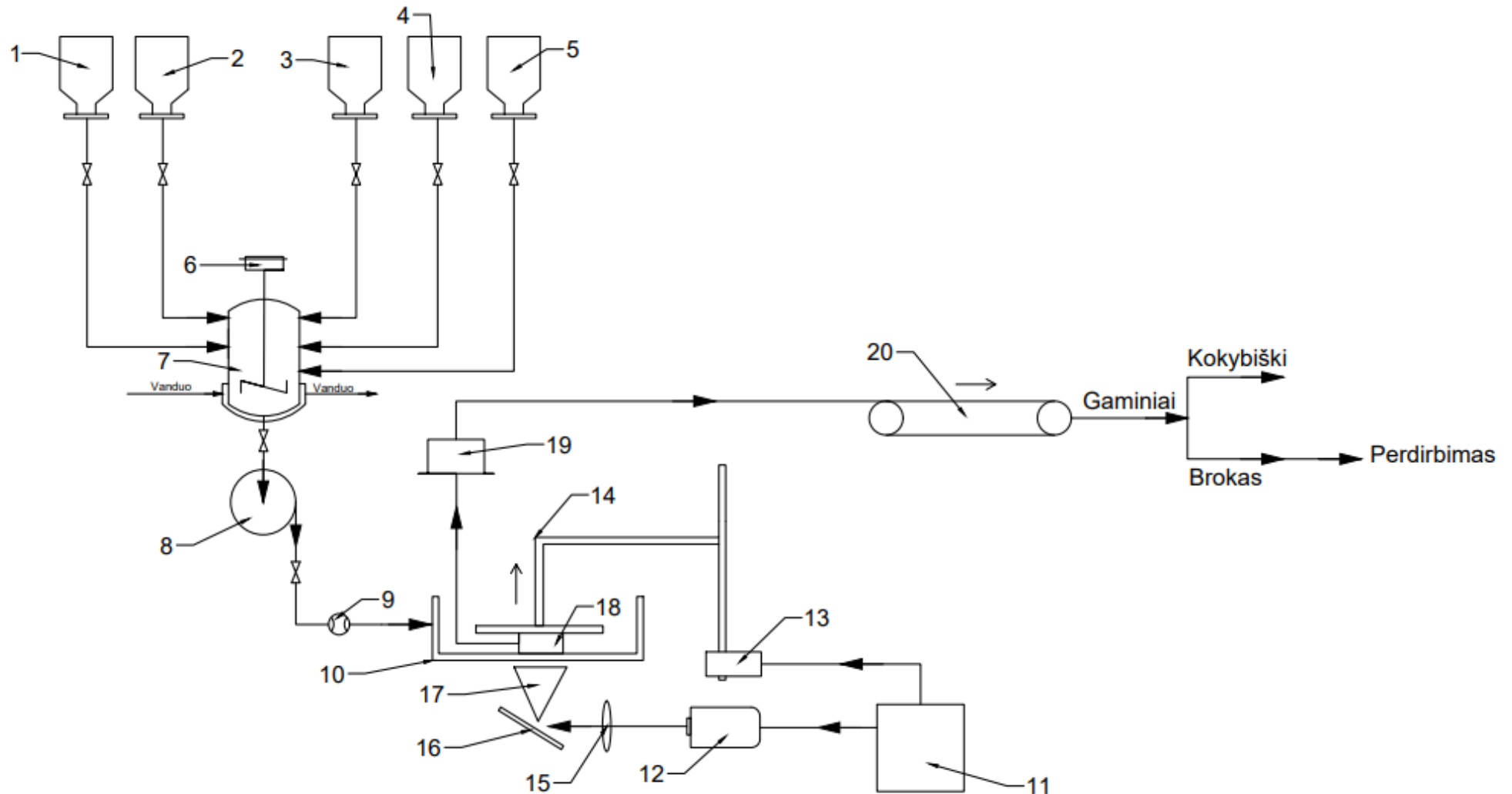
42 pav. Vitrimero **MK5** masės pokyčio priklausomybė nuo alkoholizės trukmės



43 pav. Vitrimero **MK5** FT-IR spektras po alkoholizės

3. Rekomendacijos

Remiantis tyrimų metu gautais duomenimis, buvo sudaryta gaminių iš vitrimerų, gautų DLP 3D spausdinimo būdu, technologinė schema (44 pav.).



44 pav. Glicerolio ir vanilino vitrimerų gaminių gavimo DLP 3D spausdinimo būdu technologinė schema: 1-5 – talpos su dozuojančiomis automatinėmis svarstyklėmis; 6 – maišyklės variklis; 7 – periodinio veikimo maišyklė su šilumokaičiu; 8 – išcentrinis siurblys; 9 – debitomatis; 10 – fotopolimerinės dervos vonelė; 11 – valdiklis; 12 – UV spinduliuotės projektorius; 13 – elektrinis variklis; 14 – gaminio atrama; 15 – lęšis; 16 – skaitmeninis veidrodinis įtaisas; 17 – UV spindulys; 18 – gaminy; 19 – robotas; 20 – juostinis transporteris.

