



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Greta Miežinytė

**TINKLINIAI AKRILINTO SOJŲ ALIEJAUS IR AROMATINIŲ
DITIOLIŲ POLIMERAI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Jolita Ostrauskaitė

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**TINKLINIAI AKRILINTO SOJŲ ALIEJAUS IR AROMATINIŲ
DITIOLIŲ POLIMERAI**

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

(parašas) Doc. dr. Jolita Ostrauskaitė
(data)

Recenzentas

(parašas) Prof. dr. Gintaras Buika
(data)

Projektą atliko

(parašas) Greta Miežinytė
(data)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminių technologijų fakulteto dekanas
Prof. E. Valatka
Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1
2017 m. gegužės mėn. 2 d.

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėjas
prof. dr. J.V. Gražulevičius
2017 m. gegužės mėn. 2 d.

Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio

MAGISTRO (arba BAKALAURO) BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Išduota studentui Greta Miežinytei

1. Projekto tema: Tinkliniai akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių plimerai
2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas – susintetinti tinklinius akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerus, ištirti fotopolimerizacijos kinetiką ir gautų polimerų savybes, siekiant juos panaudoti optiniam 3D spausdinimui.

Darbo uždaviniai: atlikti literatūros analizę apie augalinius aliejus, tiol-eno polimerizaciją ir optinį 3D spausdinimą, parinkti akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių optimalias fotopolimerizacijos kompozicijas, ištirti akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių fotopolimerizacijos kinetiką, ištirti gautų polimerų termines, mechanines savybes, brinkumą ir bioskaidumą.

3. Projekto sudėtinės dalys:

įžanga, literatūros apžvalga; medžiagos ir metodai bei tyrimų rezultatai ir jų aptarimas; rekomendacijos, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados, literatūros sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2017 m. vasario mėn. 1 d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2017 m. gegužės mėn. 26 d.

Vadovas: doc. Jolita Ostrauskaitė

2017-02-01
(parašas, data)

Užduotį gavau: Greta Miežinytė

2017-02-01
(parašas, data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Greta Miežinytė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija, 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Tinkliniai akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerai“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 ____ m. _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Gretos Miežinytės**, baigiamasis projektas tema „Tinkliniai akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Santrumpos

Δa	- atsitiktinė paklaida
α	- brinkumo laipsnis
ASA	- akrilintas sojų aliejus
1,3BDT	- 1,3–benzenditiolis
1,4BDT	- 1,4–benzenditiolis
1B2MZ	- 1–benzil–2–metilimidazolas
DMPA	- 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenonas
DOE	- difrakcinis optinis elementas
DSK	- diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
ESA	- epoksidintas sojų aliejus
EŠM	- erdvinis šviesos modulatorius
FI	- fotoiniciatorius
HMP	- 2–hidroksi–2–metilpropiofenonas
I	- vidutinis intensyvumo išsibarstymas skilimo metu
I_0	- pradinis intensyvumo išsibarstymas
IR	- infraraudonoji spektroskopija
m	- netirpios frakcijos kiekis
POSS-SH	- merkaptopropilgrupes turintis silicio seskvioksano oligomeras
s	- vidutinis kvadratinis nuokrypis
SA	- sojų aliejus
TGA	- termogravimetrinė analizė
THF	- tetrahidrofuranas
TLR	- tiesioginis femtosekundinis lazerinis rašymas
VASA	- sojų aliejus su vinil- ir akrilgrupėmis

Turinys

Santrumpos.....	5
SANTRAUKA	7
Ižanga	9
1. Literatūros apžvalga.....	10
1.1. Augalinių aliejų cheminis modifikavimas.....	10
1.2. Modifikuoti sojų aliejaus junginiai.....	12
1.3. Tiol-eno polimerizacija.....	15
1.3.1 Paviršiaus modifikavimas tiol-eno reakcijomis	18
1.3.2 Monomerų sintezė tiol-eno reakcijomis.....	19
1.4. Optinis 3D spausdinimas.....	21
1.5. Apibendrinimas	23
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	24
2.1. Medžiagos.....	24
2.2. Metodai.....	25
2.3. Paklaidų nustatymas	30
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	31
3.1 Polimerų sintezė	31
3.2. Polimerų fotopolimerizacijos kinetika	36
3.3 Terminės savybės	40
3.4. Polimerų bandinių brinkumas	45
3.5. Polimerų bandinių kietumas spaudžiant.....	47
3.6. Polimerų bioskaidumas	48
4. Rekomendacijos	52
5. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	53
5.1 Profesinės rizikos veiksniai.....	53
5.2 Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės.....	53
5.3 Priešgaisrinės priemonės	54
5.4 Pirmosios pagalbos priemonės	54
5.5 Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai.....	55
Išvados.....	57
Literatūros sąrašas	58

Miežinytė, Greta. Tinkliniai akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerai. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Jolita Ostrauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslų kryptis ir sritis: technologijos mokslai T000, chemijos inžinerija 05T.

Reikšminiai žodžiai: *akrilintas sojų aliejus, fotopolimerizacija, bioskaidumas.*

Kaunas, 2017. 63 p.

SANTRAUKA

Tinklinės struktūros polimerai buvo gauti tiol-eno “klik” fotopolimerizacijos būdu, akrilinto sojų aliejaus molekulės susiuvant skirtingos struktūros ditioliais: 1,3-benzenditioliu ir 1,4-benzenditioliu. Reakcijos kinetika buvo ištirta, naudojant skirtingus pradinių medžiagų funkcinių grupių santykius ir naudojant du fotoiniciatorius: 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenoną bei 2-hidroksi-2-metilpropiofenoną, skirtingais kiekiais.

Nustatyta, kad polimerizacijos greitis ir gautų polimerų savybės priklauso nuo akrilgrupių ir tiogrupių santykio, ditiolio struktūros, fotoiniciatoriaus ir jo kiekio kompozicijoje. Greičiau fotopolimerizacija vyksta ir kietesni bandiniai gaunami, kai akrilgrupių ir tiogrupių santykis yra 1:1 ir naudojamas 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono fotoiniciatorius.

Polimerų netirpios frakcijos kiekis, nustatytas po ekstrakcijos chloroformu Soksleto aparate, (59–94) %. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad gauti tinkliniai polimerai yra termiškai stabilūs, jų destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra (317–350) °C. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad polimerai yra amorfinės medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūra yra (-17 – 1) °C. Nustatyta, kad geresnėmis terminėmis ir mechaninėmis savybėmis pasižymėjo akrilinto sojų aliejaus tinkliniai polimerai, kurių sintezei buvo naudotas 1,3-benzenditiolis ir 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonas. Maksimalus tinklinių polimerų brinkumo laipsnis chloroforme – 70 %, o toluene – 40 %. Nustatyta, kad didėjant fotoiniciatoriaus kiekiui kompozicijose, gautų polimerų brinkumo laipsnis brinkikliuose mažėja. Gauti tinklinių polimerų bandiniai pasižymi mažu bioskaidumu, nes, užkasus dirvožemyje, per 3 mėn. suiro nuo 1 % iki 15 % jų masės.

Miežinytė, Greta. *Cross-linked Polymers Of Acrylated Soybean Oil And Aromatic Dithiols: Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor assoc. prof. Jolita Ostrauskaitė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Technology Sciences T000, Chemical Engineering 05T

Key words: *acrylated soybean oil, photopolymerization, biodegradation.*

Kaunas, 2017. 63 p.

SUMMARY

Miežinytė G. Master's thesis „Cross-linked Polymers Of Acrylated Soybean Oil And Aromatic Dithiols“.

Cross-linked polymers were obtained by thiol-ene photo-click polymerization of acrylated soybean oil with structurally different dithiols, 1,3-benzene dithiol and 1,4-benzene dithiol. Reaction kinetics were investigated using different ratio of functional groups and two different photoinitiators, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone and 2-hydroxy-2-methyl-phenyl-propanone in different quantities.

It was determined that the rate of photopolymerization and properties of obtained polymers depend on the ratio of acryl and thio groups, structure of dithiol, photoinitiator, and its quantity in the composition. Photopolymerization is faster and the more rigid polymers are obtained when ratio of acryl and thio groups is 1:1 and when 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone is used as photoinitiator.

The insoluble fraction of polymers was (59–94) % after Soxhlet extraction with chloroform. It was found that synthesized polymers are amorphous materials with the glass transition temperature in the range of (-17 – 1) °C. Their decomposition temperature at the weight loss of 10 % is in the range of (317 – 347) °C. The better thermal and mechanical properties were shown by polymers cross-linked with 1,3-benzene dithiol and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone used as photoinitiator. The highest swelling value reached 70 % in chloroform and 45 % in toluene. The swelling values decreased with the increase of amount of photoinitiator. Photocross-linked polymers showed low biodegradability after 3 months of composting in the soil: weight loss was from 1 to 15 %.

Ižanga

Atsinaujinančių išteklių naudojimas aplinkai nekenksmingų polimerinių medžiagų sintezei yra vienas iš veiksmingiausių būdų norint išspręsti naftos išteklių išekvojimo ir aplinkos taršos problemas. Gamtoje randama gausa galimybių kurti naujus monomerus ir struktūrinius bei funkcinius polimerus iš įvairių žaliavų: angliavandenių, riebalų, aliejų, terpenų ir kitų gamtinių junginių. Iš visų atsinaujinančių žaliavų augaliniai aliejai yra viena iš labiausiai prieinamų žaliavų polimerų sintezei. Jie pasižymi funkcionalumu, konkurencingomis kainomis bei tam tikromis trinties savybėmis, pvz.: geru tepumu, nedideliu lakumu, dideliu klampumo indeksu ir kt.

Pastaruoju metu buvo atliekama daug tyrimų, konvertuojant augalinius aliejus ir riebalų rūgštis į aplinkai draugiškas polimerines medžiagas. Tačiau augaliniuose aliejuose esantys dvigubieji ryšiai nėra labai aktyvūs, todėl jie dažnai chemiškai modifikuojami [1]. Vienas iš efektyviausių sprendimo būdų – akrilintų augalinių aliejų naudojimas [2–4].

Žalioji chemija, kaip mokslo sritis, ieško alternatyvių, aplinkai saugių reakcijos terpių bei taip pat siekia padidinti reakcijų greičius ir išeigas. Tiol-eno „klik“ chemijos reakcijos yra įvardijamos kaip žaliosios metodikos [5]. Reakcijos gali būti inicijuotos karščiu arba UV šviesa. Be to naudojant šviesą galima lengviau kontroliuoti reakcijos trukmę.

Darbo tikslas – susintetinti tinklinius akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerus, ištirti fotopolimerizacijos kinetiką ir gautų polimerų savybes, siekiant juos panaudoti optiniam 3D spausdinimui.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

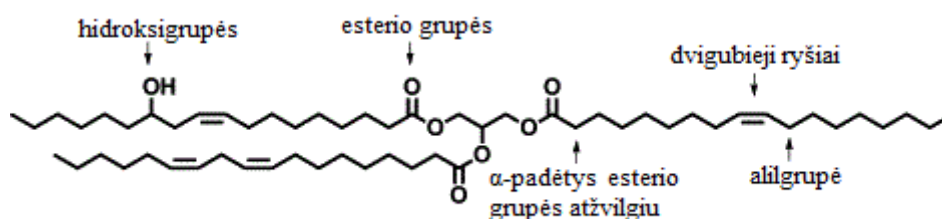
- Atlikti literatūros analizę apie augalinius aliejus, tiol-eno polimerizaciją ir optinį 3D spausdinimą.
- Parinkti akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių optimalias fotopolimerizacijos kompozicijas.
- Ištirti akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių fotopolimerizacijos kinetiką.
- Ištirti gautų polimerų termines, mechanines savybes, brinkumą ir bioskaidumą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Augalinių aliejų cheminis modifikavimas

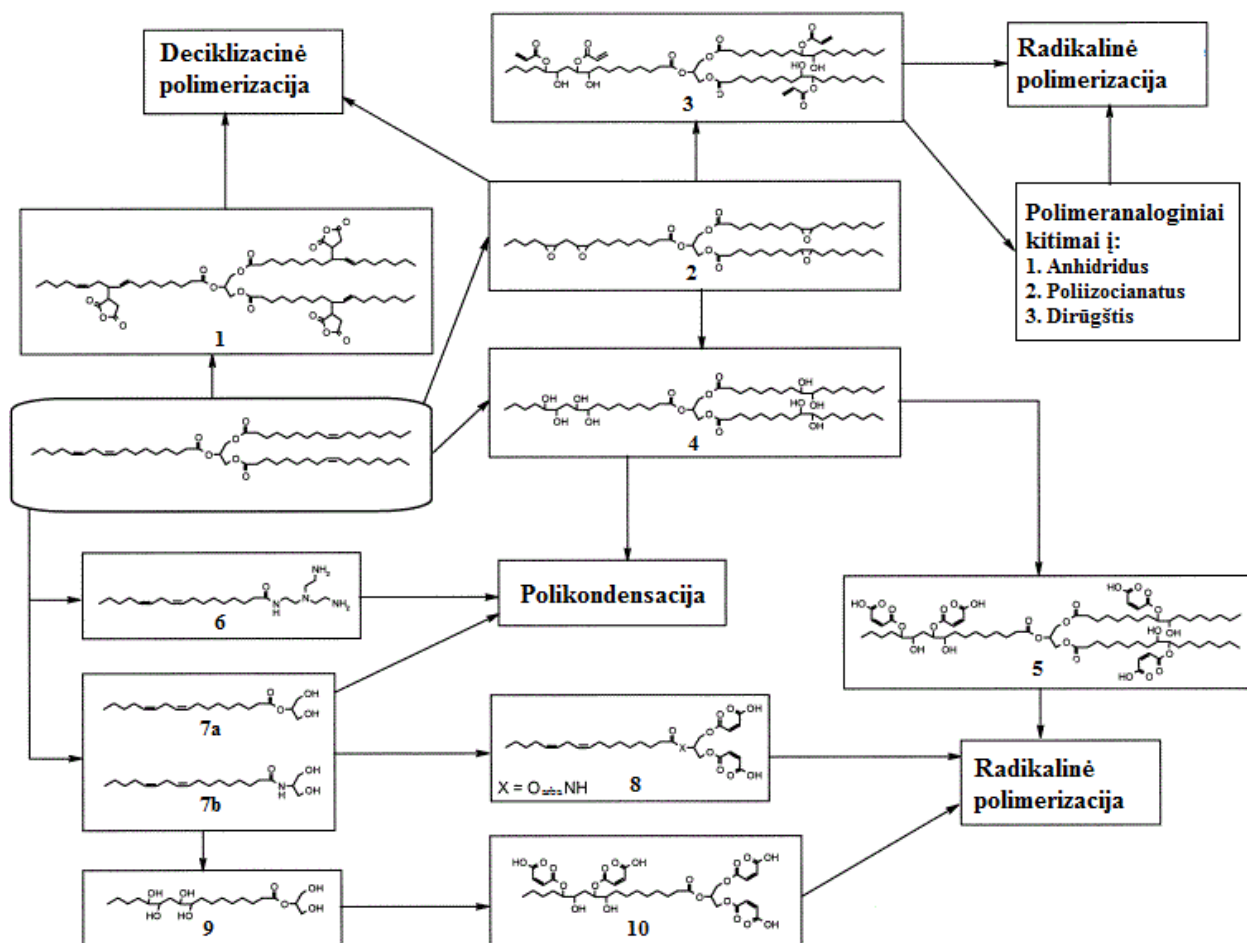
Spartus iškastinio kuro bei naftos išteklių sekimas skatina mokslininkus kurti cheminius produktus iš atsinaujinančių žaliavų. Iš visų atsinaujinančių išteklių, augaliniai aliejai yra laikomi vieni iš svarbiausių dėl paplitimo pasaulyje, cheminio modifikavimo galimybių, universalumo, mažos kainos. Paminėtina tai, kad jie pasižymi biologiniu skaidumu bei mažu toksiškumu [6].

Pagrindiniai augalinių aliejų komponentai yra sočiosios ir nesočiosios riebalų rūgštys, todėl jie gali būti naudojami kaip pradinės medžiagos polimerų sintezei. Trigliceridai (žr. 1.1.1 pav.) turi keletą reaktyviųjų vietų, dėl kurių gali būti chemiškai modifikuojami. Iki šiol labiausiai ištirtas yra dvigubųjų ryšių reaktyvumas [7].



1.1.1 Pav. Trigliceridų struktūros reaktyviosios vietos

Pastaruoju metu buvo atlikta daug bandymų, sintetinant polimerus iš augalinių aliejų. 1.1.2 paveiksle pavaizduota keletas augalinio aliejaus cheminio modifikavimo būdų, kurie naudojami gauti polimerus. Šių cheminių reakcijų metu siekiama gauti didesnę polimerų molekulinę masę ir/arba didesnę skersinių ryšių kiekį [8].



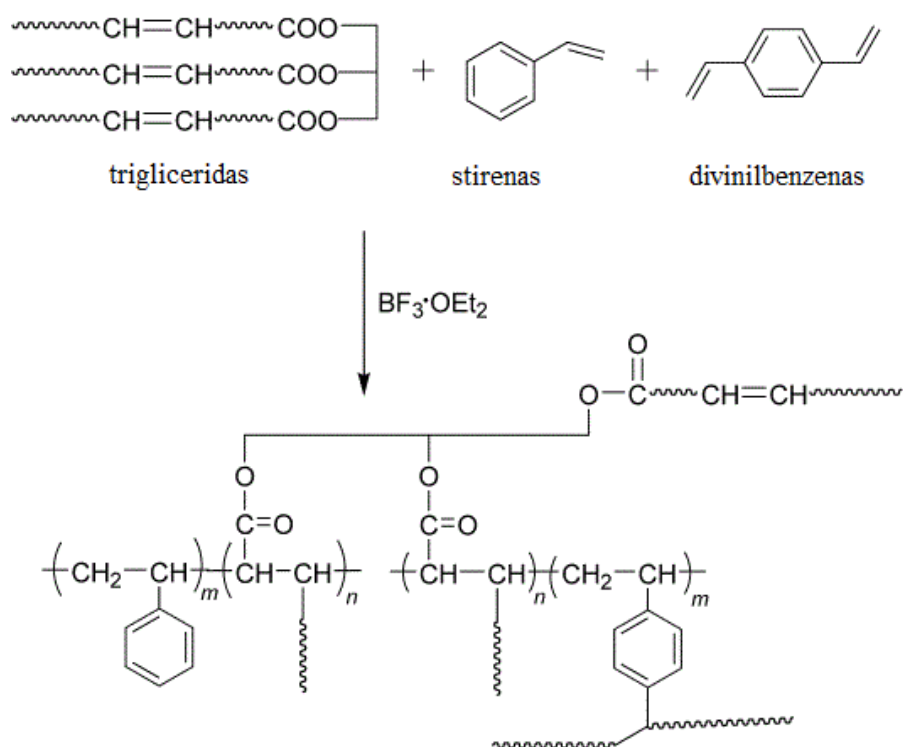
1.1.2 Pav. Cheminio modifikavimo būdu iš trigliceridų gauti junginiai

1, 2, 3, 4, ir 5 struktūros (žr. 1.1.2 pav.) iliustruoja kaip trigliceridų dvigubieji ryšiai buvo panaudoti siekiant prijungti maleatus (1) [9], epoksigrupes (2) [10–12], hidroksigrupes (4) ir kitas funkcines grupes [13,14]. Tokie pakeitimai leidžia trigliceridams dalyvauti deciklizacinėje polimerizacijoje ir polikondensacijoje. Vykstant reakcijai tarp trigliceridų, turinčių epoksigrupes (2) ir akrilo rūgšties, prie trigliceridų yra prijungiamos akrilgrupės (3). Tuo metu turintiems hidroksigrupes trigliceridams (4) reaguojant su maleino rūgštimi, prie trigliceridų prisijungia maleato esterio ir esterio grupės (5). Šie monomerai gali būti sumaišyti su reaktyviuoju tirpikliu ir kietinami radikalinės polimerizacijos būdu.