Gaminiams iš vitrimerų gaminti parenkamas DLP 3D spausdinimo metodas. HPPA, DGEVADMA, TPOL, Zn(Acac)₂ ir BBOT patalpinamos talpose 1-5 rankiniu būdu. Dozuojančiomis automatinėmis svarstyklėmis medžiagos pasveriamos ir tiekiamos į periodinio veikimo maišyklę (7). Maišyklėje medžiagos maišomos 70 °C temperatūroje, iki kol gaunama vientisa masė. Šiek tiek palaukiama kol maišyklės šilumokaitis atvėsins dervą iki kambario temperatūros. Atvėsus dervai, išcentrinu siurbliu (8) ji yra transportuojama per debitomatį (9), kuris fiksuoja pratekėjusio mišinio kiekį, į 3D spausdintuvo fotopolimerinės dervos vonelę (10). Valdikliu (11) įjungiamas UV spinduliuotės projektorius (12) ir elektrinis variklis (13) gaminio atramai (14) judinti. UV spindulys iš projektoriaus keliauja į lęšį (15), kuriame yra sufokusuojamas. Sufokusuotas spindulys atsimuša nuo skaitmeninio veidrodinio įtaiso (16), sudaryto iš mikroskopinių veidrodžių masyvo, kuris gali būti individualiai pakreiptas taip, kad atspindėtų arba užstotų šviesą, taip sukuriant norimą gaminio formą ir keliauja pro vonelės dugną, kuris yra pralaidus UV spinduliams (17). Gaminys (18) formuojamas ant atramos sluoksnis po sluoksnio. Atrama vis pakeliama iki kol suformuojamas visas gaminys. Gaminys roboto (19) ranka perkeliamas ant juostinio transporterio (20). Operatoriai patikrina gaminius dėl galimo broko, kokybiškas detales supakuoja į dėžes, brokuotas – į perdirbimo konteinerius. Brokuotos detalės bus perdirbamos ir naudojamos naujose gamybose.

Fotopolimerinėms dervoms ruošti parenkama 2 l talpos periodinio veikimo maišyklė TMAX-PM-2 su termometru ir šilumokaičiu. Šilumokaitis palaiko temperatūras nuo -10 iki 120 °C. Maišyklės galia 0,75 kW.

Sumaišytoms dervoms transportuoti parinktas išcentrinis siurblys *DAB JET 62 M* galintis transportuoti skysčius iki 500 mPa·s klampos. Siurblio galia yra 0,72 kW, maksimalus debitas yra 10 l/min.

Parenkamas *RS PRO 511-4772* debitomatis stebėti pratekėjusio mišinio kiekiui. Debitomatis gali matuoti debitą nuo 0,6 l/min iki 10 l/min.

Fotopolimerizacijai parenkamas *Anycubic Photon Ultra* DLP 3D spausdintuvas, turintis 405 nm šviesos šaltinį. Sluoksnio spausdinimo greitis yra 60 mm/h, gaminio rezoliucija 720 p.

Ši linija yra suprojektuota gaminams iki 0,1 m ilgio, 0,06 m pločio ir 0,17 m aukščio. Galima gaminti bet kokius gaminius ar pramonines detales. Maksimalaus galimo dydžio gaminiui pagaminti reikalingos 3 valandos.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Profesinės rizikos veiksniai

Profesinė rizika yra pavojaus sveikatai ar gyvybei (traumos ar kitokio sveikatos pakenkimo) galimybė dėl vieno ar daugiau pavojingų ar kenksmingų veiksnių poveikio darbo vietoje. Norint apsaugoti nuo potencialių pavojų turi būti atliekamas rizikos vertinimas – procesas, kurio metu nustatoma esama ar galima rizika, atliekami rizikos tyrimai, nustatoma rizika ir priimamas sprendimas, ar rizika yra priimtina, ar nepriimtina [46,47]. Profesinės rizikos veiksniai sintetinant vitrimerus gali būti:

1. biologiniai veiksniai – nerasta;
2. cheminiai veiksniai – kenksmingos medžiagos;
3. ergonominiai veiksniai – stresas, įtampa, darbo krūvis;
4. fizikiniai veiksniai – apšvietimas, vibracija, ultravioletinė spinduliuotė, elektros srovė;
5. fiziniai veiksniai – karštos medžiagos ir paviršiai, gaisro atžvilgiu pavojinga įranga.

4.2. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

Kolektyvinių darbuotojų saugos ir sveikatos priemonių įrengimas darbo vietose ir patalpose turi būti numatomas darbo ar gamybos technologinių procesų projektavimo metu. Svarbu atsižvelgti į naudojamą medžiagą, darbo priemones ir galimus rizikos veiksnius. Prireikus darbdavys privalo atnaujinti esamas arba įdiegti naujas kolektyvines apsaugos priemones pasikeitus darbo technologiniams procesams ar pradėjus naudoti naujas medžiagas, darbo priemones. Kolektyvinėms apsaugos priemonėms neužtikrinus darbuotojų apsaugos nuo rizikos veiksnių, darbuotojams privalo būti išduodamos asmeninės apsaugos priemonės. Asmeninė apsaugos priemonė – bet kuri priemonė, kurią darbuotojas turi dėvėti ar turėti, kad būtų apsaugotas nuo rizikos veiksnių, galinčių kelti grėsmę darbuotojo saugai ir sveikatai, bei kitas šiam tikslui skirtas priedas ar reikmuo. Asmeninės apsaugos priemonės darbuotojui išduodamos tik įvertinus jį veikiančius rizikos veiksnius ir turi būti parenkamos taip, kad apsaugotų darbuotoją nuo rizikos veiksnių poveikio. Asmeninės apsaugos priemonės turi būti pritaikytos darbui, patogios naudoti ir atitikti darbuotojų saugos ir sveikatos norminių teisės aktų reikalavimus, taip pat neturi kelti papildomos rizikos darbuotojų saugai [47,48,49].







Vitrimerų gamybos linijoje privalomos asmeninės apsaugos priemonės:

1. apsauginiai akiniai nuo ultravioletinių spindulių;
2. respiratoriai kvėpavimo takams apsaugoti;
3. pirštinės apsaugančios nuo cheminio poveikio ir aukštos temperatūros;
4. antrankoviai apsaugantys nuo cheminių medžiagų.

4.3. Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai



Naudotos pradinės medžiagos (HPPA, Zn(Acac)₂, DGEVA dimetakrilatas, TPOL, BBOT, acetonas, toluenas, izopropanolis, etanolis) yra klasifikuojamos kaip pavojingos. Saugos informacija apie naudotas chemines medžiagas pateikta 11 lentelėje.

11 lentelė. Informacija iš saugos duomenų lapų apie darbe naudotas chemines medžiagas

Medžiaga	Įspėjamieji ženklai	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė
HPPA		H302, H315, H317, H318, H319, H335, H411	P261, P264, P264+P265, P270, P271, P272, P273, P280, P301+P317, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P305+P354+P338, P317, P319, P321, P330, P332+P317, P333+P313, P337+P317, P362+P364, P391, P403+P233, P405, P501
Zn(Acac)2		H315, H319, H335	P261, P264, P264+P265, P271, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P319, P321, P332+P317, P337+P317, P362+P364, P403+P233, P405, P501
DGEVA dimetakrilatas		H315, H319, H335	P264, P280, P362, P302+P352, P332+P317, P305+P351+P338, P337+P317, P285, P342+P311
TPOL		H317, H411	P261, P272, P273, P280, P302+P352, P321, P333+P313, P362+P364, P391, P501
BBOT	–	H413	P273, P501
Acetonas		H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264+P265, P271, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P319, P337+P317, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Toluenas		H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P203, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P261, P264, P271, P280, P301+P316, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P318, P319, P321, P331, P332+P317, P362+P364, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501

11 lentelės tęsinys kitame puslapyje

11 lentelės tęsinys

Izopropanolis		H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264+P265, P271, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P319, P337+P317, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Etanolis		H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501

12 lentelė. Pavojingumo frazės ir jų paaiškinimai

Pavojingumo frazė	Paaiškinimas
H225	Labai degus skystis ir garai.
H302	Kenksmingas nurijus.
H304	Prarijus arba įkvėpus gali būti mirtinas.
H315	Dirgina odą.
H317	Gali sukelti alerginę odos reakciją.
H318	Stipriai pažeidžia akis.
H319	Sukelia stiprų akių dirginimą.
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus.
H336	Sukelia mieguistumą ar galvos svaigimą.
H361d	Galimai pavojingas negimusiems vaikams.
H373	Esant ilgalaikiam ar pasikartojančiam sąlyčiui pažeidžia organus.
H411	Kenksmingas vandens organizmams, ilgalaikė žala.
H413	Galimai pavojingas vandens organizmams.