Kitas monomerų sintezės iš trigliceridų metodas – trigliceridų konvertavimas į monogliceridus glicerolizės (7a) arba amidinimo reakcijų būdu (6, 7b) (žr. 1.1.2 pav.) [15–19]. Monogliceriduose esantys dvigubieji ryšiai dalyvauja reakcijose, kurių metu susidaro dangos, kurios paprastai vadinamos alkidinėmis dervomis, be to, monogliceridai pasižymi maža kaina bei universalumu [16]. Jų struktūroje yra hidroksigrupės, kurios gali dalyvauti polikondensacijos reakcijose su komonomerais, pvz.: dirūgštys, epoksidai ar anhidridai. Maleato esterio grupės gali būti prijungtos prie monogliceridų (8), dėl kurių jie gali dalyvauti radikalinėje polimerizacijoje.

Trečiasis metodas – trigliceridai dalyvauja glicerolizės reakcijose, po kurių vyksta hidroksigrupių prijungimas (9) (žr. 1.1.2 pav.). Susidaręs monomeras gali reaguoti su maleino rūgšties anhidridu, suformuodamas tokį monomerą, kuris galėtų polimerizuotis radikalinės polimerizacijos būdu (10) (žr. 1.1.2 pav.).

Augalinių aliejų tiesioginė polimerizacija paprastai laikoma sudėtinga dėl funkcinių grupių trūkumo. Be to, trigliceridų alifatinės grandinės bei mažas skersinių ryšių kiekis nesuteikia jiems standumo ir stiprumo savybių. Šie trūkumai gali būti pašalinti, auginių aliejų katijoniškai kopolimerizuojant su vinilgrupes turinčiais monomerais, pvz.: stirenas ir divinilbenzenas (žr. 1.1.3 pav.) [20].

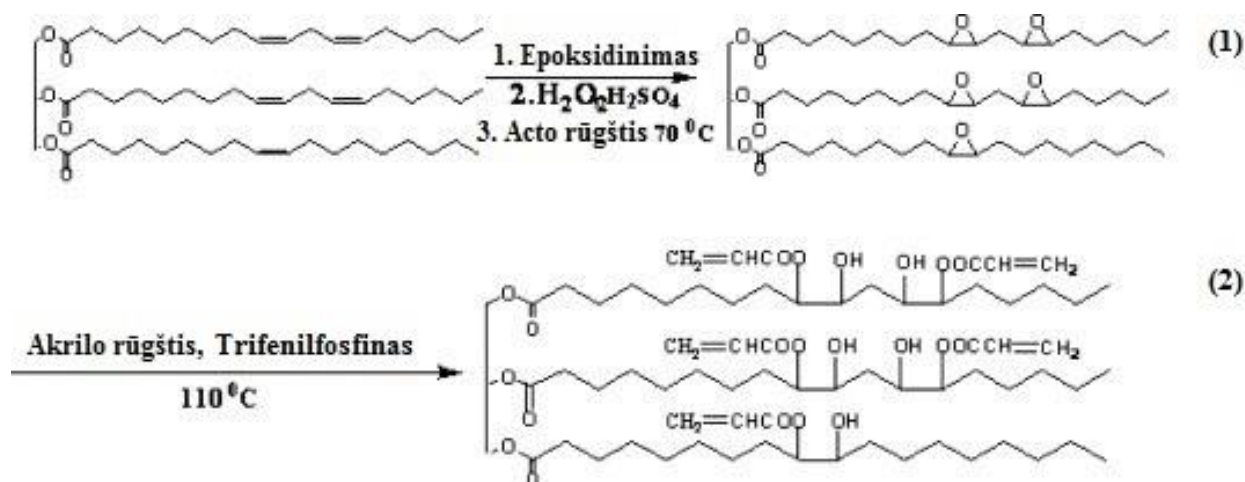


1.1.3 Pav. Auginio aliejaus katijoninė kopolimerizacija su stirenu ir divinilbenzenu

1.2. Modifikuoti sojų aliejaus junginiai

Sojų aliejus (SA) yra vienas iš plačiausiai naudojamų auginių aliejų konstrukcinėse ir pramoninio taikymo dangose ir laikomas gausiausia bei pigiausia žaliava. Jis turi tris nesočiausias riebalų rūgštis: oleino (23 %), linolo (54 %) ir linoleno (8 %). Tam, kad SA būtų galima panaudoti pramonės produktų gamyboje, jis turi būti chemiškai modifikuotas, įjungiant daugiau reaktyvių funkcinių grupių [1]. Dvigubieji ryšiai gali būti panaudoti daugelyje reakcijų, tokių kaip prijungimo reakcijos [21], oksidacijos reakcijos [22] ir polimerizacijos reakcijos [23].

Akrilintas sojų aliejus (ASA) yra daugiafunkcis, komercinis aliejus iš modifikuoto SA. ASA gaunamas iš SA, pradžioje vykdant SA epoksidinimą, vėliau – epoksigrupių deciklizaciją ir prijungiant akrilo rūgštį (žr. 1.2.1 pav.) [24].

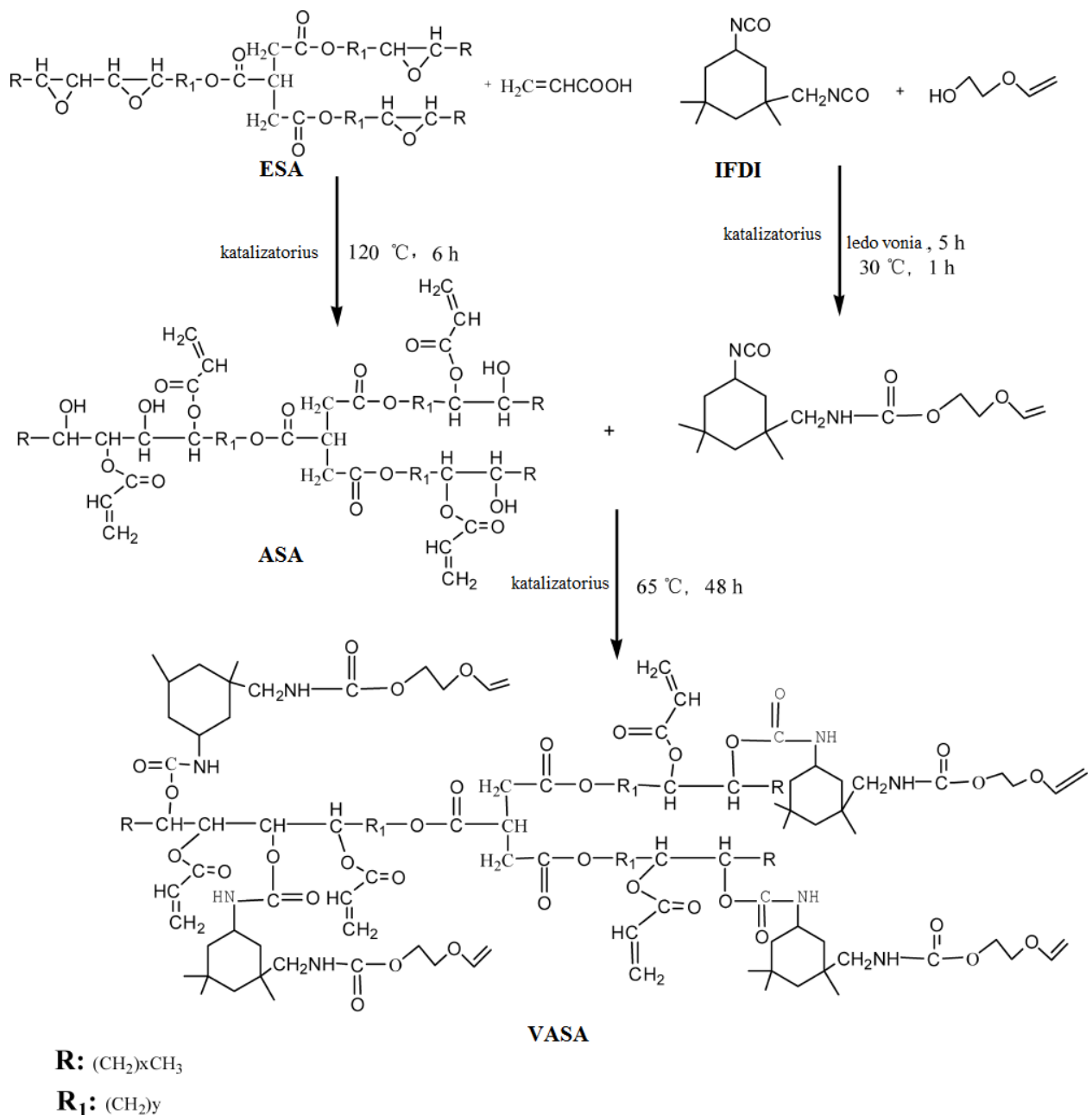


1.2.1 Pav. Akrilinto sojų aliejaus sintezės schema

Nors iš epoksidinto sojų aliejaus (ESA) ir ASA gaunami polimerai yra aplinkai draugiškos medžiagos, tačiau epoksidinimo procesai turėtų būti pagerinti naudojant daugiau žaliosios chemijos metodų. Taip yra dėl to, kad pramonėje ESA gaminamas *in situ* epoksidinimo būdu, katalizatoriumi naudojant stiprias rūgštis: H_2SO_4 ir H_3PO_4 . Šio metodo trūkumai: gautas produktas turi būti neutralizuojamas ir išgryninamas, o dėl rūgščių tirpalų naudojimo vyksta įrangos korozija. Be to, šios rūgštys gali inicijuoti oksirano deciklizacines reakcijas su vandeniu bei paskatinti hidroksigrupių susidarymą riebalų rūgščių grandinėse ir šalutiniuose produktuose. Siekiant pašalinti šias problemas, epoksidinimo procesuose pradėta naudoti fermentus [25].

Taip pat buvo nustatyta, jog ASA pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis nei ESA [2,3].

Baipai *et al.* susintetino ASA ir panaudojo jį tinklinės struktūros dangų gamybai fotopolimerizacijos būdu. Buvo nustatyta, kad ASA pasižymi puikomis pigmentinio vilgumo savybėmis, lankstumu bei cheminiu atsparumu [4]. Zhang'as *et al.* taip pat susintetino ASA, kuriam reaguojant su izoforono diizocianato (IFDI) ir etilenglikolio monovinileterio reakcijos produktu, buvo gautas sojų aliejus su vinil- ir akrilgrupėmis (VASA) (žr. 1.2.2 pav.). ASA ir VASA reaguojant su merkaptopropilgrupės turinčiu silicio seskvioksano oligomeru (POSS-SH) buvo gautos tinklinės struktūros tioakrilato ir tiolenakrilato hibridinės dangos. Vykdant šių dangų fotopolimerizaciją nustatyta, kad pridėjus POSS-SH, padidėjo dvigubųjų ryšių konversija, dangos tapo kietesnės, atsparesnės tempimui bei vandeniui [26].



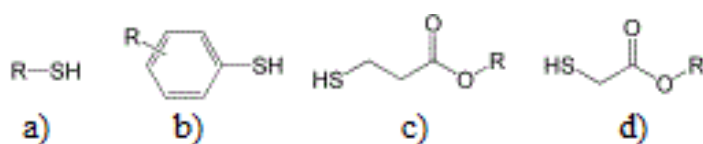
1.2.2 Pav. VASA sintezės schema

Daugelyje straipsnių kaip svarbi pradinė medžiaga dangoms, klijams, plastifikatoriams ir tepalams, buvo įvardinta ESA [27–30]. Taip pat dėl mažo dirginimo ir klampumo savybių jis yra plačiai naudojamas maisto pakuotėse, farmacijos produktuose ir kt. [31,32].

1.3. Tiol-eno polimerizacija

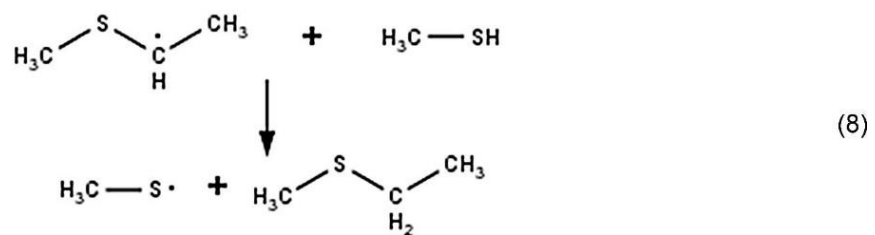
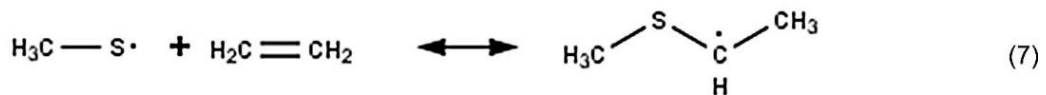
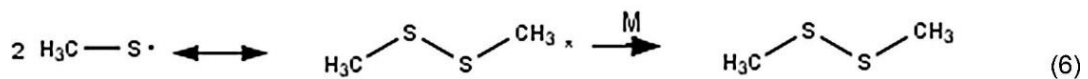
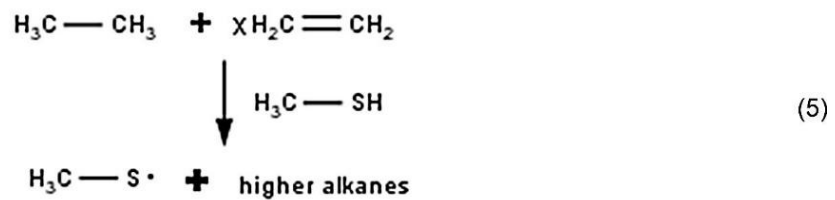
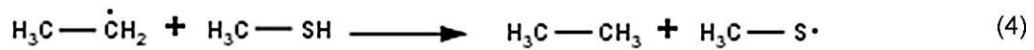
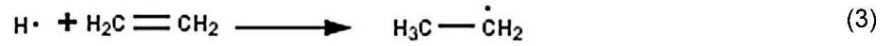
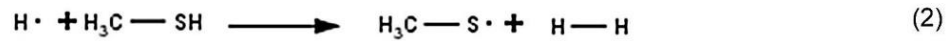
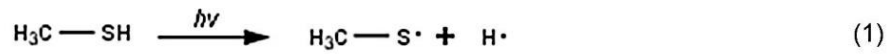
Chemijos pramonės indėlis į tvarų vystymąsi apima ne tik atsinaujinančių žaliavų naudojimą, bet ir aplinką tausojančių bei didelio efektyvumo procesų taikymą. „Klik“ chemijos reakcijos įvardijamos kaip žalieji metodai ir jos atvėrė naujas galimybes polimerinių medžiagų sintezei bei modifikavimui [5]. Viena iš „klik“ chemijos reakcijų yra tiol-eno reakcija.

Literatūros šaltiniuose įvardijami keturi pagrindiniai tiolių tipai – alkiltiolių, tiofenolių, tiopropionatų ir tioglikolatų (žr. 1.3.1 pav.).



1.3.1 Pav. Tiolių tipai: a) alkiltiolių, b) tiofenolių, c) tiopropionatų ir d) tioglikolatų

1938 m. pirmą kartą atliktas tiolių fotocheminio skilimo tyrimas [33]. 1.3.2 paveiksle pavaizduoti Knight'o *et al.* išnagrinėti tioradikalų reakcijų mechanizmai [34].



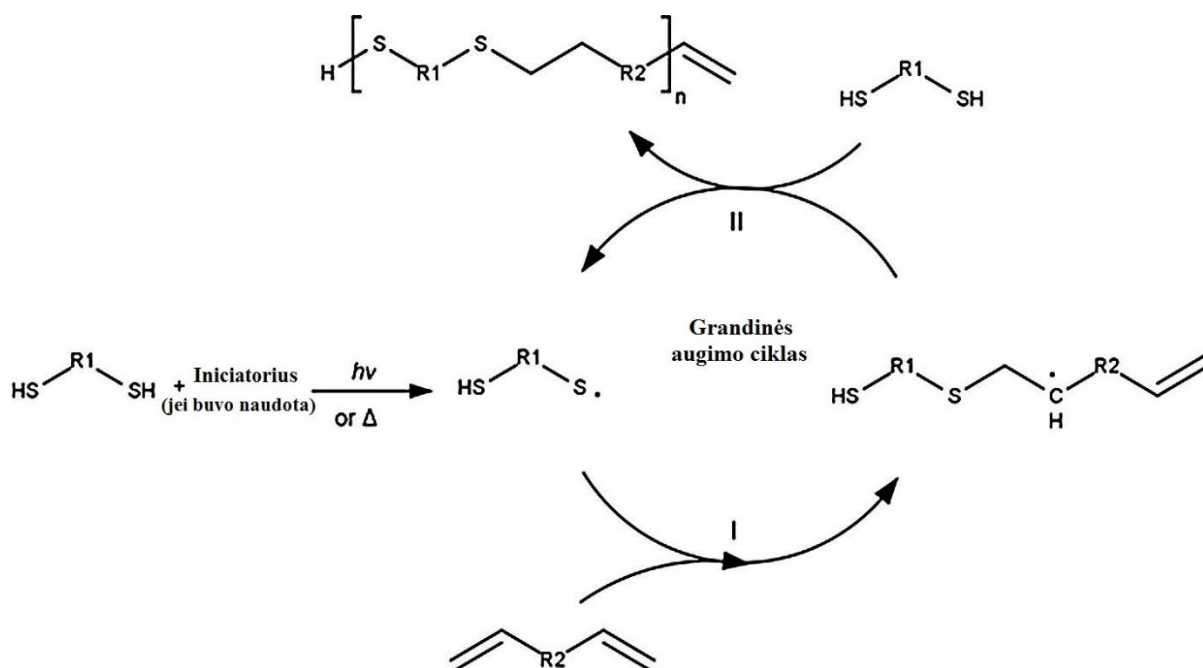
1.3.2 Pav. Tioradikalų reakcijų mechanizmai

1.3.2 paveiksle pavaizduotas mechanizmas parodo tiolių prijungimo reakcijas, kurios buvo išaiškintos, analizuojant reakcijų metu susidariusius produktus, šiuo atveju: vandenilį (2), etaną (4) ir metiletilsulfidą (8).

Polimerizacija vyksta radikalinės polimerizacijos būdu ir turi inicijavimo, grandinės augimo, nutraukimo bei grandinės perdavimo etapus. Pagrindiniame grandinės perdavimo etape

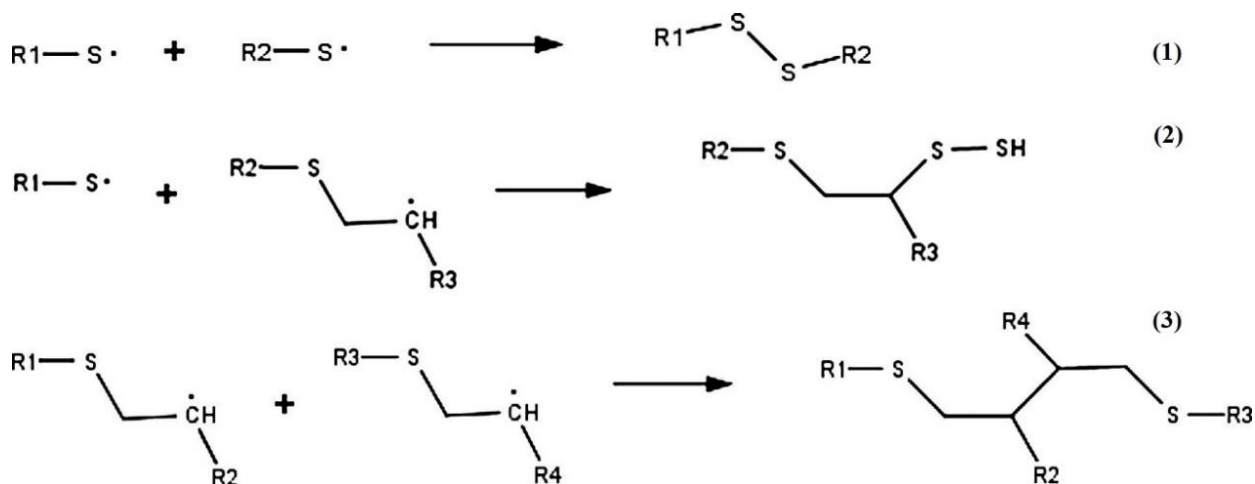
vyksta orientuoto anglies radikalo elektrono perdavimas tiogrupei. Norint išvengti šalutinių reakcijų, per kurias susidaro disulfidai (žr. 1.3.2 pav. (6)), dažniausiai naudojamas medžiagų santykis yra 1:1.