13 lentelė. Atsargumo frazės ir jų paaiškinimai

Atsargumo frazė	Paaiškinimas	Kombinuotos atsargumo frazės	Paaiškinimas
P203	Prieš naudojimą gauti, perskaityti ir laikytis visų saugos instrukcijų.	P264+P265	Po darbo kruopščiai nusiplaukite rankas. Nelieskite akių.
P210	Saugokite nuo karščio, karštų paviršių, kibirkščių, atviros liepsnos ir kitų užsidegimo šaltinių. Nerūkyti.	P301+P316	Jei nuryjama skubiai kreipkitės į gydytoją.
P233	Neleiskite liestis su vandeniu.	P301+P317	Jei nuryjama gaukite medicininę pagalbą.

13 lentelės tęsinys kitame puslapyje

13 lentelės tęsinys

P240	Talpykla turi būti įžeminta.	P302+P352	Patekus ant odos nuplauti dideliu kiekiu vandens.
P241	Naudojama įranga turi būti atspari sprogimams	P304+P340	Įkvėpus išneškite žmogų į gryną orą ir užtikrinkite, kad jam būtų patogus kvėpuoti.
P242	Naudokite tik nekeliančius kibirkščių įrankius.	P332+P317	Jei sudirgsta oda, kreipkitės į gydytoją.
P243	Imkitės atsargumo priemonių nuo statinės iškvėvos.	P333+P313	Jei atsiranda odos dirginimas ar bėrimas, kreipkitės į gydytoją.
P260	Nekvėpuokite dulkėmis, dūmais, dujomis, rūku, garais ir purškalais.		
P261	Venkite kvėpuoti dulkėmis, dūmais, dujomis, rūku, garais ir purškalais.	P337+P317	Jei akių dirginimas išlieka, kreipkitės į gydytoją.
P264	Po darbo kruopščiai nusiplaukite rankas.		
P270	Naudodami šį produktą nevalgykite, negerkite ir nerūkykite.	P342+P311	Jei pasireiškia kvėpavimo takų simptomai: skambinkite į apsinuodijimų centrą arba gydytojui.
P271	Naudokite tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje.		
P272	Užterštų darbo drabužių negalima išnešti iš darbo vietos.	P362+P364	Nusivilkite užterštus drabužius ir išskalbkite juos prieš pakartotinai naudodami.
P273	Venkite teršalų patekimo į aplinką.		
P280	Dėvėkite apsaugines pirštines, apsauginius drabužius, akių apsaugą, veido apsaugą	P370+P378	Kilus gaisrui gesinti naudokite gaisro gesinimo priemones.
P285	Jei ventiliacija nepakankama, dėvėkite kvėpavimo takų apsaugos priemones.		
P317	Gaukite skubią medicinos pagalbą.	P403+P233	Laikykite gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.
P318	Jei turite arba galimai turite sąlytį su medžiaga kreipkitės į gydytoją.		
P319	Jei blogai jaučiatės, kreipkitės į gydytoją.	P403+P235	Laikykite gerai vėdinamoje vietoje. Laikyti vėsiai.
P321	Specifinis gydymas (žiūrėti etiketėje).		
P330	Išskalaukite burną.	P303+P361+P353	Patekus ant odos (arba plaukų), nedelsdami nusivilkite visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą vandeniu.
P331	Neskatinti vėmimo.		
P362	Nusivilkite užterštus drabužius ir prieš pakartotinai naudodami juos išskalbkite.	P305+P351+P338	Patekus į akis, kelias minutes atsargiai skalaukite vandeniu. Išimkite kontaktinius lęšius, jei jie yra ir tai lengva padaryti – toliau skalaukite.
P391	Surinkite išsiliejusias medžiagas.		
P405	Laikyti užrakintą.	P305+P354+P338	Patekus į akis, nedelsiant kelias minutes plaukite vandeniu. Išimkite kontaktinius lęšius, jei jie yra ir tai lengva padaryti. Toliau skalaukite.
P501	Turinį/talpyklą pašalinti pagal vietinius/tarptautinius reikalavimus.		

4.4. Priešgaisrinės ir pirmosios pagalbos priemonės

Kilus gaisrui, gali būti panaudotos šios priemonės jam gesinti:

1. nedegus audeklas;
2. nedegios medžiagos (smėlis);
3. gesintuvai (priklausomai nuo gaisro šaltinio naudoti vandens putų, angliarūgštės ar miltelinį gesintuvą).

Pirmosios pagalbos priemonės skirstomos pagal reikalingą pagalbą: bendroji pagalba, pagalba patekus į akis, patekus ant odos, patekus į kvėpavimo takus, patekus į burną.

Bendroji pagalba – gauti informaciją kokią pagalbą suteikti, nukentėjus nuo medžiagos, iš jos saugos duomenų lapo.

Pagalba patekus į akis: kelias minutes atsargiai skalaukite akis vandeniu. Išimkite kontaktinius lęšius, jei jie yra ir tai lengva padaryti – toliau skalaukite.

Pagalba patekus ant odos: nuplauti dideliu kiekiu vandens, kreiptis į gydytoją.

Pagalba patekus į kvėpavimo takus: įkvėpus išneškite žmogų į gryną orą ir užtikrinkite, kad jam būtų patogų kvėpuoti.

Pagalba patekus į burną: jei nuryjama skubiai skalauti burną vandeniu ir kreiptis į gydytoją.

Išvados

1. Atlikus vanilino ir glicerolio akrilatų realaus laiko fotoreometrijos tyrimą nustatyta, kad:
 - 1.1. didėjant glicerolio akrilato kiekiui kompozicijoje, klampa mažėja, o kompozicijų susitraukimas – didėja;
 - 1.2. kompozicija MK5 parinkta optiniam 3D spausdinimui dėl panašios klampos (405 mPa·s) į dažniausiai optiniame 3D spausdinime naudojamų dervų klampą (200–1500 mPa·s) bei didžiausio hidroksilo ir esterio grupių kiekio, kurios reikalingos transesterifikacijos reakcijoms.
2. Ištyrus polimerų brinkumo ir vilgymo savybes, nustatyta, kad:
 - 2.1. polimerai nebrinksta toluene dėl prastos tarpusavio sąveikos, tačiau lėtai brinksta acetone ir mažai brinksta vandenyje;
 - 2.2. didėjant glicerolio akrilato fragmentų kiekiui vitrimero struktūroje, vilgymo kampo reikšmės mažėja dėl hidrofiliųjų fragmentų.
3. Ištyrus polimerų termines savybes, nustatyta, kad:
 - 3.1. didžiausią glicerolio akrilato fragmentų kiekį turintis polimeras pasižymėjo mažiausia stiklėjimo temperatūra ir terminiu stabilumu (12 °C ir 283 °C, atitinkamai) dėl susidariusio mažesnio tinklo tankio ir netirpios frakcijos kiekio;
 - 3.2. vitrimero topologinė užšalimo temperatūra yra 118 °C.
4. Glicerolio akrilato panaudojimas kompozicijose padidino santykinės ištisos trūkio metu vertes nuo 4 % iki 16 %.
5. Nustatytas savaiminio užgijimo efektyvumas (bandinio prieš ir po polimerizacijos 180 °C temperatūroje) yra 114 % dėl dinaminių transesterifikacijos reakcijų bei nesureagavusių grupių (hidroksilo, dvigubųjų ryšių).
6. Dėl plastiškumą suteikusių laisvųjų hidroksilo grupių bandinys gali pakeisti nuolatinę formą į norimą formą.
7. Galima perdirbti 75 % vitrimero dėl vykstančių transesterifikacijos reakcijų alkoholizės metu.
8. Pagal gautus tyrimų rezultatus sudaryta glicerolio ir vanilino vitrimero gaminių gavimo optinio 3D spausdinimo būdu technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. ALABISO, Walter; Sandra SCHLÖGL. The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications. Iš *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 8. ISSN 2073-4360
2. ZYCH, Arkadiusz; Jonathan TELLERS; Laura BERTOLACCI; Luca CESERACCIU; Lara MARINI; Giorgio MANCINI; Athanassia ATHANASSIOU. Biobased, Biodegradable, Self-Healing Boronic Ester Vitrimers from Epoxidized Soybean Oil Acrylate. Iš *ACS Applied Polymer Materials* [interaktyvus]. 2021. Vol. 3, no. 2, p. 1135–1144. [žiūrėta 2023-02-19] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01335>.
3. KRISHNAKUMAR, Balaji; R. V. S. P. SANKA; W.H. BINDER; Vijay PARTHASARTHY; Sravendra RANA; Niranjan KARAK. Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers. Iš *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 2020. Vol. 385, p. 123820. [žiūrėta 2023-02-19] Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719332358>.
4. ALTUNA, F.I.; C.E. HOPPE. Self-Healing Polymer Coatings. Iš *Self-Healing Smart Materials and Allied Applications* [interaktyvus]. 2021. p. 1–37. ISBN 9781119710219 [žiūrėta 2023-03-04] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1002/9781119710219.ch1>.
5. MONTARNAL, Damien; Mathieu CAPELOT; François TOURNILHAC; Ludwik LEIBLER. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. Iš *Science* [interaktyvus]. 2011. Vol. 334, no. 6058, p. 965–968. [žiūrėta 2023-03-11] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
6. HUBBARD, A.M.; Yixin REN; Alireza SARVESTANI; Dominik KONKOLEWICZ; C.R. PICU; A.K. ROY; Vikas VARSHNEY; Dhriti NEPAL. Recyclability of Vitriemer Materials: Impact of Catalyst and Processing Conditions. Iš *ACS Omega* [interaktyvus]. 2022. Vol. 7, no. 33, p. 29125–29134. [žiūrėta 2023-03-11] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02677>.
7. TAO, Y.; Linxuan FANG; Junfeng ZHOU; Caiyun WANG; Jing SUN; Qiang FANG. Gel–Sol Transition of Vanillin-Based Polyimine Vitrimers: Imparting Vitrimers with Extra Welding and Self-Healing Abilities. Iš *ACS Applied Polymer Materials* [interaktyvus]. 2020. Vol. 2, no. 2, p. 295–303. [žiūrėta 2023-03-11] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00809>.
8. GRAUŽELIENĖ, Sigita; Marius KASTANAUSKAS; Vaidas TALAČKA; Jolita OSTRAUSKAITĖ. Photocurable Glycerol- and Vanillin-Based Resins for the Synthesis of Vitrimers. Iš *ACS Applied Polymer Materials* [interaktyvus]. 2022. Vol. 4, no. 8, p. 6103–6110. [žiūrėta 2023-02-19] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00914>.
9. MA, Jingcheng; L.E. PORATH; M.F. HAQUE; Soumyadip SETT; K.F. RABBI; SungWoo NAM; Nenad MILJKOVIC; C.M. EVANS. Ultra-thin self-healing vitriemer coatings for durable hydrophobicity. Iš *Nature Communications* [interaktyvus]. 2021. Vol. 12, no. 1, p. 5210. [žiūrėta 2023-03-11] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25508-4>.
10. SAFRANSKI, D.L. Shape-Memory Polymer Device Design. Iš *Elsevier Inc*, 2017. p. 1–22. ISBN 0323378080.
11. CHEN, Fengbiao; Qian CHENG; Fei GAO; Jiang ZHONG; Liang SHEN; Cong LIN; Yangju LIN. The effect of latent plasticity on the shape recovery of a shape memory vitriemer. Iš *European polymer journal*. 2021. Vol. 147, p. 110304. ISSN 0014-3057.
12. LI, Guoqiang. Self-Healing Composites. Iš *New York: Wiley*, 2014. ISBN 1118452453.