1.3.3 paveiksle pavaizduota supaprastinta polimerizacijos schema. Pirmiausiai, vykstant vandenilio abstrakcijai, tiolis yra išskaidomas į tioradikalus. Abstrakcija gali įvykti foto- ar terminio iniciavimo būdu su arba be iniciatoriaus. Po to tioradikalai atakuoja dvigubuosius ryšius ir prisijungia prie alkenų. Galiausiai įvyksta grandinės perdavimas ir iš orientuoto anglies radikalo nesuporuoti elektronai pereina prie jau kitos tiogrupės, o tioradikalas yra toliau generuojamas, vykstant pakartotiniam procesui [35].



1.3.3 Pav. I – tioradikalo prijungimas per dvigubąjį ryšį. II – orientuoto anglies radikalo elektrono perdavimas tiogrupei

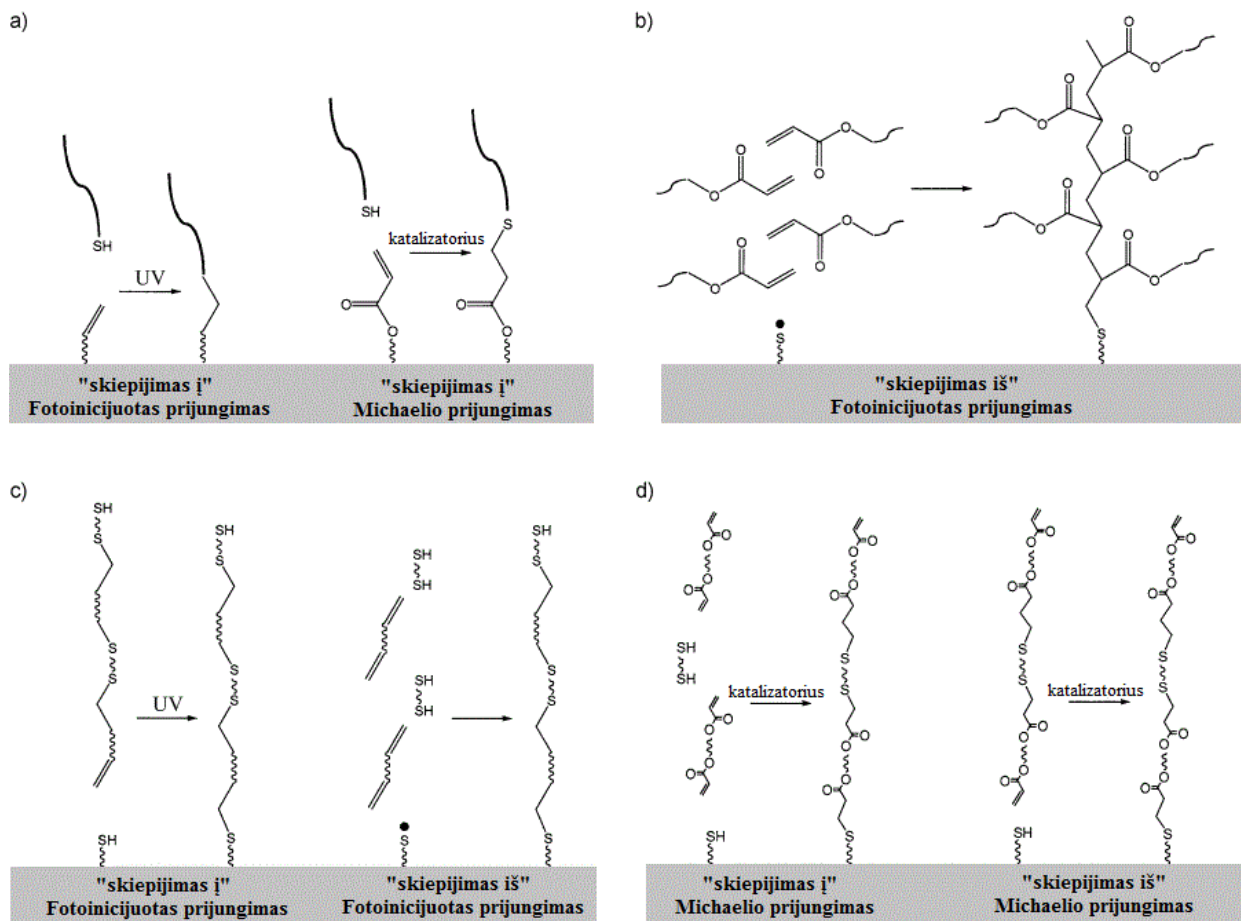
Grandinės nutraukimo etapas įvyksta labiau radikalinio susijungimo nei disproporcionavimo būdu. Radikalinio susijungimo metu dviejų monomerų radikalai susijungia, o disproporcionavimo metu įvyksta vandenilio atomo atitraukimas iš vienos grandinės galo ir prijungimas prie kitos grandinės galo. 1.3.4 paveiksle pavaizduotas polimerizacijos nutraukimo mechanizmas, kai (1) įvyksta tiolio-tiolio susijungimas, susidarant disulfidui, (2) – tiolio-orientuoto anglies radikalo susijungimas ir (3) – orientuotų anglies radikalų susijungimas.



1.3.4 Pav. Polimerizacijos nutraukimo mechanizmas

1.3.1 Paviršiaus modifikavimas tiol-eno reakcijomis

Tiol-eno reakcijos tapo populiariomis paviršiaus modifikavimo reakcijomis, kuomet atsirado galimybė modifikuoti paviršių šviesos poveikiu ir naudojant šablonus. 1.3.1.1 paveiksle pavaizduoti bendrieji metodai, kurie apima 1) „skiepijimo į“ metodą, kuriame naudojama Michaelio prijungimo arba fotoinicijuota jungimosi reakcija (žr. 1.3.1.1 pav. (a)) [36], 2) „skiepijimo iš“ metodą, kuriame naudojami tiolio substratai su juose esančiais iniciatoriais (žr. 1.3.1.1 pav. (b)) [37–39], ir 3) „skiepijimo į“ ir „skiepijimo iš“ metodų derinį, kuriame fotoinicijuotų laisvųjų radikalų polimerizacijos yra atliekamos kartu su prijungimu prie paviršiaus (žr. 1.3.1.1 pav. (c,d)) [40–42].

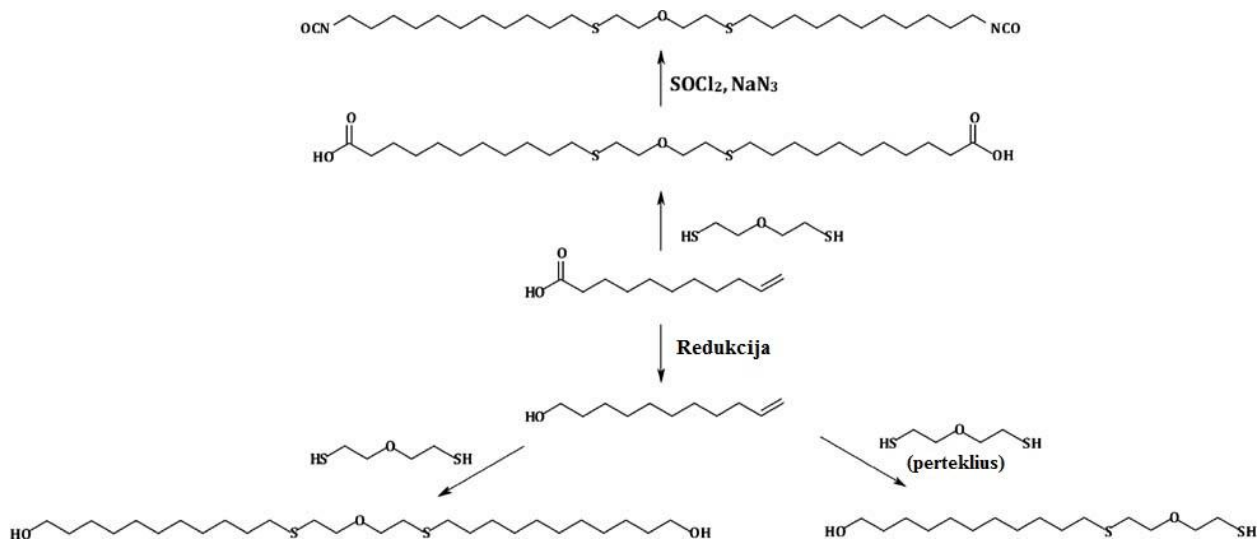


1.3.1.1 Pav. Paviršiaus modifikavimo metodai naudojant „klik“ chemijos reakcijas

1.3.1.1 paveiksle fotoinicijuoto „skiepijimo iš“ metode (b) naudojant paviršiuje esančius sužadintus tiolaradikalus, inicijuojama akrilato polimerizacija. (c) ir (d) pavaizduotose atvejuose, vykstant pradinei reakcijai, paviršiuje esančios grupės reaguoja su monomerais, o vykstant tolesniems reakcijų etapams – su oligomerais ir polimerais.

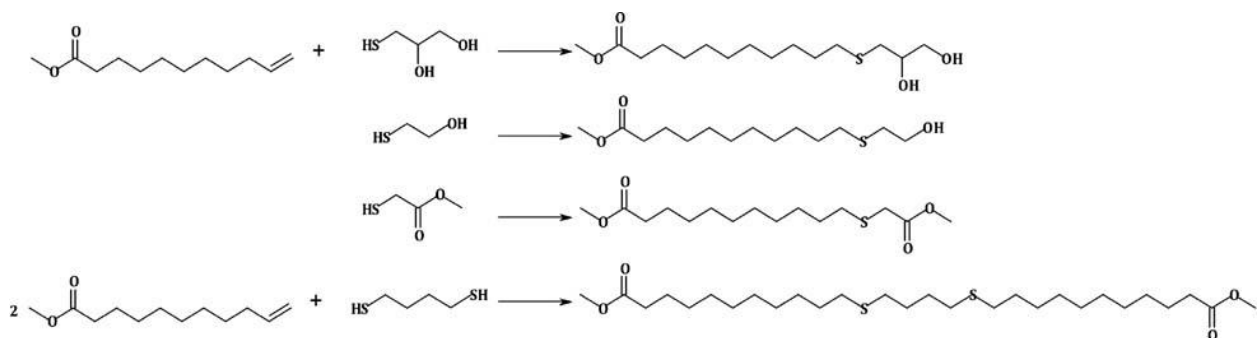
1.3.2 Monomerų sintezė tiol-eno reakcijomis

Tiol-eno reakcija naudojama ir polimerų sintezei. Boutevin'as *et al.* tiol-eno reakcijas taikė oligomerų, forpolimerų ir makromonomerų sintezėms atlikti (žr. 1.3.2.1 pav.) [43].



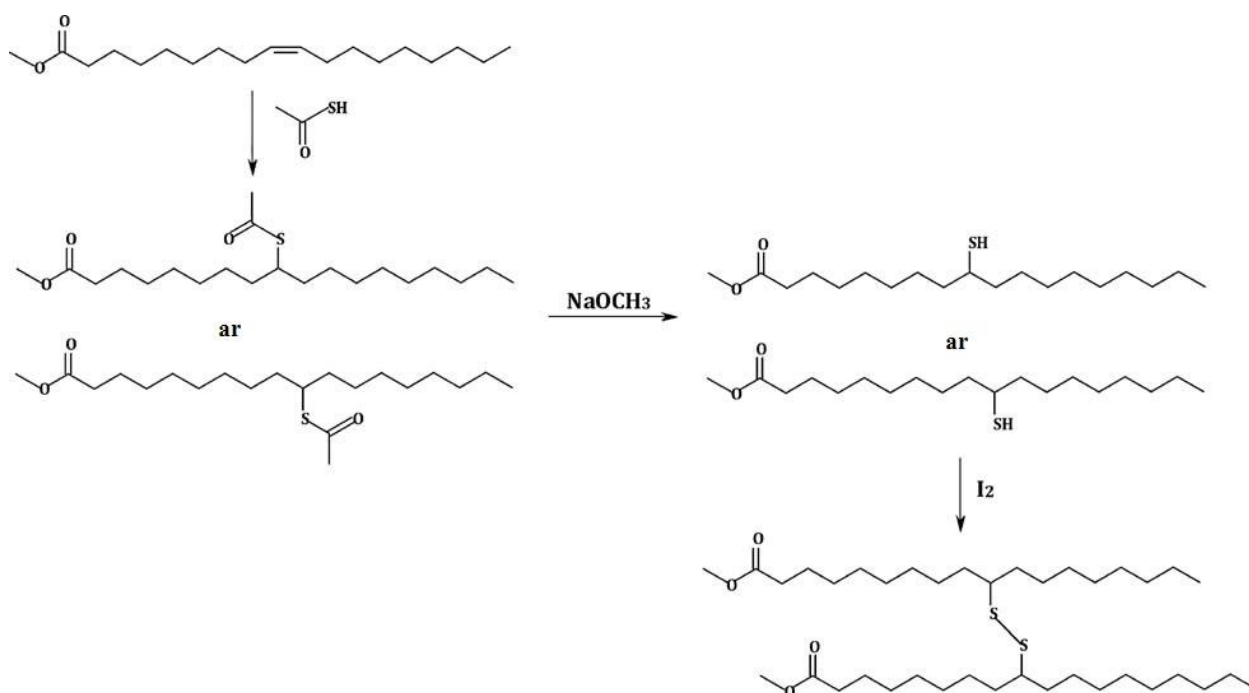
1.3.2.1 Pav. Oligomerų sintezė iš 10-undeceno rūgšties

Türünç'is *et al.* vieni iš pirmųjų paskelbė apie 10-undeceno rūgšties modifikavimą su skirtingais tioliais. Jis buvo atliekamas tam, kad gauti augalinio aliejaus monomerus, tinkamus poliesterių sintezei (žr. 1.3.2.2 pav.) [44].



1.3.2.2 Pav. Monomerų sintezė iš 10-undeceno rūgšties

Koenig'as *et al.* sintetino tiojunginius, pridėdant tioacto rūgštį į oleino rūgštį. Gautas tioacetatas vėliau buvo hidrolizuotas iki merkaptanų, o toliau polimerizuotas iki disulfido produktų jodo oksidacijos būdu (žr. 1.3.2.3 pav.) [45].



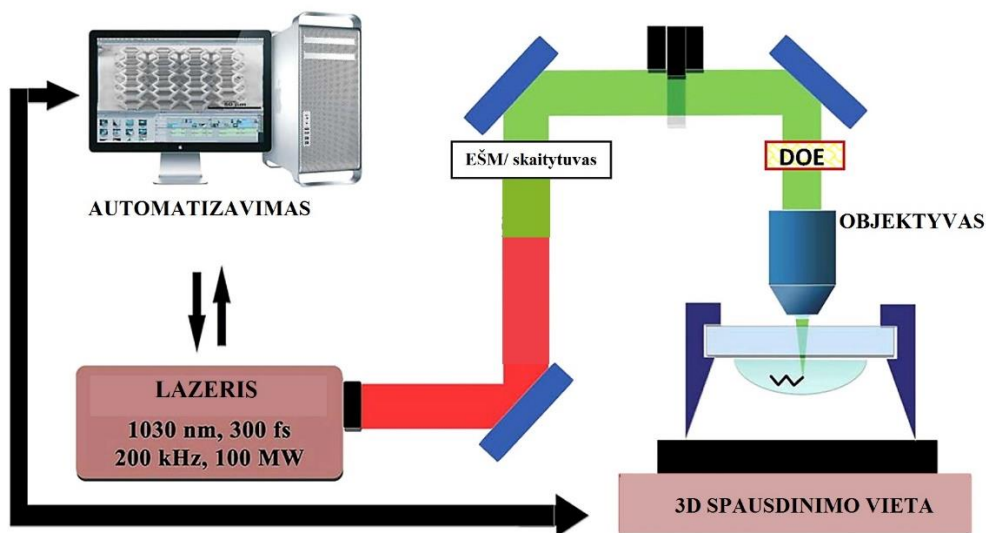
1.3.2.3 Pav. Oleino rūgšties su tioacetatu modifikacija

1.4. Optinis 3D spausdinimas

Fotolitografija – fotojautrių medžiagų polimerizacija arba makromolekulių skaldymas, naudojant erdvinį selektyvų šviesos poveikį. Tai aktyvi mokslo ir technologijų tyrimų sritis, kurią lėmė sudėtingų funkcinių struktūrų ir mažėjančio gaminių dydžio paklausa.

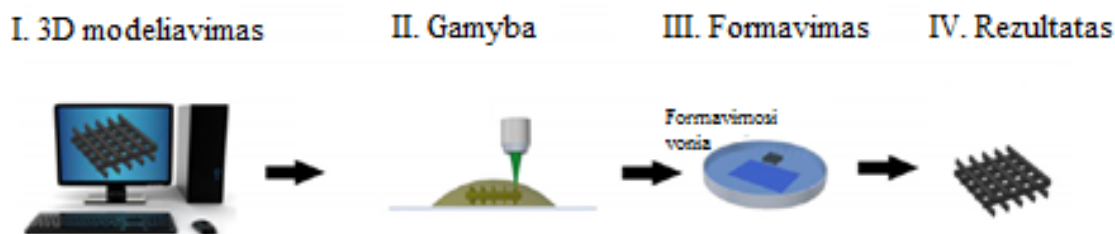
Siekiant pagerinti fotolitografijos erdvinę skiriamąją gebą, sumažinti išlaidas bei suteikti naujas funkcijas, buvo sukurtos naujos medžiagos ir procesai. Per pastaruosius 10–15 metų atsirado nauja fotolitografijos rūšis – tiesioginis femtosekundinis lazerinis rašymas (TLR). Tai technologija, kuri įgalina gauti mm dydžio struktūras su 100 nm erdvine skiriamąja geba [46]. Veikimo principas pagrįstas dviejų ar daugiau fotonų mikroskopija, kuomet sluoksnis po sluoksnio rastrinio skenavimo metodu yra gaunamas 3D atvaizdas [47].

1.4.1 paveiksle pavaizduota tipinio optinio 3D spausdintuvo schema. Sufokusuotas lazerio spindulys yra valdomas per mikroskopo objektyvą fokusuojant jį į fotorezistą. Papildomai spinduliai gali būti kontroliuojami ir formuojami erdviniu šviesos modulatoriumi (EŠM) [48], skaitmenine veidrodine matrica [49], difrakciniais optiniais elementais (DOE), galvanometriniiais skaitytuvais [48,50,51].



1.4.1 Pav. Principinė optinio 3D spausdintuvas schema

TLR technologija yra unikali tuo, kad ji leidžia gauti kompiuterio suprojektuotą 3D struktūros gaminį su maksimalia, teoriškai apskaičiuota, skiriamąja geba [52,53]. Šia savybe pasižymi ir UV spinduliuotės lazerinė mikrostereolitografija [54,55], 3D Jet spausdinimas [56] ir lazerinė aglomeracija [57]. 1.4.2 paveiksle pavaizduoti lazerinės litografijos etapai. I-ame etape vyksta norimo gaminių modeliavimas skaitmeniniu būdu. Medžiaga, kuri paruošta bandymui, yra įtaisoma ant pozicionavimo sistemos, leidžiančios judinti bandinį XYZ kryptimis. Sufokusuotas lazerio spindulys juda paruoštos medžiagos viduje ir toje vietoje vyksta kompleksinių struktūrų 3D spausdinimas (II etapas). Po ekspozicijos medžiaga pamerkiama į tirpiklį, siekiant išplauti nepaveiktas lazeriu vietas (III etapas). IV etape gaunamas trimatis darinys.



1.4.2 Pav. Lazerinės litografijos etapai

Akrilinės ir epoksidinės dervos, plačiai naudojamos klijams ir dangoms, buvo pirmosios medžiagos panaudotos trimatei fotopolimerizacijai. Nors akrilatai turi trūkumų, tokių kaip

deguonies inhibicija bei polimerizacijos produktų trapumas, o epoksidinės dervos pasižymi lėtu kietėjimu, tačiau laisvųjų radikalų ir joninių reakcijų tipai vis tiek atitiko kriterijus stereolitografinėms dervoms.

Grandinės augimo mechanizmo reakcijos ir jas lydintis uždelsimas gelio taške, vienodas tinklo formavimasis, maža deguonies inhibicija, padarė „klik“ chemijos reakcijas idealiai tinkančiomis fotolitografijai ir mikroįrenginių gamybai. Taip pat šios reakcijos gali būti inicijuotos šviesa ir jas lydi beveik 100 % konversija. Todėl tiol-eno „klik“ chemijos reakcijos yra tinkamos stereolitografinėms dervoms gauti.

„Klik“ chemijos reakcijų metu gauti fotopolimerai su tiogrupėmis yra plačiai naudojami, gaminant mikroprietaisus [58–62], keičiant medžiagos paviršių [63] arba kontroliuojant įvairių mikroprietaisų fizines savybes [64–66]. Kartu su fotolitografija tiolių reakcijos yra labai veiksmingos mikroprietaisų gamyboje [67–69].

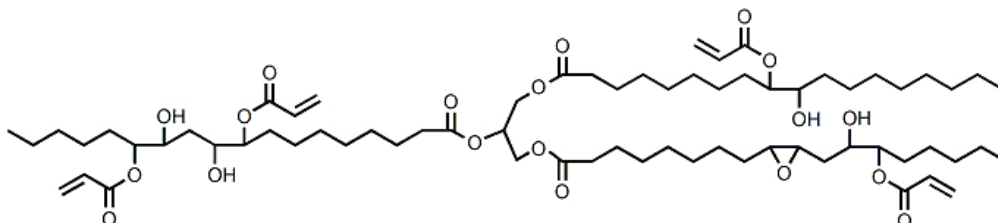
1.5. Apibendrinimas

Tiol-eno „klik“ chemijos reakcijos šiuo metu yra plačiai taikomos moksliniuose tyrimuose, o apie akrilinto sojų aliejaus panaudojimą tiol-eno fotopolimerizacijos reakcijose mokslinėje literatūroje duomenų rasta nedaug. Todėl šio darbo tikslas buvo sukurti ir susintetinti naujus akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerus, naudojant skirtingos struktūros fotoiniciatorius bei ištirti gautų polimerų savybes, siekiant juos pritaikyti optiniam 3D spausdinimui.

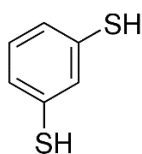
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Medžiagos

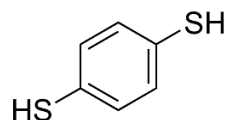
Akrilintas sojų aliejus (**ASA**) (Sigma–Aldrich), $C_{66}H_{112}O_{16}$, 100 %. Akrilgrupių skaičius triglyceride – 2,7.



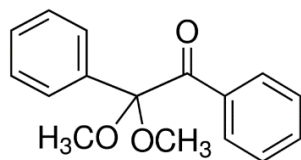
1,3–benzoditoliolis (**1,3BDT**) (Sigma–Aldrich), $C_6H_6S_2$, 99 %.



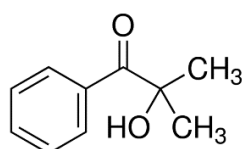
1,4–benzoditoliolis (**1,4BDT**) (Sigma–Aldrich), $C_6H_6S_2$, 99 %.



2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenonas (**DMPA**) (Sigma–Aldrich), $C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$, 99 %.



2–hidroksi–2–metilpropiofenonas (**HMP**) (Sigma–Aldrich), $C_6H_5COC(CH_3)_2OH$, 97 %.



Chloroformas (Chempur), CHCl₃, 98,5 %.

Toluenas (Eurochemicals), C₇H₈, 99,5 %.

Tetrahidrofuranas (Eurochemicals), C₄H₈O, 99 %.

Pradinės medžiagos bei tirpikliai nebuvo prieš naudojimą papildomai gryninami.

2.2. Metodai

„Klik“ fotopolimerizacija

„Klik“ fotopolimerizacijai kompozicijos buvo sudaromos iš **ASA**, skirtingų struktūrų ditiolių: 1,3-benzenditiolio (**1,3BDT**) arba 1,4-benzenditiolio (**1,4BDT**), bei skirtingų fotoiniciatorių: 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono (**DMPA**) arba 2-hidroksi-2-metilpropiofenono (**HMP**) (žr. 2.2.1 lentelė). Reakcijų mišiniuose naudoti **ASA** ir skirtingų struktūrų ditiolių akrilgrupių ir tiogrupių santykiai – 1:1 ir 1:2. Fotoiniciatorių imta nuo 1 mol. % iki 5 mol. % nuo **ASA** masės.

2.2.1 Lentelė. „Klik“ fotopolimerizacijos kompozicijų sudėtis

Kompozicijos Nr.	Akrilgrupių ir tiogrupių santykis		Fotoiniciatorius (FI)	FI kiekis, mol.%
	ASA	1,3BDT		
K1	1	1	DMPA	1
K2				2
K3				3
K4				4
K5				5
K6		2		1
K7				2
K8				3
K9				4
K10				5

2.2.1 Lentelės tęsinys

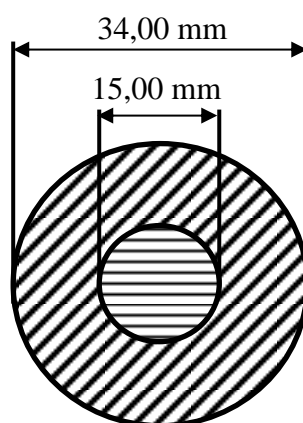
Kompozicijos Nr.	Akrilgrupių ir tiogrupių santykis		FI	FI kiekis, mol.%
	ASA	1,3BDT		
K11	1	1	HMP	1
K12				2
K13				3
K14				4
K15				5
K16		2		1
K17				2
K18				3
K19				4
K20				5
	ASA	1,4BDT		
K21	1	1	DMPA	1
K22				2
K23				3
K24				4
K25				5
K26		2		1
K27				2
K28				3
K29				4
K30				5
K31	1	1	HMP	1
K32				2
K33				3
K34				4
K35				5

2.2.1 Lentelės tęsinys

Kompozicijos Nr.	Akrilgrupių ir tiogrupių santykis		FI	FI kiekis, mol. %
	ASA	1,4BDT		
K36	1	2	HMP	1
K37				2
K38				3
K39				4
K40				5

Kompozicijose, į kurių sudėtį įeina **1,4BDT**, buvo naudotas tirpiklis tetrahidrofuranas (THF), siekiant kad būtų ištirpintas kietos agregatinės būsenos ditiolis.

Reakcijos mišiniai kambario temperatūroje buvo kruopščiai išmaišomi stikline lazdele, liejami į specialią teflono formą su išstumiamo vidine dalimi (žr. 2.2.1 pav.) ir patalpinami po UV lempa iki 10 min. kol sukietės. Sukietėję bandiniai išimami iš teflono formos, išstumiant vidinę formos dalį. Gautų polimerų bandinių skersmuo 15,00 (± 0,00) mm, storis 3,00 (± 0,00) mm.



2.2.1 Pav. Teflono formos vaizdas iš viršaus

K1–K5, K11–K40 IR (cm^{-1}): 3486–3363 (v, C-H ar.), 2925–2923, 2855–2853 (v, C-H), 1734–1728 (v, C=O), 1577–1571, 1541–1540, 1512–1510 (v, C=C), 1479–1477, 1465–1462, 1439–1416 (δ , C-H), 1379–1371 (δ , CH_3), 1241–1238 (v, C-O), 1182–1165 (v, C-O-C), 1108–1100, 1091–1051, 1012 (v, C-S), 778–775, 724, 692–683, 669–661 (δ , C-H ar.).

K6 – K10 IR (cm^{-1}): 3461–3450 (v, C-H ar.), 2925–2924, 2854 (v, C-H), 2563–2562 (v, S-H), 1733–1732 (v, C=O), 1573–1572, 1512–1509 (v, C=C), 1463–1453, 1439 (δ , C-H), 1376–1373 (δ , CH_3), 1168 (v, C-O-C), 1091 v, (v, C-S), 776, 683 (δ , C-H ar.).

Ekstrakcija

ASA tinklinių polimerų netirpios frakcijos kiekis buvo nustatomas, ekstrahuojant juos chloroformu. Tyrimui polimerų bandiniai buvo pasveriami 0,0001 g tikslumu ir suvyniojami į filtravimo popierių. Paketai dedami į Soksleto ekstratorių ir ekstrahuojami 24 val. Išekstrahuoti polimerų bandiniai išdžiovinti vakuuminėje džiovykloje iki pastovios masės. Netirpios frakcijos kiekis (%) apskaičiuojamas:

$$m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%; \quad (1)$$

m_0 – bandinio pradinė masė, g;

m_1 – išekstrahuoto bandinio masė po džiovavimo, g.

Brinkumo laipsnio nustatymas

Polimerų brinkumo laipsnis buvo nustatytas tūriniu metodu, naudojant brinkintuvą. Brinkintuvą sudaro 10 cm stiklinis vamzdelis, kuris sugraduotas 0,1 ml padalomis ir sujungtas su dviem po 50 ml talpos sferinėmis dalimis, kurių viena turi kamšteliu uždaramą kaklelį, pro kurį yra supilamas tirpiklis bei įdedamas suvyniotas į filtravimo popierių bandinys. Tarp stiklinio vamzdelio ir 50 ml talpos sferinės dalies, pro kurią patenka bandinys į brinkintuvą, yra skysčiams pralaidi pertvarėlė, kuri neleidžia tiriamiems bandiniams praeiti į kitą talpą.

Brinkumo tyrimui naudoti bandiniai buvo 15,00 (\pm 0,00) mm skersmens ir 3,00 (\pm 0,00) mm storio. Kas 5 min. registruojamas tirpiklio tūrio pokytis. Polimerų bandiniai su filtravimo popieriumi brinkinti chloroforme ir toluene, esant 18 °C temperatūrai.

Brinkumo laipsnis α (%) apskaičiuojamas:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%; \quad (2)$$

V – išbrinkusio bandinio tūris, ml;

V_0 – pradinio bandinio tūris, ml.

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Junginių IR spektrai užrašyti *Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System* spektrofotometru. Banginė skalė v sugraduota cm^{-1} . Bandymo metu buvo matuotas atspindys.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Medžiagų šiluminiai virsmai tirti azoto aplinkoje *Universal V4.1D TA Instruments* diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Kaitinimo ir šaldymo greitis $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Temperatūros intervalas nuo $-40\text{ }^\circ\text{C}$ iki $100\text{ }^\circ\text{C}$. Atliktas kaitinimo-šaldymo-kaitinimo ciklas.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Polimerų terminė destrukcija tirta *Perkin Elmer TGA 4000* aparatu azoto aplinkoje. Kaitinimo greitis $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Temperatūros intervalas – nuo kambario temperatūros iki $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Bioskaidumo užkasant dirvožemyje nustatymas

Polimerų bioskaidumo tyrimai atlikti Gamtos tyrimų centre, Biodestruktorių tyrimo laboratorijoje, remiantis LST ISO 846: 1998 Plastikai – mikroorganizmų poveikio įvertinimas. Tyrimui polimerų bandiniai buvo pasveriami, patalpinami į atskirus polivinilchlorido maišelius ir užkasami į diržovežį 5 L talpos eksikatoriuose. Dirvožemio aktyvumas nustatytas pagal medvilnės vatos masės sumažėjimą – 30 % per 3 mėnesius. Pačio dirvožemio pH buvo 5,8. Kas mėnesį po vieną bandinį buvo iškasama, jie nuplaunami steriliu vandeniu ir išdžiovinami iki pastovios masės.

Bioskaidumas (%) apskaičiuojamas:

$$\frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%; \quad (3)$$

m_0 – pradinė bandinio masė, g;

m_1 – plėvelės masė po ekspozicijos, g.

Kietumo nustatymas

Polimerų bandinių kietumas nustatytas, atliekant bandinių spaudimo iš viršaus su metaliniu strypeliu bandymą *Zwick/Roell GmbH&Co.KG BDO – FB0.5TH* aparatu. Bandymui buvo naudoti $15,00 (\pm 0,00)$ mm skersmens ir $3,00 (\pm 0,00)$ mm storio bandiniai, kurie bandymo metu buvo patalpinti į tokio pat dydžio teflono formą, kad būtų išvengta bandinių plėtimosi į šonus.

Bandiniai, veikiant vienoda 50 N jėga, buvo spaudžiami strypeliu su plokščiu skritulio formos galu, kurio skersmuo 8,00 (\pm 0,00) mm ir matuojamas maksimalus strypelio įsispaudimas į polimero bandinį mm.

Fotopolimerizacijos kinetikos tyrimas

Fotopolimerizacijos kinetikos tyrimas atliktas *Anton Paar* reometru *MCR 302*. Bandymui naudota plokštelė – plokštelė sistema, kurios viršutinės plokštelės skersmuo yra 15,00 mm. Tiriamų polimerų kompozicijos buvo išliejamos ant apatinės permatomos stiklinės plokštelės, po kuria buvo įmontuota *OmniCure S2000* UV lempa. Lempa buvo įjungžiama, tik paliejus tiriamą bandinį ir prieš tai atlikus visus prietaiso nustatymus. Atliktas šlyties tyrimo bandymas. Tyrimo metu naudota 10 N normalinė jėga, 1 Hz dažnis ir 5 % amplitudė. Bandymo temperatūra 24 °C. Tyrimo metu buvo fiksuoti tampros modulio G' , klampos modulio G'' , slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ bei kompleksinės klampos η parametrai.

2.3. Paklaidų nustatymas

Eksperimentiniai rezultatai apdoroti remiantis metodika [70]. Norint gauti pakankamai tikslų matavimo rezultatą, reikia atlikti medžiagos matuojamojo parametro stebėjimų seriją. Pirminių duomenų reikšmių nevienodumui apibūdinti buvo naudojamas vidutinis kvadratinis nuokrypis. Jis lygus:

$$s = +\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} ; \quad (4)$$

x_i – bandymo rezultatai;

\bar{x} – rezultatų aritmetinis vidurkis;

n – bandymų kiekis.

Atsitiktinė paklaida skaičiuojama naudojantis formule:

$$\Delta_a = \frac{t_n \cdot s}{\sqrt{n}} ; \quad (5)$$

t_n – Stjudento koeficientas.

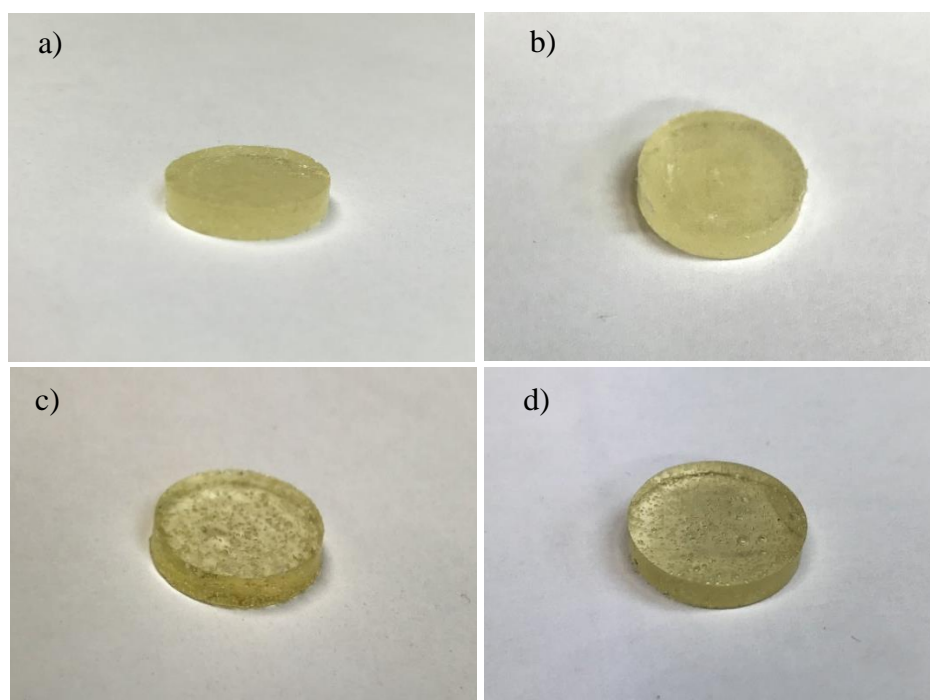
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Polimerų sintezė

Norint išsiaiškinti skirtingos ditiolių struktūros ir kiekio įtaką gautų polimerų netirpios frakcijos kiekiui bei savybėms, buvo nuspręsta fotopolimerizuoti **K1** – **K40** kompozicijas (žr. 2.2.1 lentelė). „Klik“ fotopolimerizacijai pradinės medžiagos **ASA** ir **1,3BDT** arba **ASA** ir **1,4BDT** buvo naudotos skirtingais akrilgrupių ir tiogrupių santykiais: stechiometrinio santykiu (1:1) arba buvo naudotas ditiolio pertekius (1:2). Antruoju atveju tiogrupių perteklius imtas, tikintis, kad daugiau ditiolio molekulių prisijungs prie **ASA** molekulių.

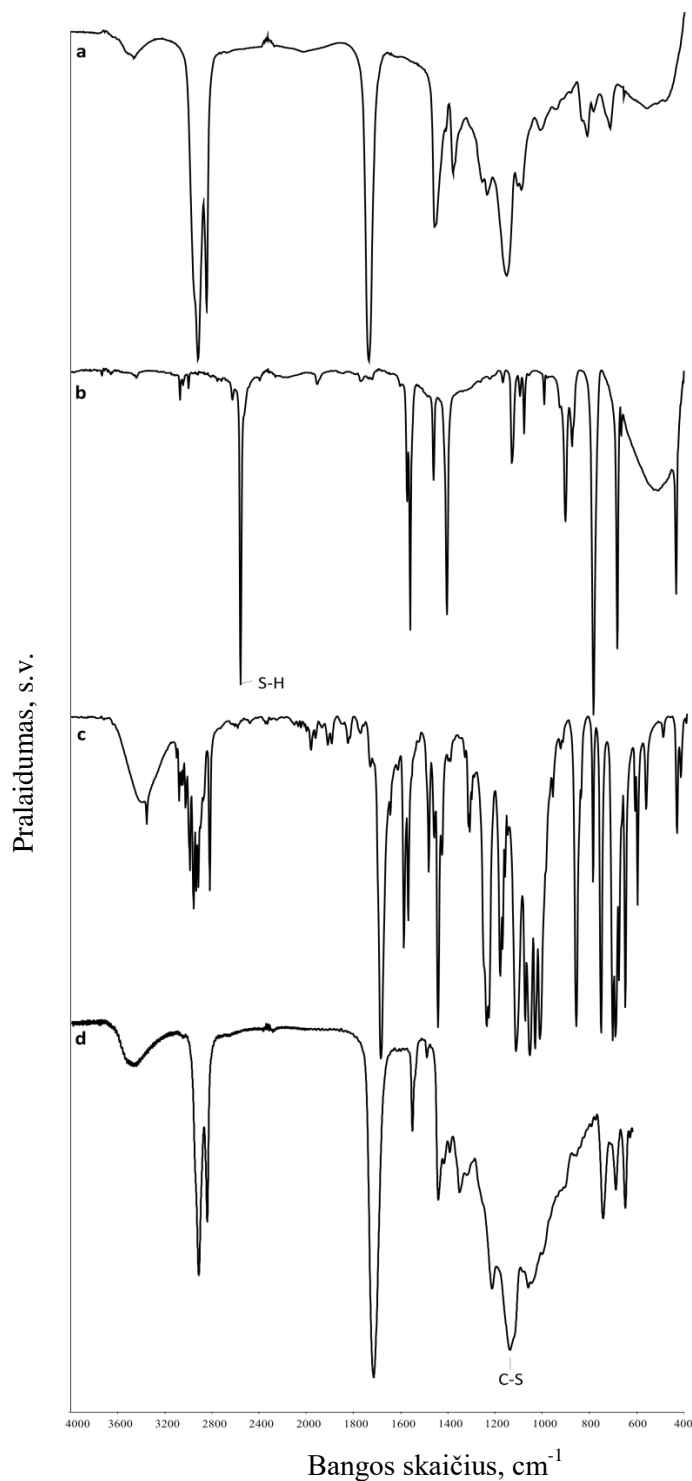
Yagci's *et al.* [66], ištyrę alilbromido, metilakrilato ir metilmetakrilato kartu su polistirenu, turinčiu grandinės gale tiogrupes, tiol-eno reakcijas su atskilimo (I tipo) ir H abstrakcijos (II tipo) iniciatoriais, nustatė, kad reakcijos, kurios buvo inicijuotos I tipo fotoiniciatoriais: **DMPA** ar (2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfino oksidu, buvo didesnio našumo, nei naudojant II tipo iniciatorius: benzofenoną ar tioksantoną. Todėl šiame darbe fotopolimerizacijai inicijuoti buvo pasirinkti du skirtingos struktūros I tipo fotoiniciatoriai **DMPA** ir **HMP**. Fotoiniciatorių imta nuo 1 mol. % iki 5 mol. % nuo **ASA** masės, siekiant nustatyti fotoiniciatoriaus kiekio įtaką polimerizacijos greičiui, polimerų struktūrai ir savybėms.