13. REDDY, K.R.; Abbas EL-ZEIN; D.W. AIREY; F. ALONSO-MARROQUIN; Peter SCHUBEL; Allan MANALO. Self-healing polymers: Synthesis methods and applications. Iš *Nano-Structures & Nano-Objects* [interaktyvus]. 2020. Vol. 23, p. 100500. [žiūrėta 2023-03-27] Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X20300470>.
14. ŠAČKUS, Algirdas; Jolanta ROUSSEAU; Cyril ROUSSEAU. Žalioji Chemija [interaktyvus]. Vitae Litera, 2012. 166 p. ISBN 978-609-02-0454-2.
15. ZHANG, Haochuan; Jingjing CUI; Guang HU; Biao ZHANG. Recycling strategies for vitrimers. Iš *International Journal of Smart and Nano Materials* [interaktyvus]. 2022. Vol. 13, no. 3, p. 367–390. [žiūrėta 2023-03-27] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1080/19475411.2022.2087785>.
16. JIANG, Shuaicheng; Yanqiang WEI; Li ZIMING; L.Z. XIAONA. Nacre-inspired high-performance multifunctional plant protein adhesive through vitrimer networks. Iš *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2023. Vol. 192, p. 116100. [žiūrėta 2023-03-04] Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669022015837>.
17. WANG, T.X.; H.M. CHEN; A.V. SALVEKAR; Junyi LIM; Yahui CHEN; Rui XIAO; W.M. HUANG. Vitrimer-Like Shape Memory Polymers: Characterization and Applications in Reshaping and Manufacturing. Iš *Polymers* [interaktyvus]. 2020. Vol. 12. [žiūrėta 2023-03-04] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/polym12102330>
18. TORTA, Stephanie; Jonathan TORTA. 3D Printing: An Introduction. Iš *Mercury Learning & Information*, 2019. ISBN 9781683922094.
19. PHILLIPS W.H. Additive Manufacturing: Opportunities, Challenges, Implications. *New York: Nova Science Publishers, Inc.* 2016. ISBN 9781634842327.
20. HOSKINS, Stephen. 3D Printing for Artists, Designers and Makers. *New York: Bloomsbury Visual Arts.* 2018. ISBN 9781474248679.
21. VSD, Voet. Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives. *Germany, Wiley-VCH.* 2021. ISBN 15213927.
22. JEYAPRAKASH, Natarajan; Cheepu MURALIMOHAN; Yang CHE-HUA. Advances in Additive Manufacturing Processes. *Singapore: Bentham Science Publishers Ltd,* 2021. ISBN 9789815036350.
23. SANCHEZ-REXACH, Eva; T.G. JOHNSTON; Coralie JEHANNO; Haritz SARDON; Alshakim NELSON. Sustainable Materials and Chemical Processes for Additive Manufacturing. Iš *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2020. Vol. 32, no. 17, p. 7105–7119. [žiūrėta 2023-02-15] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02008>.
24. ZHAO, Tingting; Ran YU; Wei ZHAO; Gong WANG. Aliphatic silicone-epoxy based hybrid photopolymers applied in stereolithography 3D printing. Iš *Polymers for Advanced Technologies* [interaktyvus]. 2021. Vol. 32, no. 3, p. 980–987. [žiūrėta 2023-03-11] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1002/pat.5144>.
25. ESEN, D.S.; Y.N. CAKIR; Umit TUNCA; Gurkan HIZAL; Nergis ARSU. Synthesis and characterization of multiarm (Benzoin-PS)_m-polyDVB star polymer as a polymeric photoinitiator for polymerization of acrylates and methacrylates. Iš *Journal of polymer science* . 2021. Vol. 59, no. 18, p. 2082–2093. ISSN 2642-4150.
26. Guide to Stereolithography (SLA) 3D Printing [interaktyvus]. 2023. [žiūrėta 2023-03-11]. Prieiga per internetą: <https://formlabs.com/eu/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/>.