Polimerai gauti, homogeninį reakcijos mišinio sluoksnį palaikius po UV lempa iki kol sukietės. 3.1.1 paveiksle pateikta keletas bandinių pavyzdžių.



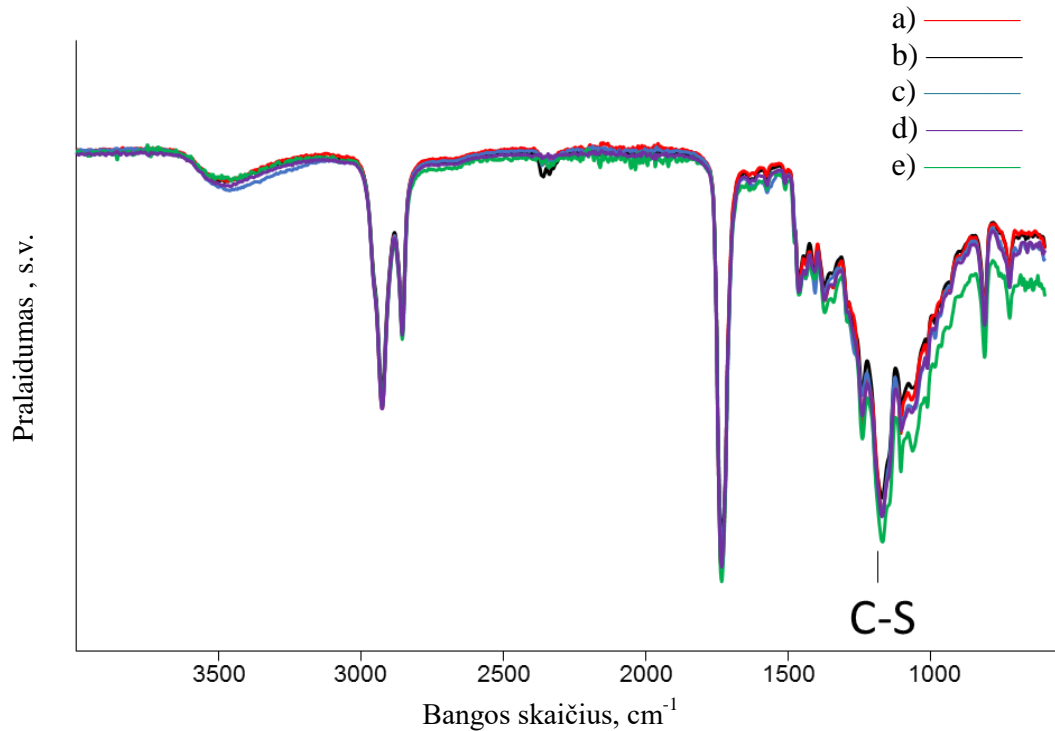
3.1.1 Pav. **K3** (a), **K13** (b), **K23** (c), **K33** (d) bandinių pavyzdžiai

Gautų bandinių **K1-K40** struktūra buvo iširta IR spektroskopijos metodu. Visų „klik“ fotopolimerizacijos kompozicijų atvejais buvo nustatyta, kad susidarė polimerai. **1,3BDT** ir **1,4BDT** IR spektruose buvę S-H grupės signalai ties 2560 cm^{-1} bangos skaičiumi išnyko polimerų spektruose, o juose atsirado C-S grupei būdingi signalai: ties $1108\text{--}1073\text{ cm}^{-1}$, $1067\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ ir 1012 cm^{-1} bangos skaičiumi. Kaip pavyzdys 3.1.2 paveiksle pateikti **K3** kompozicijos pradinių medžiagų ir gauto polimero IR spektrai.



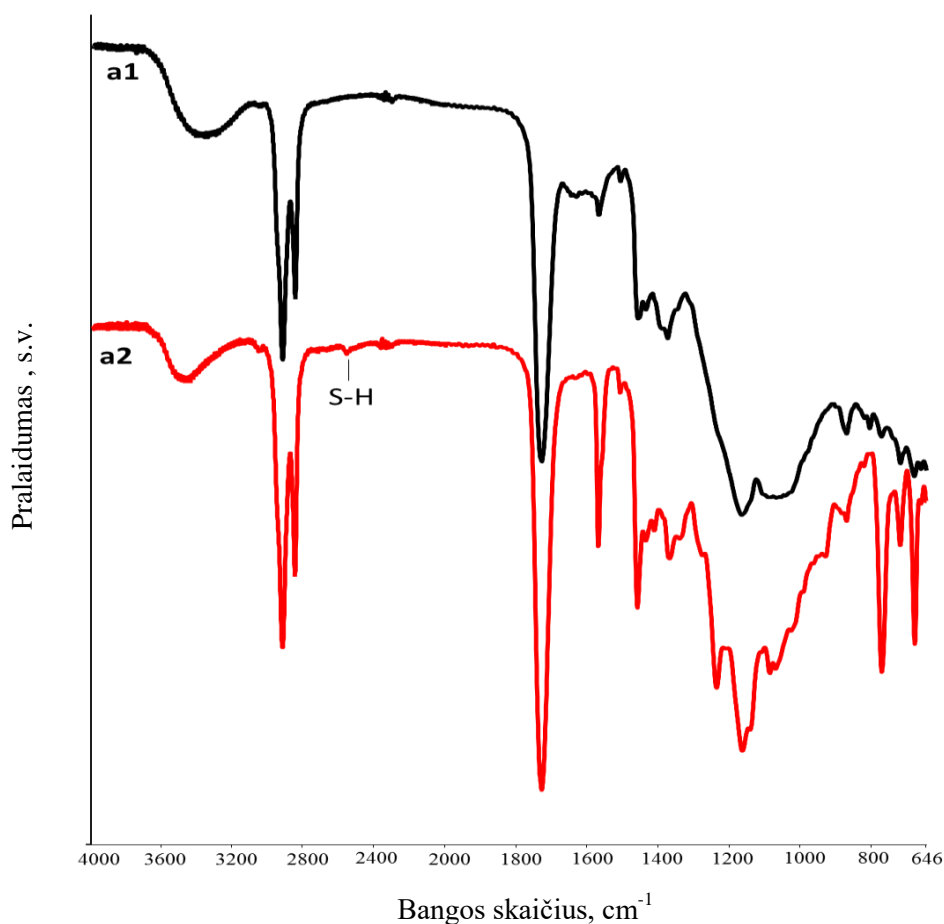
3.1.2 Pav. ASA (a), **1,3BDT** (b), **DMPA** (c) ir polimero **K3** (d) IR spektrai

3.1.3 paveiksle pateikti **K21** – **K25** IR spektrai. Matyti, kad didėjant fotoinicatoriaus **DMPA** kiekiui kompozicijoje, polimerų IR spektruose didėja C-S grupei būdingi signalai. Tai reiškia, kad kuo daugiau naudojama fotoinicatoriaus, tuo daugiau susidaro C-S ryšių gautuose polimeruose. Tokia pati tendencija pastebėta naudojant **HMP** fotoiniciatorių ir kitose kompozicijose su **1,3BDT**.



3.1.3 Pav. Polimerų **K21** (a), **K22** (b), **K23** (c), **K24** (d) ir **K25** (e) IR spektrai

3.1.4 paveiksle pavaizduoti kompozicijų **K1** ir **K6** IR spektrai. Iš gautų rezultatų matyti, jog naudojant akrilgrupių ir tiogrupių santykį 1:2, polimero **K6** spektre matyti tiogrupei (S-H) būdingi nedideli signalai ties 2560 cm^{-1} bangos skaičiumi. Šie signalai parodo, kad esant 1:2 santykiui, lieka nedidelis kiekis nesureagavusių tiogrupių. Tokia pati tendencija pastebėta ir kitų **K6** – **K10** kompozicijų atvejais.



3.1.4 Pav. Polimerų **K1** (a1) ir **K6** (a2) IR spektrai

Polimerų netirpios frakcijos kiekis, nustatytas, bandinius ekstrahuojant chloroformu Soksleto aparate, yra nuo 59 % iki 94 % (žr. 3.1.1 lentelė). Nustatyta, kad naudojant akrilgrupių ir tiogrupių santykį 1:1, susidarė daugiau tinklinės struktūros polimero polimerizacijos produktuose, nei naudojant 1:2 santykį. Taip pat pastebėta, kad kompozicijose su **1,3BDT** ir **DMPA** fotoiniciatoriumi, naudojant 1:2 akrilgrupių ir tiogrupių santykį, susidarė panašus netirpios frakcijos kiekis kaip ir kompozicijose su **1,3BDT** ir **HMP** fotoiniciatoriumi, esant tam pačiam akrilgrupių ir tiogrupių santykiui. O kompozicijose, į kurių sudėtį įeina **DMPA** fotoiniciatorius, susidarė didesnis tinklinės struktūros polimero kiekis, nei kompozicijose su **HMP** fotoiniciatoriumi. Fotoiniciatorių kiekis kompozicijose neturėjo ryškios įtakos netirpios frakcijos susidarymui. Su **1,3BDT** susidarė daugiau tinklinės struktūros polimero polimerizacijos produktuose, nei su **1,4BDT** (žr. 3.1.1 lentelė).

3.1.1 Lentelė. Polimerų netirpios frakcijos kiekis

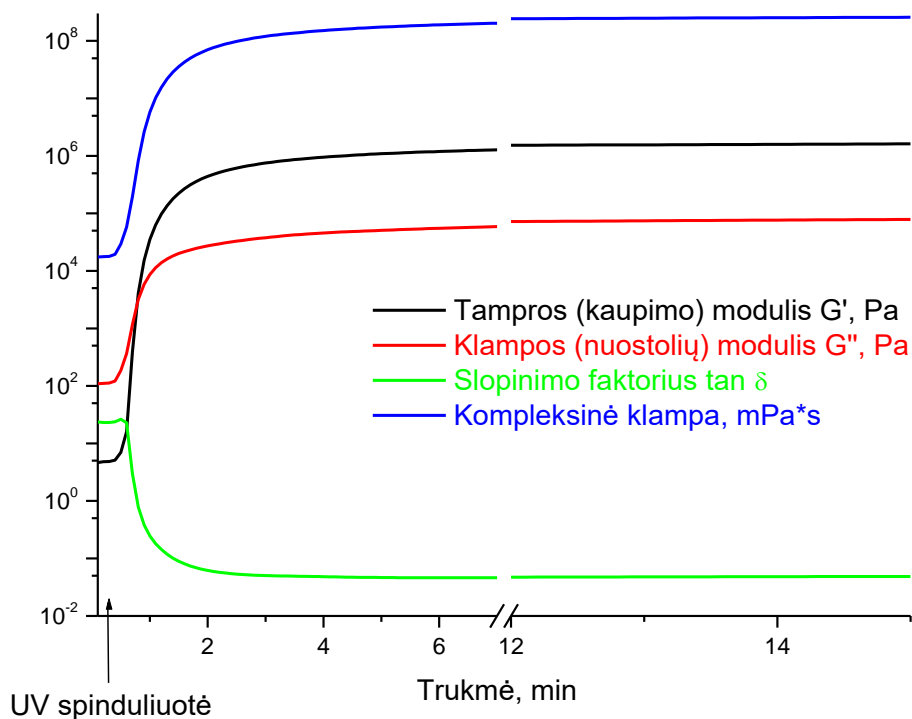
Polimeras	Ditiolis	Akrilgr.:tiogr. santykis	FI	FI kiekis, mol.%	Netirpios frakcijos kiekis, %
K1	1,3BDT	1:1	DMPA	1	88
K2				2	90
K3				3	94
K4				4	92
K5				5	93
K6		1:2		1	62
K7				2	69
K8				3	73
K9				4	67
K10				5	64
K11		HMP	1:1	1	89
K12				2	90
K13				3	89
K14				4	89
K15				5	88
K16			1:2	1	62
K17				2	76
K18				3	62
K19				4	66
K20				5	67
K21	1,4BDT	1:1	DMPA	1	84
K22				2	77
K23				3	79
K24				4	84
K25				5	86
K26		1:2		1	82
K27				2	80
K28				3	80
K29				4	84
K30				5	81

3.1.1 Lentelės tęsinys

Polimeras	Ditiolis	Akrlgr.:tiogr. santykis	FI	FI kiekis, mol.%	Netirpios frakcijos kiekis, %
K31	1,4BDT	1:1	HMP	1	78
K32				2	74
K33				3	75
K34				4	72
K35				5	76
K36		1:2		1	59
K37				2	60
K38				3	64
K39				4	59
K40				5	59

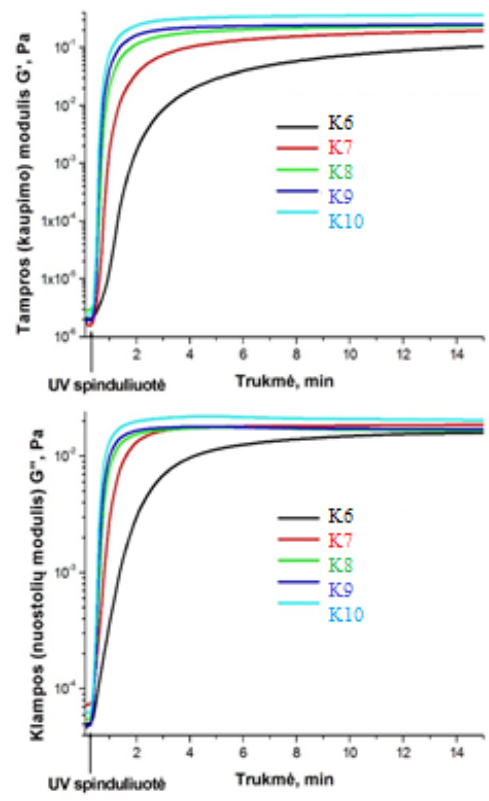
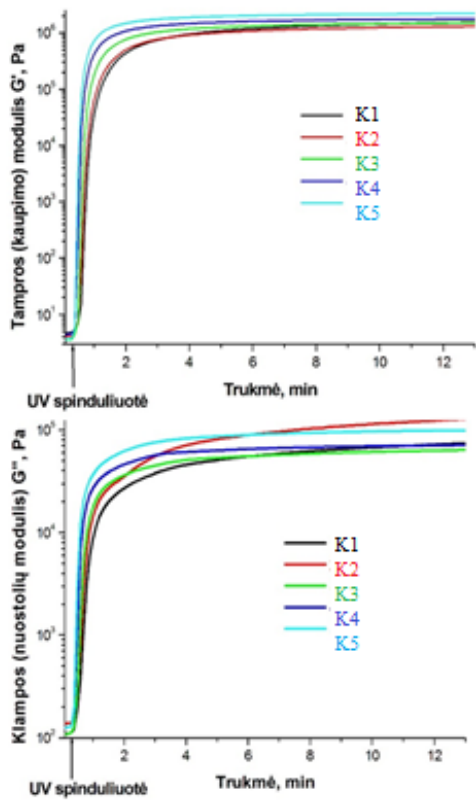
3.2. Polimerų fotopolimerizacijos kinetika

Fotoreometrijos metodu buvo ištirta kompozicijų **K1** – **K40** fotopolimerizacijos kinetika. 3.2.1 paveiksle kaip pavyzdys pateikta kompozicijos **K1** tampros modulio G' , klampos modulio G'' , slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ ir kompleksinės klampos η kreivės. Paveiksle matyti gelio taško (G' ir G'' kreivių susikirtimo taško) uždelsimas. Hoyle'as *et al.* [35] tokį gelio taško uždelsimą paaikškino kaip staigaus gelio frakcijos didėjimą per mažą konversijos diapazoną. Ta pati gelio taško uždelsimo tendencija pastebėta ir kitose kompozicijose.