27. HONGYI, Yao; Jieqiong WANG; Shengli MI. Photo Processing for Biomedical Hydrogels Design and Functionality: A Review. Iš *Polymers*. [interaktyvus] 2017. Vol. 10, p. 11. [žiūrėta 2023-03-12] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/polym10010011>
28. SLA vs. DLP: Differences and Comparison [interaktyvus]. 2022. [žiūrėta 2023-03-11]. Prieiga per internetą: [https://www.xometry.com/resources/3d-printing/sla-vs-dlp-3d-printing/#:~:text=Stereolithography \(SLA\) and digital light,sectional layer at a time.](https://www.xometry.com/resources/3d-printing/sla-vs-dlp-3d-printing/#:~:text=Stereolithography (SLA) and digital light,sectional layer at a time.)
29. PATEL, Gaurav. Difference between DLP and SLA [interaktyvus]. 2021. [žiūrėta 2023-03-11]. Prieiga per internetą: <https://www.linkedin.com/pulse/difference-between-dlp-sla-gaurav-patel#:~:text=The primary difference between DLP,to point tracing the geometry.>
30. GOYAL, Shailja; N.B. HERNANDEZ; E.W. COCHRAN. An update on the future prospects of glycerol polymers. Iš *Polymer international* . 2021. Vol. 70, no. 7, p. 911–917. .
31. HEJNA, A. et al. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. In *Renewable & sustainable energy reviews* . 2016. Vol. 66, p. 449–475. ISSN 0959-8103.
32. LI, Ang; Adithya CHALLAPALLI; Guoqiang LI. 4D Printing of Recyclable Lightweight Architectures Using High Recovery Stress Shape Memory Polymer. Iš *Sci Rep*. 2019. Vol. 9, no. 1, p. 7621. ISSN 2045-2322.
33. LI, Honggeng; Biao ZHANG; Rong WANG; Xiaodan YANG; Xiangnan HE; Haitao YE; Janxiang CHENG; Chao YUAN; Yuan-Fang ZHANG; Qi GE. Solvent-Free Upcycling Vitrimers through Digital Light Processing-Based 3D Printing and Bond Exchange Reaction. Iš *Advanced functional materials* . 2022. Vol. 32, no. 28. ISSN 1616-301X.
34. GRAUŽELIENĖ, Sigita; Brigita KAZLAUSKAITĖ; Edvinas SKLIUTAS; Mangirdas MALINAUSKAS; Jolita OSTRAUSKAITĖ. Photocuring and digital light processing 3D printing of vitrimer composed of 2-hydroxy-2-phenoxypropyl acrylate and acrylated epoxidized soybean oil. Iš *Express polymer letters* . 2023. Vol. 17, no. 1, p. 54–68. ISSN 1788-618X.
35. PubChem Compound Summary for CID 1183, Vanillin [interaktyvus]. 2023. [žiūrėta 2023-03-13]. Prieiga per internetą: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vanillin>.
36. NAVARUCKIENĖ, Auksė; Greta MOTIEKAITYTĖ; Jolita OSTRAUSKAITĖ. Vanillin acrylate-based photocross-linked polymers: synthesis and investigation of properties [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2023-03-20] Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/CGPM2020-07205>
37. NAVARUCKIENĖ, Auksė; Edvinas SKLIUTAS; Sigita KAŠĖTAITĖ; Sima REKŠTYTĖ; Vita RAUDONIENĖ; Danguolė BRIDŽIUVIENĖ; Mangirdas MALINAUSKAS; Jolita OSTRAUSKAITĖ. Vanillin acrylate-based resins for optical 3D printing. Iš *Polymers* . 2020. Vol. 12, no. 2:397, p. 1–14. ISSN 2073-4360.
38. GUO, Zijian; Bangjie LIU; Li ZHOU; Lingna WANG; Kashif MAJEED; Baoliang ZHANG; Fengtao ZHOU; Qiuyu ZHANG. Preparation of environmentally friendly bio-based vitrimers from vanillin derivatives by introducing two types of dynamic covalent C N and S–S bonds. Iš *Polymer (Guilford)* . 2020. Vol. 197, p. 122–483. ISSN 0032-3861.
39. YANG, Weijun; Hui DING; Debora PUGLIA; J.M. KENNY; Tianxi LIU; Jiaqi GUO; Qingwen WANG; Rongxian OU; Pengwu XU; Piming MA; P.J. LEMSTRA. Bio-renewable polymers based on lignin-derived phenol monomers: Synthesis, applications, and perspectives. Iš *SusMat*. 2022. Vol. 2, no. 5, p. 535–568. ISSN 2692-4552.
40. HARWOOD, L.M.; C.J. MOODY. *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*. 1989.