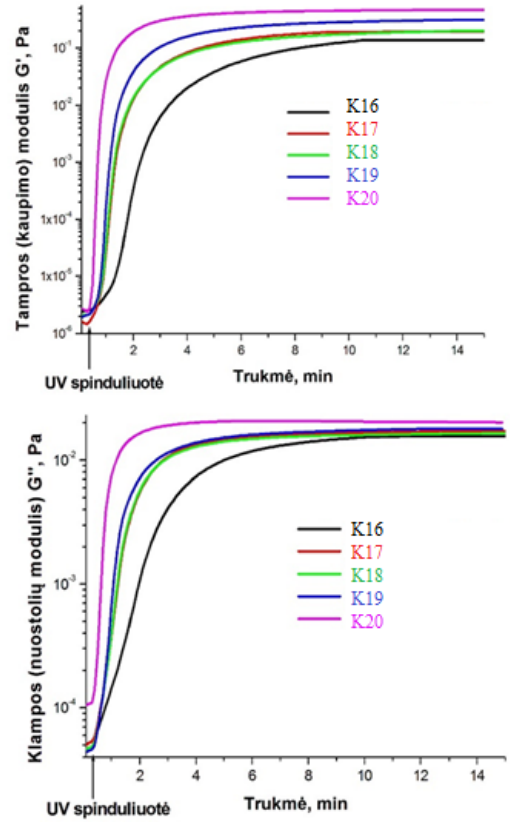
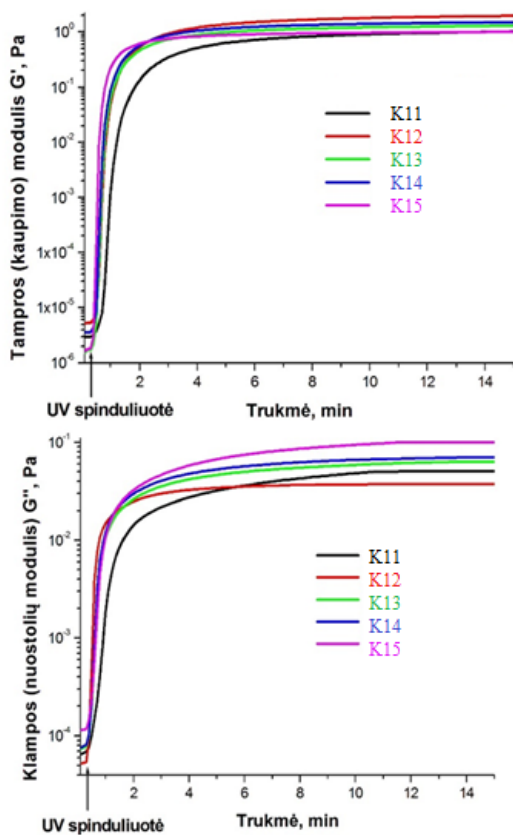


3.2.1 Pav. Kompozicijos **K1** G' , G'' , $\tan \delta$ ir η kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

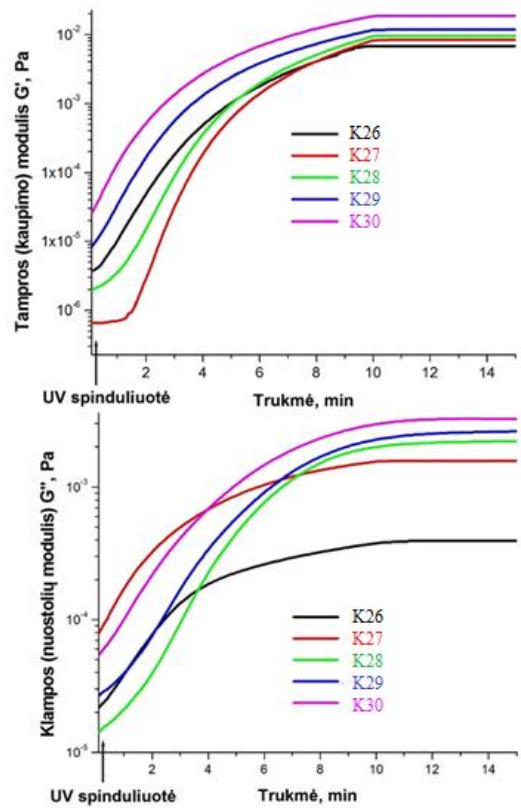
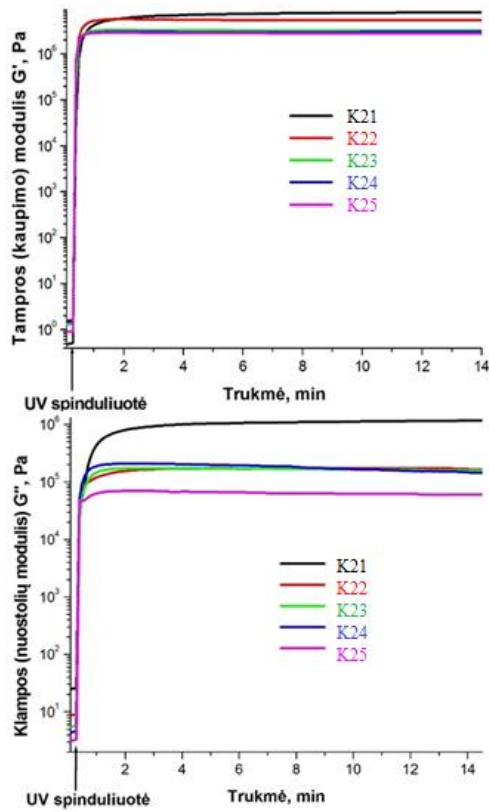
3.2.2 – 3.2.5 paveiksluose pavaizduoti polimerų tampros ir klamos modulių kitimas fotopolimerizacijos eigoje, esant skirtingiems pradinių medžiagų kiekiams. Nustatyta, kad didėjant fotoiniciatoriaus kiekiui kompozicijose **K1** – **K20** bei **K26** – **K35**, gautų polimerų tampros ir klamos moduliai taip pat didėja, išskyrus **K21** – **K25** bei **K36** – **K40** kompozicijose, kur didėjant **FI** kiekiui modulių vertės mažėja. Tokį klamos ir tampros modulių verčių mažėjimą gali sąlygoti tirpiklio THF naudojimas **K21** – **K25** bei **K36** – **K40** kompozicijų sistemose. Taip pat pastebėta, kad kompozicijose su **1,3BDT** ir su **1,4BDT**, naudojant **DMPA** fotoiniciatorių, modulių vertės, esant akrilgrupių ir tiogrupių santykiui 1:1, yra $\sim 10^7$ karto didesnės, nei esant 1:2 santykiui. Šie rezultatai parodo, kad su 1:1 santykiu prie **ASA** funkcinių grupių prisijungė daugiau tiogrupių, nei esant 1:2 funkcinių grupių santykiui. Kompozicijose su **HMP** fotoiniciatoriumi, esant akrilgrupių ir tiogrupių 1:1 ir 1:2 santykiui, tampros ir klamos modulių vertės pasižymi $\sim 10^7$ karto mažesnėmis vertėmis, nei su **DMPA** esant 1:1 santykiui.



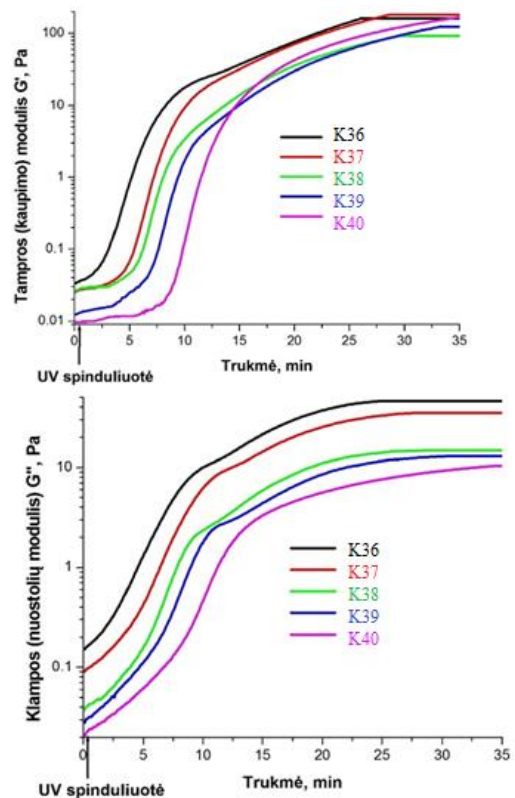
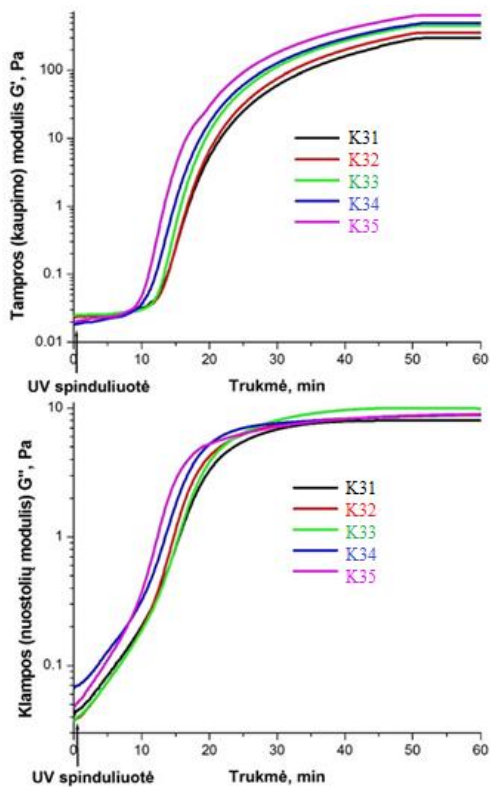
3.2.2 Pav. Kompozicijų **K1** – **K10** tampros ir klamos modulių priklausomybė nuo reakcijos trukmės



3.2.3 Pav. Kompozicijų **K11** – **K20** tampros ir klamos modulių priklausomybė nuo reakcijos trukmės



3.2.4 Pav. Kompozicijų **K21** – **K30** tampros ir klamos modulių priklausomybė nuo reakcijos trukmės



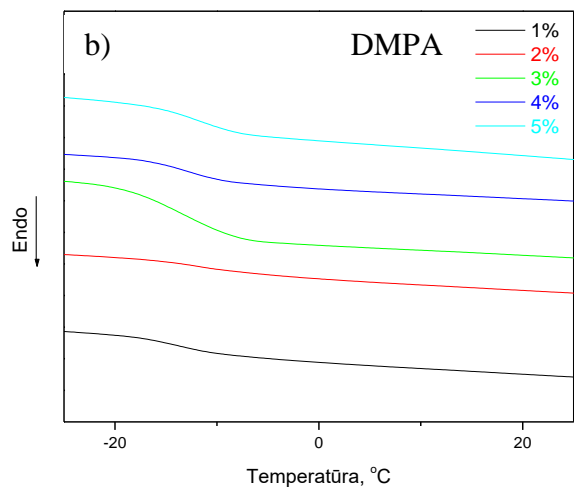
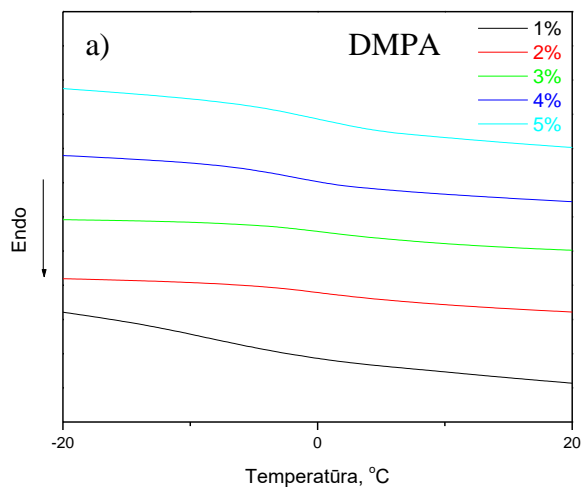
3.2.5 Pav. Kompozicijų **K31** – **K40** tampros ir klamos modulių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

Stemmelen'o *et al.* [72] darbe vynuogių sėklų aliejus, cisteamino chloridas ir **DMPA** buvo ištirpinti minimaliame 1,4–dioksano/etanolio kiekyje. Gautų kompozicijų fotopolimerizacijos trukmė svyravo nuo 8 val. iki 96 val. Chunmei'is *et al.* [73] sukūrė naują metodą kaip įkapsuliuoti 1–benzil–2–metilimidazolą (1B2MZ), panaudojant „klik“ chemijos reakcijas aliejaus/vandens emulsijose. Straipsnyje rašoma, kad sumaišius 2–hidroksi–2–metilpropiofenoną su 1B2MZ ir 1,3,5–tri–2–propenil–1,3,5–triazino–2,4,6 (1H, 3H, 5H)–trionu, susiformuoja aliejinė fazė, kurioje 1B2MZ santykinis kiekis – 60 %. Kaip vandeninė fazė buvo naudojamas poli(vinilo alkoholis). Gautų kompozicijų fotopolimerizacijos trukmė – 20 min. Yagci'o *et al.* [71] darbe polistirenas, turintis galines tiogrupes, buvo sumaišytas su metilakrilatu ir **DMPA** fotoiniciatoriumi. Fotopolimerizacijos trukmė, inicijuojant 350 nm bangos ilgio spinduliuote, siekė 4 val.

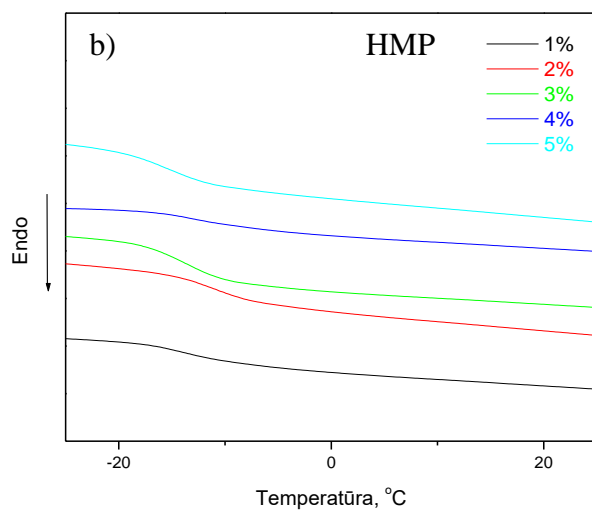
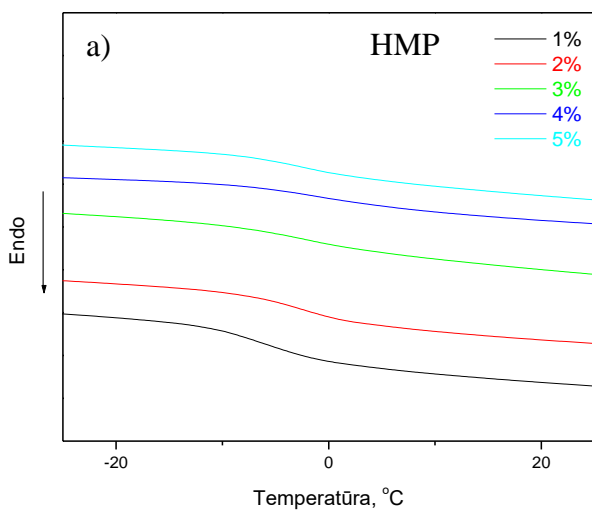
Kompozicijų **K1** – **K40** fotopolimerizacijos reakcijos greičiai, palyginus su kitų autorių darbais, vyksta daug sparčiau.

3.3 Terminės savybės

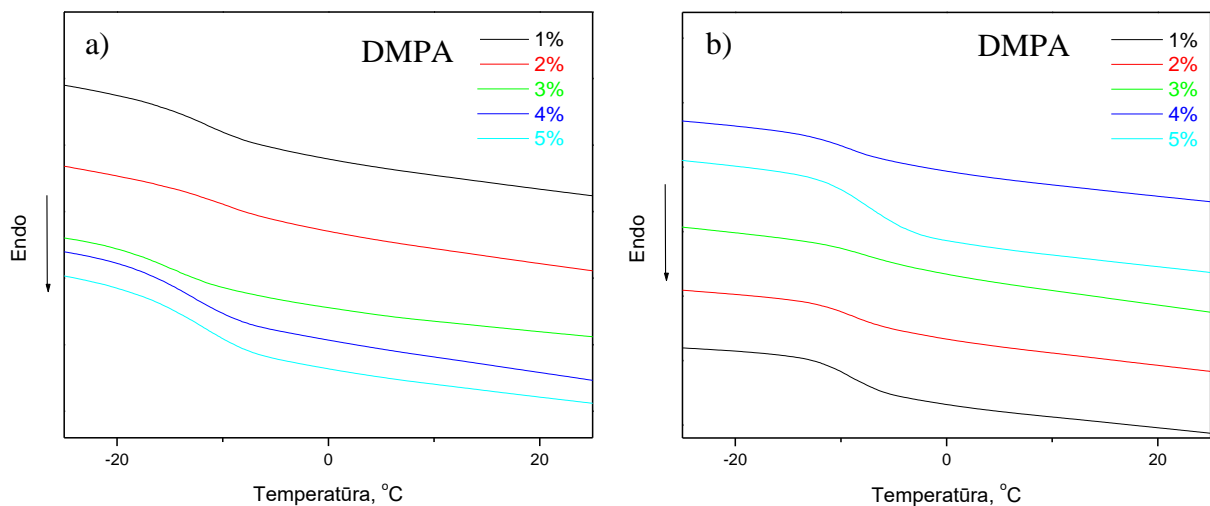
DSK metodu nustatyta, kad visi susintetinti polimerai yra amorfinės medžiagos, kadangi jų DSK termogramose matyti tik vienas virsmas – stiklas-skystis arba skystis-stiklas (žr. 3.3.1 pav. – 3.3.4 pav.). Polimerų **K1** – **K40** stiklėjimo temperatūros yra (-17 – 1) °C ribose (žr. 3.3.1 lentelė). Polimeruose, kuriuose buvo naudojamas akrilgupių ir tiograpių santykis 1:2 ir į kurių sudėtį įėjo **1,3BDT** fragmentai, gautos stiklėjimo temperatūros yra žemesnės, nei naudojant 1:1 santykį. Tačiau polimeruose su **1,4BDT** fragmentais, kuriuose buvo naudotas akrilgupių ir tiograpių santykis 1:2 – stiklėjimo temperatūros aukštesnės, nei naudojant 1:1 santykį (žr. 3.3.1 lentelė). Skirtingų fotoiniciatorių ir jų skirtingo kiekio naudojimas neturi ryškios įtakos stiklėjimo temperatūrų vertėms, t.y. stiklėjimo temperatūros naudojant **DMPA** ar **HMP** fotoiniciatorius kompozicijose su **1,3BDT** ar su **1,4BDT** yra panašios. Taip pat pastebėta, kad polimeruose, į kurių sudėtį eina **1,3BDT** ir **HMP** fotoiniciatorius, stiklėjimo temperatūros yra žemesnės, nei kompozicijose su **1,4BDT** ir **HMP** fotoiniciatoriumi.



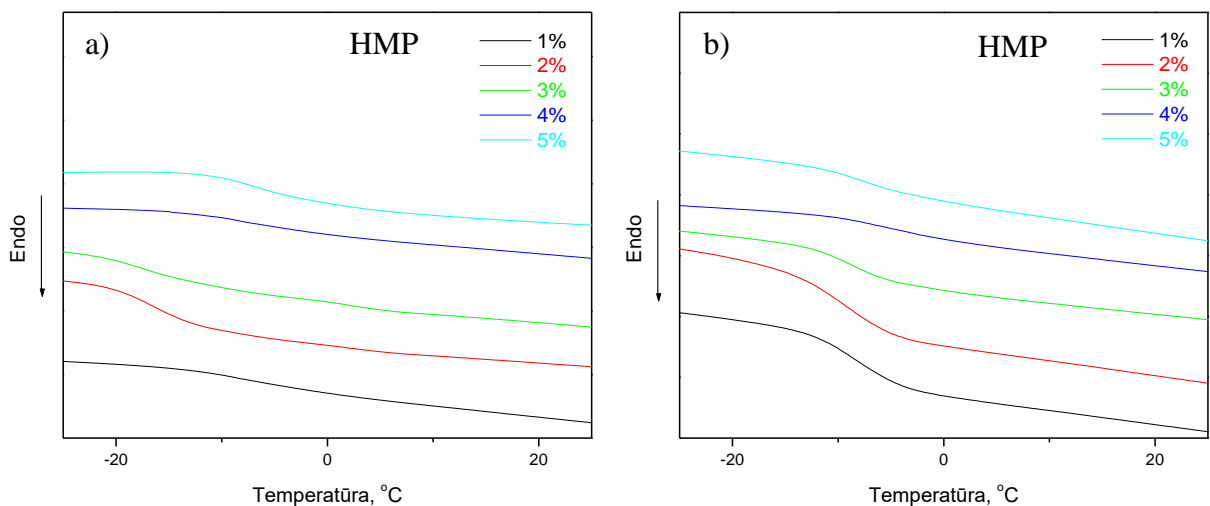
3.3.1 Pav. Polimeru **K1** – **K10** DSK antrojo kaitinimo kreivės: **K1** – **K5** (a), **K6** – **K10** (b)



3.3.2 Pav. Polimeru **K11** – **K20** DSK antrojo kaitinimo kreivės: **K11** – **K15** (a), **K16** – **K20** (b)



3.3.3 Pav. Polimerų **K21 – K30** DSK antrojo kaitinimo kreivės: **K21 – K25** (a), **K26 – K30** (b)



3.3.4 Pav. Polimerų **K31 – K40** DSK antrojo kaitinimo kreivės: **K31 – K35** (a), **K36 – K40** (b)

3.3.1 Lentelė. Polimerų stiklėjimo ir destrukcijos temperatūros

Polimeras	Ditiolis	Akrilgr.:tiogr. santykis	FI	FI kiekis, mol.%	T _s , °C	T _{des-10%} , °C
K1	1,3BDT	1:1	DMPA	1	-8	347
K2				2	0,5	344
K3				3	1	342
K4				4	-2	337
K5				5	-0,7	337

3.3.1 Lentelės tęsinys

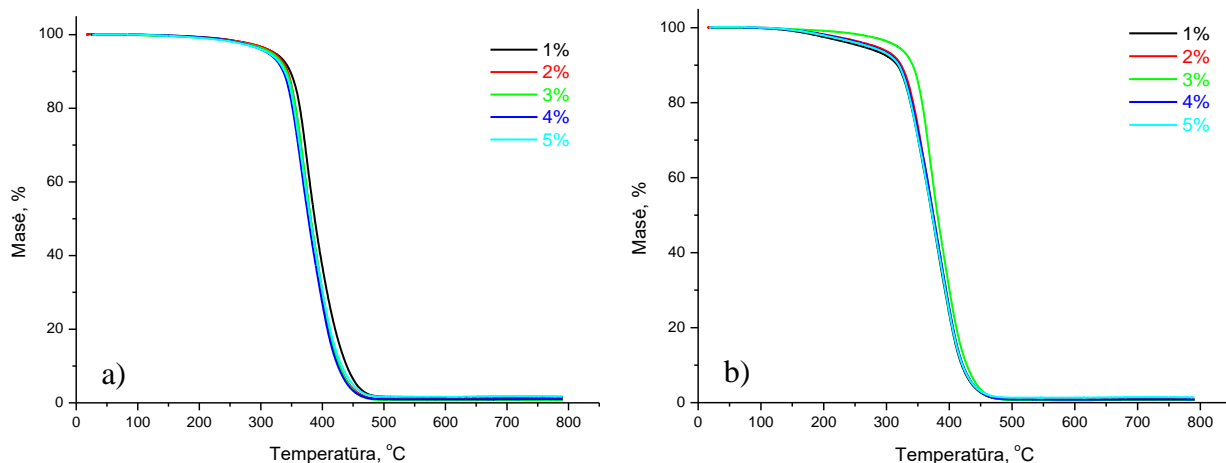
Polimeras	Ditiolis	Akrilgr.:tiogr. santykis	FI	FI kiekis, mol.%	T _s , °C	T _{des-10%} , °C	
K6	1,3BDT	1:2	DMPA	1	-14	319	
K7				2	-12	324	
K8				3	-14	325	
K9				4	-13	324	
K10				5	-12	320	
K11		1:1	HMP	1	-6	345	
K12				2	-3	342	
K13				3	-3	337	
K14				4	-1	340	
K15				5	-3	339	
K16	1,3BDT	1:2	HMP	1	-13	322	
K17				2	-11	331	
K18				3	-14	322	
K19				4	-12	325	
K20				5	-16	322	
K21	1,4BDT	1:1	DMPA	1	-12	342	
K22				2	-11	346	
K23				3	-15	345	
K24				4	-13	344	
K25				5	-12	342	
K26		1:2		HMP	1	-9	326
K27					2	-9	321
K28					3	-7	322
K29					4	-10	317
K30					5	-7	328
K31		1:1	HMP	1	-8	347	
K32				2	-16	348	
K33				3	-17	350	
K34				4	-7	345	
K35				5	-6	344	

3.3.1 Lentelės tęsinys

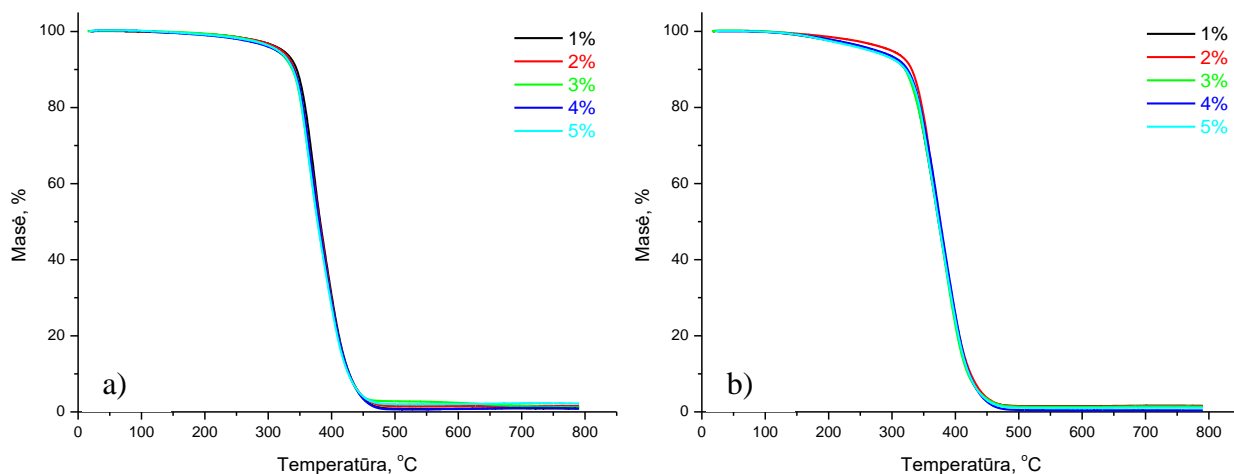
Polimeras	Ditiolis	Akrilgr.:tiogr. santykis	FI	FI kiekis, mol.%	T _s , °C	T _{des-10%} , °C
K36		1:2		1	-8	333
K37				2	-10	333
K38				3	-9	333
K39				4	-5	334
K40				5	-8	334

Gauti tinkliniai polimerai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Jų destrukcijos temperatūros, esant 10 % masės nuostoliams yra (317–350) °C (žr. 3.3.1 lentelė). Žymaus skirtumo tarp polimerų, gautų naudojant skirtingus ditiolius ar fotoiniciatorius ir skirtingus jų kiekius, nebuvo.

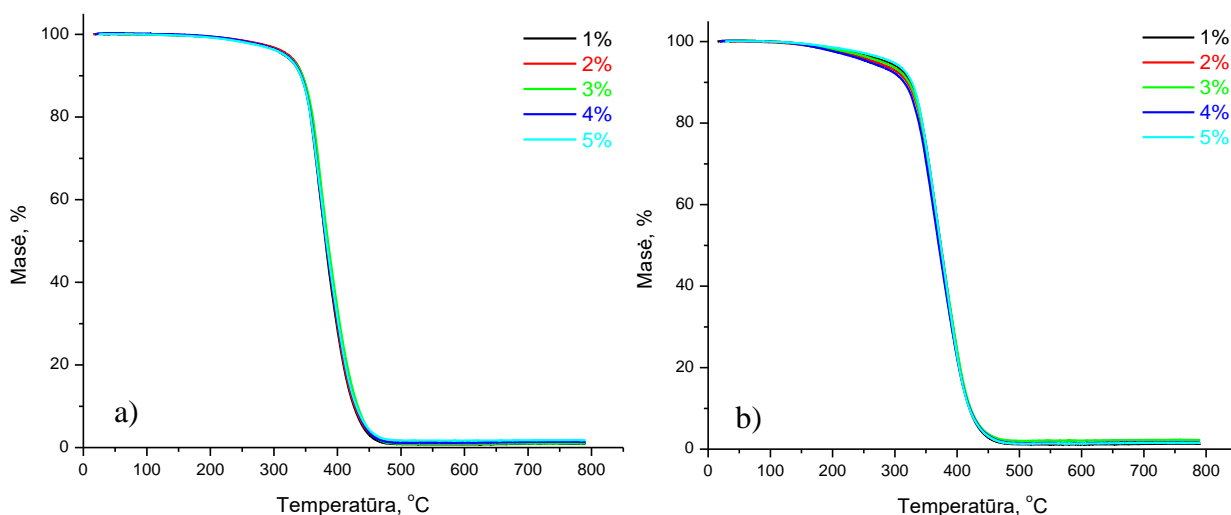
Polimerų terminis skilimas vyksta vienu etapu (žr. 3.3.5 pav. – 3.3.8 pav.).



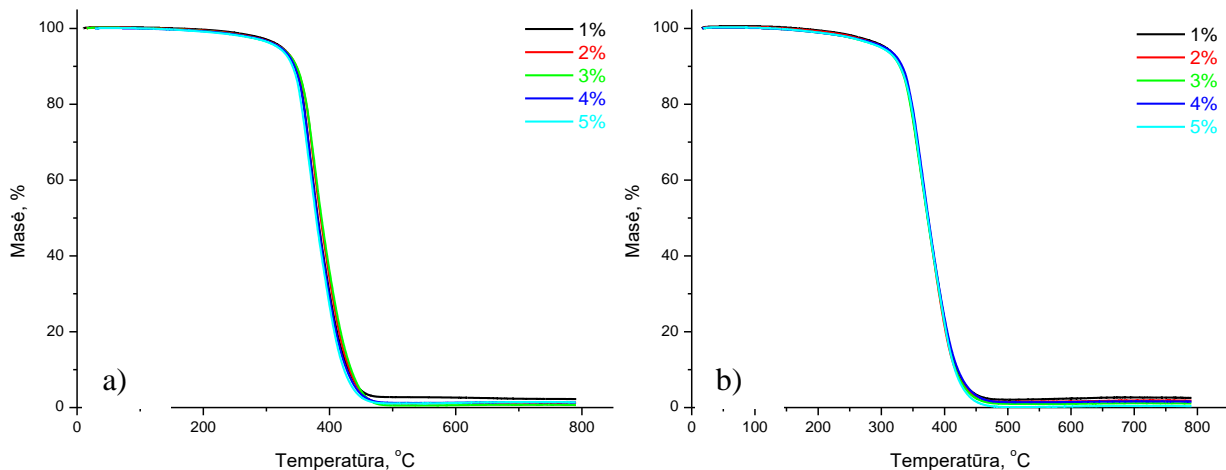
3.3.5 Pav. Polimerų **K1 – K10** TGA kreivės: **K1 – K5** (a), **K6 – K10** (b)



3.3.6 Pav. Polimerų K11 – K20 TGA kreivės: K11 – K15 (a), K16 – K20 (b)



3.3.7 Pav. Polimerų K21 – K30 TGA kreivės: K21 – K25 (a), K26 – K30 (b)



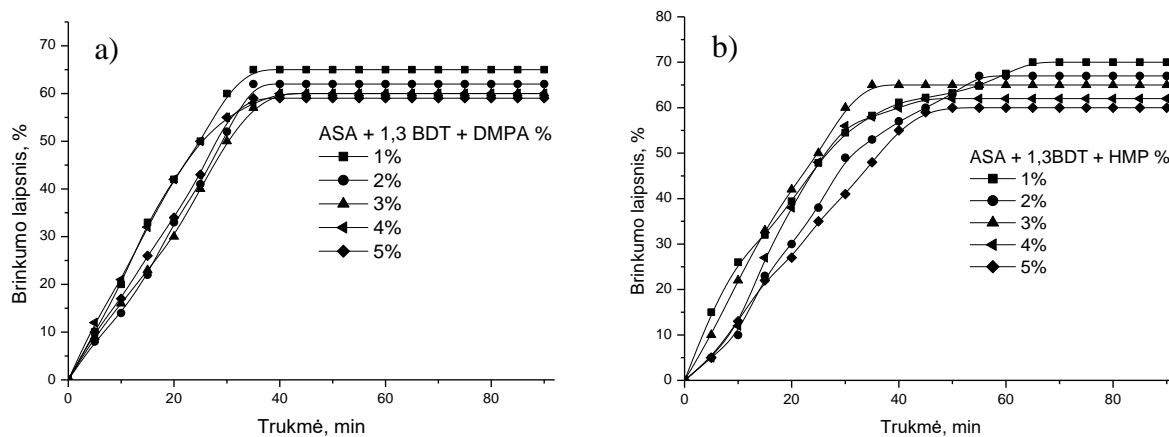
3.3.8 Pav. Polimerų K31 – K40 TGA kreivės: K31 – K35 (a), K36 – K40 (b)

3.4. Polimerų bandinių brinkumas

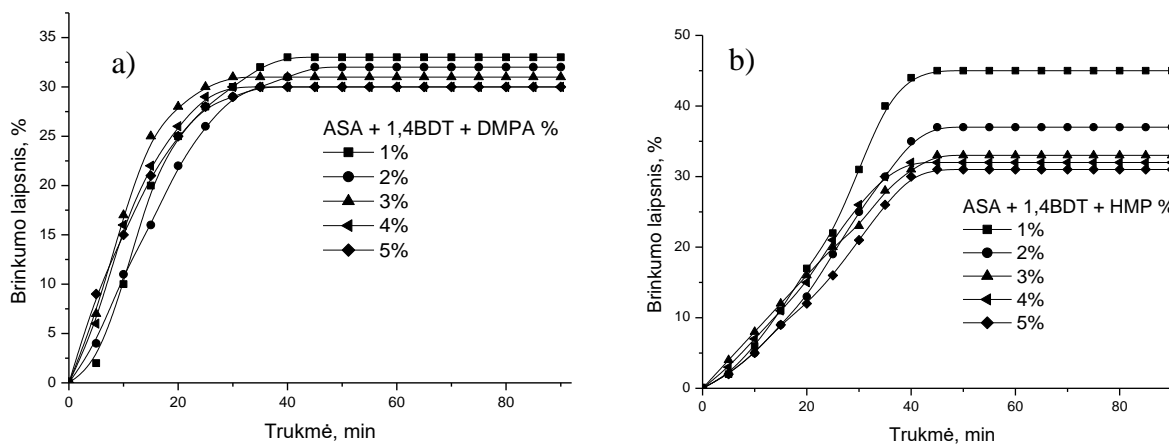
Polimerų brinkumo laipsnio priklausomybė nuo brinkinimo trukmės ištirta su skirtingais brinkikliais: poliniu organiniu tirpikliu chloroformu (žr. 3.4.1 pav., 3.4.2 pav.) ir nepoliniu organiniu tirpikliu toluenu (žr. 3.4.3 pav., 3.4.4 pav.). Nustatyta, kad didėjant fotoiniciatoriaus kiekiui kompozicijose, gautų polimerų brinkumo laipsnis brinkikliuose mažėja. Taip galėtų būti dėl to, kad, didėjant fotoiniciatoriaus kiekiui kompozicijose, polimeruose susidarė daugiau skersinių ryšių bei susidarė mažesnio dydžio tinklo akutės.

Maksimalus polimerų K1 – K5 brinkumo laipsnis chloroforme siekė 65 %, K11 – K15 – 70 %, K21 – K25 – 33 %, K31 – K35 – 45 %, o toluene: K1 – K5 – 40 %, K11 – K15 – 30 %, K21 – K25 – 33 %, K31 – K35 – 45 %.

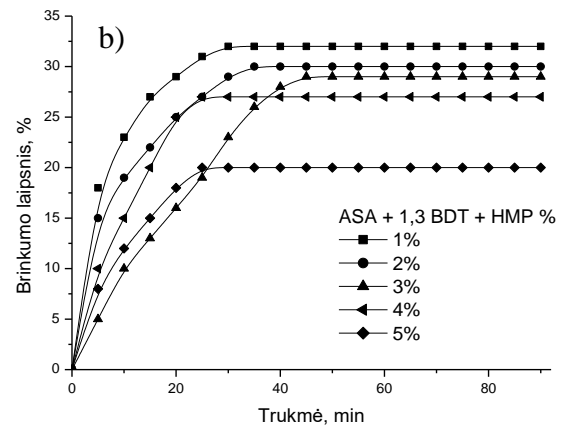
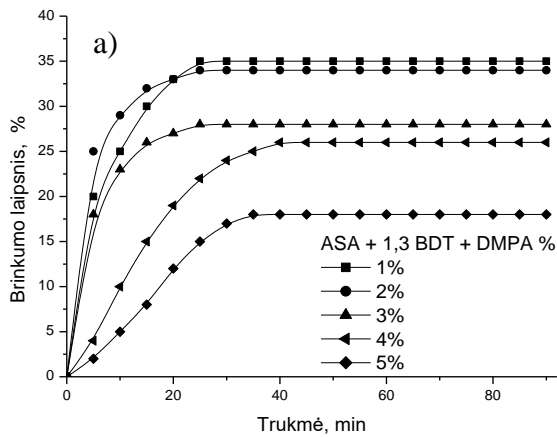
K21 – K25 – 23 %, **K31 – K35 – 24 %**. Chloroforme polimerų bandinių brinkumas žymiai didesnis nei toluene. Tokia brinkumo tendencija pasireiškia dėl didesnio chloroformo poliškumo. Taip pat pastebėta, kad polimeruose, į kurių sudėtį įeina **1,3BDT** fragmentai, brinkumo laipsnis yra didesnis, nei polimeruose su **1,4BDT** fragmentais, o bandiniai su **HMP** fotoiniciatoriumi pasižymi mažesniu brinkumo laipsniu, nei su **DMPA** fotoiniciatoriumi.



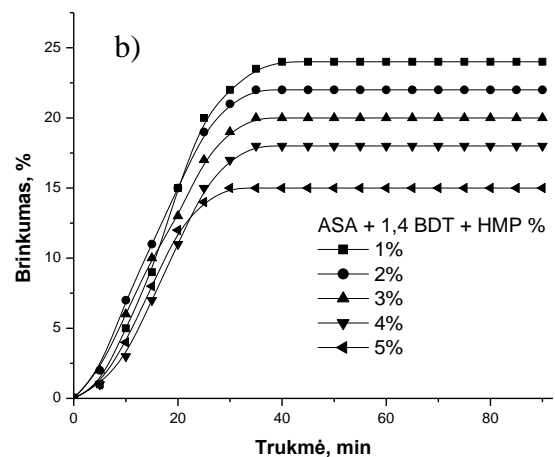
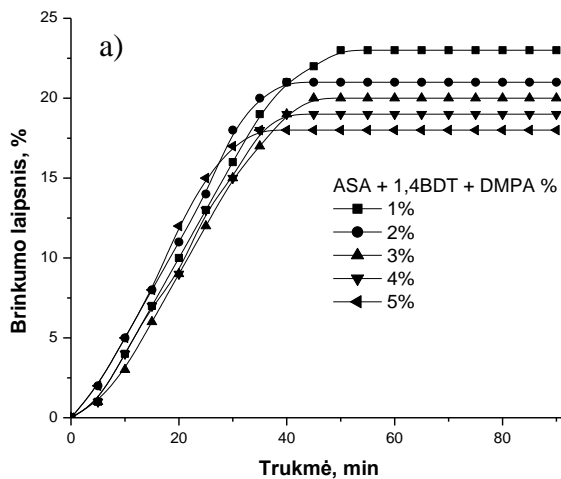
3.4.1 Pav. Polimerų **K1 – K5** (a), **K11 – K15** (b) brinkumo chloroforme kinetinės



3.4.2 Pav. Polimerų **K21 – K25** (a), **K31 – K35** (b) brinkumo chloroforme kinetinės kreivės



3.4.3 Pav. Polimerų **K1 – K5** (a), **K11 – K15** (b) brinkumo toluene kinetinės kreivės



3.4.4 Pav. Polimerų **K21 – K25** (a), **K31 – K35** (b) brinkumo toluene kinetinės kreivės

3.5. Polimerų bandinių kietumas spaudžiant

Polimerų bandinių išspaudimo rezultatai pateikti 3.5.1 lentelėje. Iš gautų rezultatų matyti, kad mažiausiai išspaudė **K1 – K5** bei **K21 – K25** polimerų bandiniai, kurių fotopolimerizacija buvo inicijuota **DMPA** fotoiniciatoriumi. Daugiausiai išspaudė **K11 – K15** bei **K31 – K35** polimerų bandiniai, kurių fotopolimerizacija buvo inicijuota **HMP** fotoiniciatoriumi. Šie rezultatai parodo, kad tvirtesni ir kietesni polimerai susidarė, naudojant **DMPA** fotoiniciatorių. Taip pat pastebėta, kad iš visų polimerų **K1 – K5** bandiniai yra kiečiausi, jų kietumas didėja, didėjant fotoiniciatoriaus kiekiui. Iš gautų bandymo rezultatų matyti, kad fotoiniciatoriaus kiekis

turi įtakos bandinių kietumui – kai fotopolimerizacija inicijuota su **HMP** fotoiniciatoriumi, mažiausiai išspaudė bandinys, kurio kompozicijoje naudotas fotoiniciatoriaus kiekis buvo 3 mol. %. Bandiniuose su **1,4BDT** ir **DMPA** fotoiniciatoriumi pastebėta atvirkštinė tendencija – su 3 mol. % fotoiniciatoriaus bandinys išspaudė labiausiai.