41. LEBEDEVAITĖ, Miglė; Jolita OSTRAUSKAITĖ. Influence of photoinitiator and temperature on photocross-linking kinetics of acrylated epoxidized soybean oil and properties of the resulting polymers. Iš *Industrial crops and products* . 2021. Vol. 161, p. 113210. ISSN 0926-6690.
42. NAVARUCKIENĖ, Auksė; Danguolė BRIDŽIUVIENĖ; Vita RAUDONIENĖ; Egidija RAINOSALO; Jolita OSTRAUSKAITĖ. Influence of vanillin acrylate-based resin composition on resin photocuring kinetics and antimicrobial properties of the resulting polymers. Iš *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 3:653, p. 1–20. ISSN 1996-1944.
43. ZHOU, Jiawei; Shaoting LIN; Hongxia ZENG; Ji LIU; Buxuan LI; Yanfei XU; Xuanhe ZHAO; Gang CHEN. Dynamic intermolecular interactions through hydrogen bonding of water promote heat conduction in hydrogels. Iš *Materials horizons*. 2020. Vol. 7, no. 11, p. 2936–2943. ISSN 2051-6347.
44. ZHENG, Wenxiu; Chengzhen SUN; Bofeng BAI. Molecular Dynamics Study on the Effect of Surface Hydroxyl Groups on Three-Phase Wettability in Oil-Water-Graphite Systems. Iš *Polymers (Basel)*. 2017. Vol. 9, no. 8, p. 370. ISSN 2073-4360.
45. Plastics: Material-Specific Data. Iš *United States Environmental Protection Agency* [interaktyvus]. 2023. [žiūrėta 2023-04-30]. Prieiga per internetą: <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/plastics-material-specific-data>.
46. „Profesinės rizikos bendrieji vertinimo nuostatai“. Valstybės žinios, 2012, Nr. 126-6350 [interaktyvus]. Lietuva, 2012. [žiūrėta 2023-05-13] Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.435935/asr>.
47. „Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro įsakymas "Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo" suvestinę redakciją. Valstybinės žinios, 2007-11-26, Nr. A1-331“. „Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro įsakymas "Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo" suvestinę redakciją. Valstybinės žinios, 2007-11-26, Nr. A1-331“.
48. „Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas“. Valstybės Žinios [interaktyvus]. Lietuva, 2003. [žiūrėta 2023-05-13] Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253/asr>.
49. „Įsakymas dėl darbuotojų apsaugos nuo cheminių veiksnių darbe nuostatų bei darbuotojų apsaugos nuo kancerogenų ir mutagenų poveikio darbe nuostatų patvirtinimo,“ Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministras ir sveikatos apsaugos ministras, Nr. 97/406, p. Nr. 97/406, 2001-07-24.

Priedai

1 priedas. Rezultatų sklaida.

Straipsnis *Web of Science* duomenų bazėje:

GRAUŽELIENĖ, Sigita, Marius Kastanauskas, Vaidas Talačka, Jolita Ostrauskaitė. Photocurable Glycerol- and Vanillin-Based Resins for the Synthesis of Vitrimers, ACS Applied Polymer Materials, 2022. Vol. 4, p. 6103-6110. DOI: 10.1021/acsapm.2c00914.

Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijoje:

GRAUŽELIENĖ, Sigita, Marius Kastanauskas, Jolita Ostrauskaitė. Synthesis and Investigation of Vitrimers from Renewable Resources. Open Readings 2023: 66th international conference for students of physics and natural sciences. April 18-21, Vilnius.