2.4.5.1 Lentelė. Polimerų **K1 – K5, K11 – K15, K21 – K25, K31 – K35** išspaudimo rezultatai

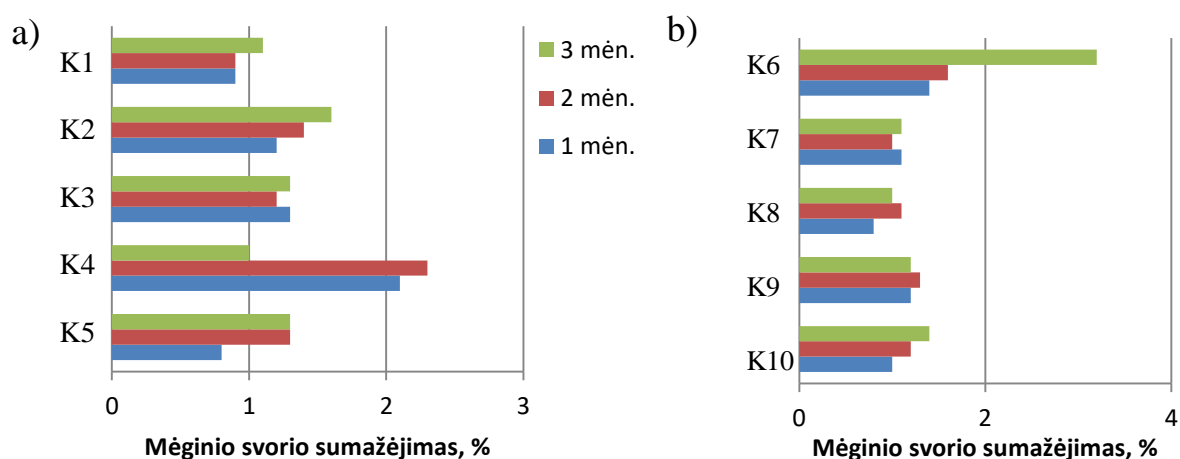
Polimeras	Ditiolis	FI	FI kiekis, %	Įsispaudimas, mm
K1	1,3BDT	DMPA	1	0,87
K2			2	0,84
K3			3	0,83
K4			4	0,81
K5			5	0,81
K11		HMP	1	1,43
K12			2	1,13
K13			3	1,09
K14			4	1,22
K15			5	1,31
K21	1,4BDT	DMPA	1	0,99
K22			2	0,98
K23			3	1,12
K24			4	1,00
K25			5	1,09
K31		HMP	1	1,36
K32			2	1,20
K33			3	1,03
K34			4	1,09
K35			5	1,51

3.6. Polimerų bioskaidumas

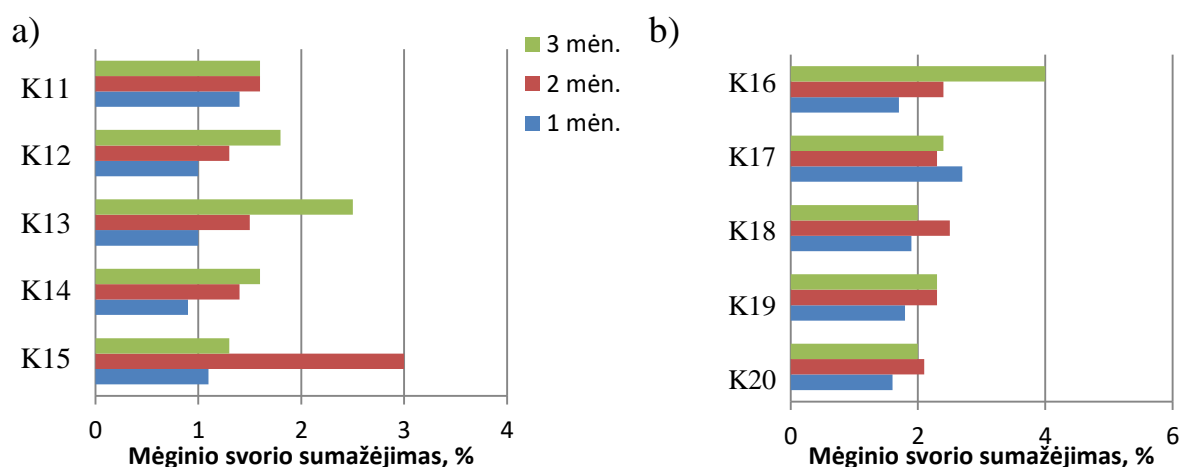
Tiriant polimerų bandinių bioskaidumą dirvožemyje buvo nustatyta, jog po 3 mėnesių visų bandinių svoris sumažėjo (žr. 3.6.1 pav. – 3.6.3 pav.), tačiau svorio pokyčiai buvo netolygūs.

Tokie netolygumai galėjo atsirasti dėl to, kad ne visų rūšių mikroorganizmai sugeba skaidyti šias medžiagas.

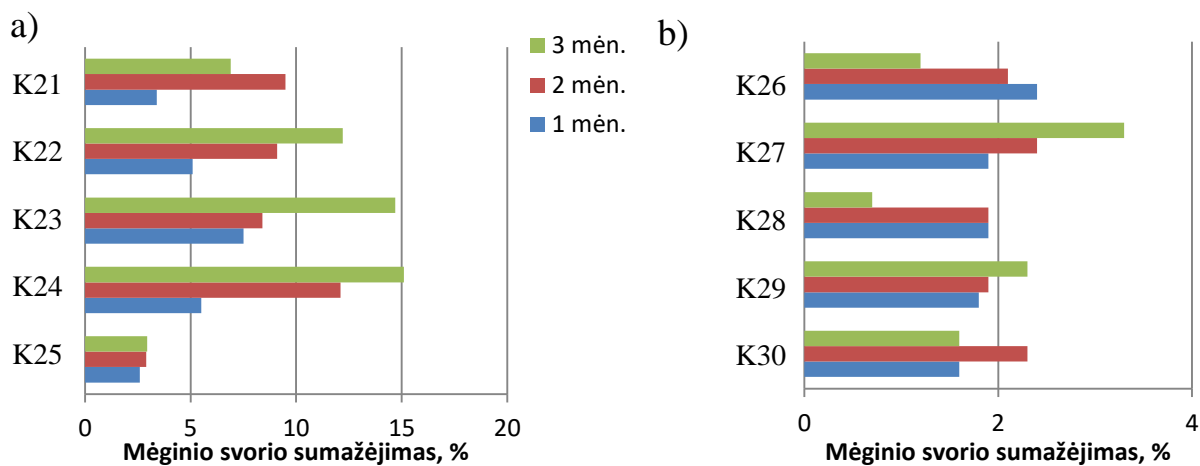
Gauti rezultatai parodė, kad polimerų **K1 – K5** bandinių po 3 mėnesių ekspozicijos dirvožemyje svorio sumažėjimas svyravo nuo 1 % iki 1,6 %, o **K6 – K9** – nuo 1 % iki 1,4 %, išskyrus **K10** – 3,2 %. Polimerų **K11 – K20** bioskaidumas didesnis: **K11 – K15** svorio sumažėjimas svyravo nuo 1,2 % iki 2,5 %, o **K16 – K19** – nuo 2 % iki 2,4 %, išskyrus **K20** – 4 %. **K21 – K25** pasižymėjo didžiausiu bioskaidumu – nuo 3 % iki 15 %, o **K26 – K30** – nuo 0,7 % iki 3,4 %. Polimerai, gauti naudojant **DMPA** fotoiniciatorių ir esant akrilgrupių ir tiogrupių 1:1 santykiui, pasižymi didesniu masės svorio sumažėjimu, nei su 1:2 santykiu. Tačiau bandiniai su **1,3BDT** ir **HMP** fotoiniciatoriumi, esant 1:1 ir 1:2 funkcinių grupių santykiui, pasižymi gana panašiomis svorio sumažėjimo vertėmis.



3.6.1 Pav. Polimerų **K1 – K5** (a), **K6 – K10** (b) bioskaidumas

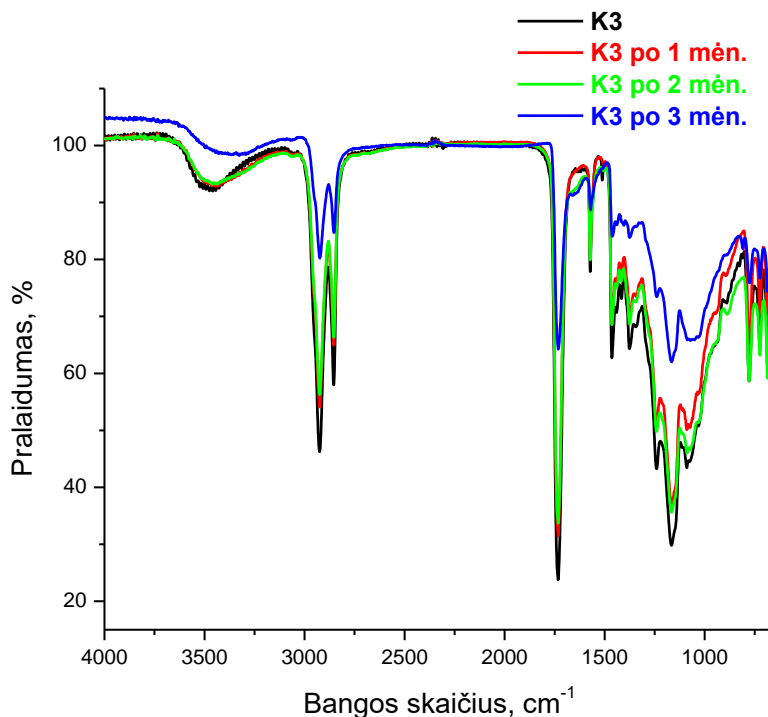


3.6.2 Pav. Polimerų **K11 – K15** (a), **K16 – K20** (b) bioskaidumas



3.6.3 Pav. Polimerų **K21 – K25** (a), **K26 – K30** (b) bioskaidumas

3.6.4 paveiksle pateikta polimerų **K3** IR spektrai prieš juos užkasant ir po 1, 2 bei 3 mėnesių kompostavimo. Matyti, kad funkcinių grupių signalai polimerų IR spektruose laikui bėgant mažėjo. Tai parodo funkcinių grupių skilimą kompostavimo metu. Ta pačia tendencija pasižymi ir kitų polimerų bandiniai.



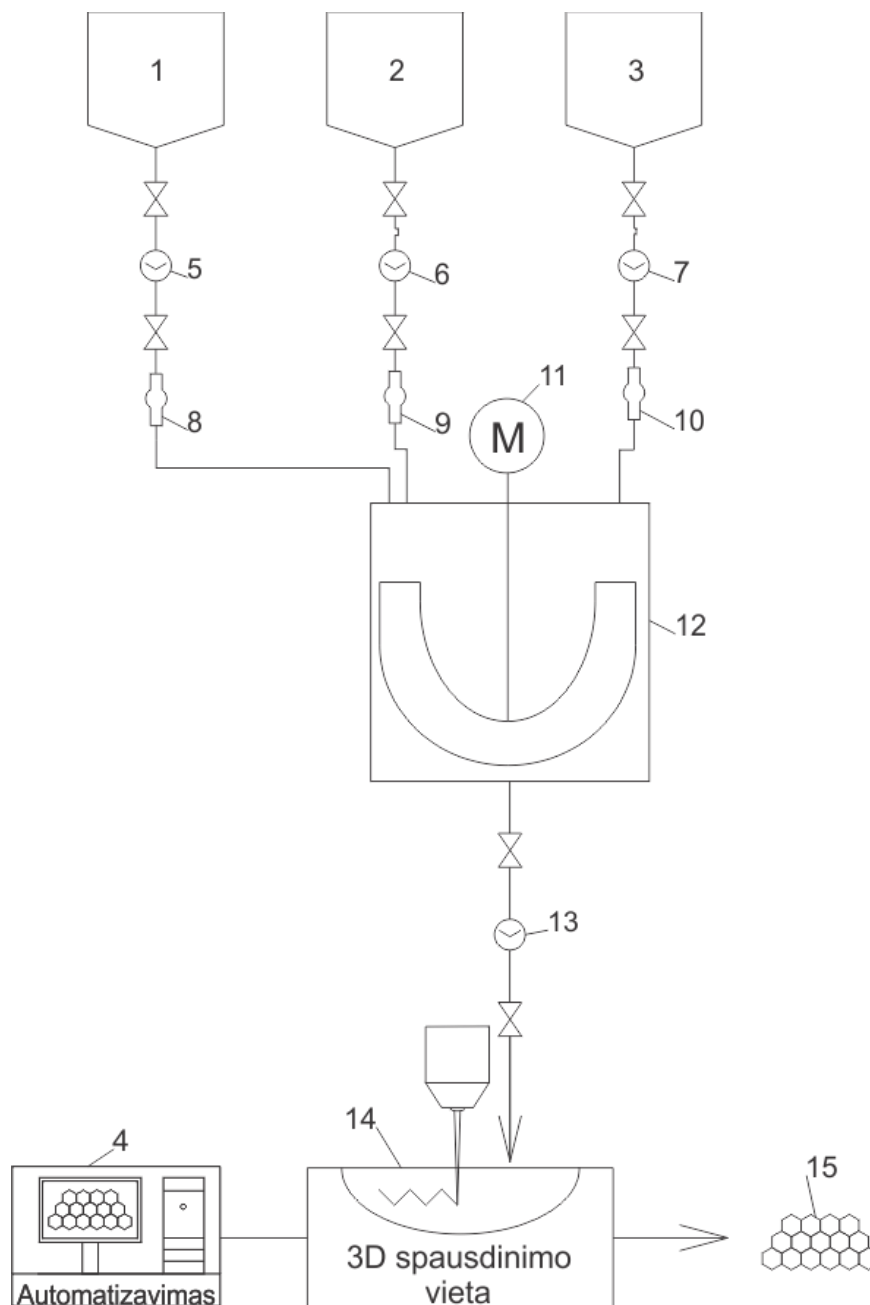
3.6.4 Pav. Polimerų **K3** IR spektrai prieš užkasant ir po 1, 2, 3 mėnesių kompostavimo laikotarpio

Zou'ou *et al.* [74] darbe buvo publikuota bioskaidžių nanokapsulių ir nanodalelių sintezė, naudojant tiol-eno reakciją. Autoriai naudojo 1,4-butandiolio bis(3-merkaptopropionatą) kaip susiuvimo agentą ir **DMPA** kaip fotoiniciatorių tam, kad pagamintų bioskaidžias alil-modifikuotas laktido polimerines nanodaleles ir nanokapsules. Šių tinklinių nanomedžiagų biologinis skilimas vyko, veikiant fermentams. Tyrimas atliktas dinaminės šviesos sklaidos metodu. Gauti rezultatai parodė, kad kai bandinys buvo panardintas į fermento tirpalą, I/I_0 (vidutinis intensyvumo išsibarstymas skilimo metu/ pradinis intensyvumo išsibarstymas) reikšmės sumažėjo daugiau kaip 90 % per 120 val.

Polimerų **K1** – **K30** bandinių bioskaidumas, palyginus su kitų autorių darbais, yra mažesnis. Maksimalus polimerų masės svorio sumažėjimas buvo 15 % po 3 mėnesių kompostavimo dirvožemyje.

4. Rekomendacijos

Remiantis eksperimentiniais duomenimis buvo sudaryta 3D gaminių iš akrilinto sojų aliejaus ir 1,3–benzenditiolio tinklinių polimerų gamybos technologinė schema (žr. 4.1 pav.).



4.1 Pav. 3D gaminių iš akrilinto sojų aliejaus ir 1,3–benzenditiolio tinklinių polimerų gamybos technologinė schema: 1 – 1,3–benzenditiolio talpa; 2 – akrilinto sojų aliejaus talpa; 3 – 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenono talpa; 4 – kompiuteris; 5, 6, 7, 13 – siurbliai; 8, 9, 10 – skaitikliai; 11 – variklis; 12 – periodinio veikimo sumaišymo įrenginys; 14 – optinis 3D spausdintuvas; 15 - gaminys

4.1 paveiksle pavaizduotas periodinis gamybos procesas. Pradiniai reagentai, 1,3-benzenditiolis iš talpos 1 ir akrilintas sojų aliejus iš talpos 2, siurbliais 5, 6 yra tiekiami į periodinį sumaišymo įrenginį 12. Sumaišius monomerus, į sumaišymo įrenginį 12 siurbliu 7 paduodamas fotoiniciatorius 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonas iš talpos 3. Sumaišius pradines medžiagas, reakcijos mišinys siurbliu 13 yra tiekamas į optinį 3D spausdintuvą 14, kuris formuoja prieš tai kompiuteriu 4 sumodeliuotą gaminį 15.

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

5.1 Profesinės rizikos veiksniai

Gaminant 3D gaminius iš akrilinto sojų aliejaus, 1,3-benzenditiolio bei 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono fotoiniciatoriaus, darbo aplinkoje susiduriama su kenksmingais ir pavojingais profesinės rizikos veiksniais. Kenksmingas veiksnys darbo aplinkoje gali sukelti ligą arba profesinę ligą, kuri gali būti pavojinga darbuotojo gyvybei, o dėl pavojingų veiksmių darbuotojas gali patirti ūmių sveikatos sutrikimų ar netgi numirti.

Profesinės rizikos veiksniai sutinkami 3D gaminių iš akrilinto sojų aliejaus ir 1,3-benzenditiolio tinklinių polimerų gamybos linijoje:

- Cheminiai veiksniai – pavojingos, toksiškos, dirginančios medžiagos.
- Fizikiniai veiksniai – triukšmas, ultravioletinė spinduliuotė, vibracija.
- Mechaniniai veiksniai – mechanizmų besisukančios ir judančios dalys.
- Biologiniai veiksniai – nėra.
- Psichologiniai–fiziologiniai veiksniai – psichologinis stresas, nervinės ar fizinės darbuotojo įtampos.

5.2 Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės

Asmeninės apsaugos priemonės skirtos žmonių apsaugai nuo nuodingųjų dujų ir garų, radioaktyviųjų medžiagų dalelių ir biologinių medžiagų (virusų, grybelių, bakterijų) žalojančio ar mirtino poveikio, taip pat nuo mechaninio, elektros ir drėgmės poveikio ekstremalių situacijų atvejais.

Šioje gamybos linijoje (žr. 4.1 pav.) reikalingos apsaugos priemonės:

- Akių ir/ arba veido apsauga – veido skydas ir sandariai priglundantys apsauginiai akiniai. Akims apsaugoti naudojamos priemonės, kurios išbandytos ir aprobuotos pagal atitinkamus vyriausybinius standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) EN 166 (ES).
- Odos apsauga – pirštinės, kurios turi būti nuimamos neliečiant išorinio paviršiaus, kad išvengtų produkto kontakto su oda. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti ES direktyvos 89/686/EEB ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.
- Kūno apsauga – pilnas komplektas, apsaugantis nuo chemikalų. Jei dirbama su 1,4–benzendioliu naudojami nepralaidūs drabužiai.
- Kvėpavimo organų apsauga – visą veidą dengiantis respiratorius su įvairios paskirties kasetėmis (JAV) arba ABEK (EN 14387) tipo respiratoriaus kasetės kaip papildomos prie techninių valdymo priemonių. Jei respiratorius yra vienintelė apsaugos priemonė, reikia naudoti visą veidą dengiantį oro tiekimo respiratorių. Jei dirbama su 1,4–benzendioliu bei su 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenonu, nuo kenksmingų dulkių reikia apsisaugoti naudojant P95 (JAV) arba P1 tipo (EU EN 143) nuo dalelių apsaugantį respiratorių. Didesniam saugumo lygiui užtikrinti naudoti OV/AG/P99 (JAV) arba ABEK-P2 (EU EN 143) respiratoriaus kasetes. Naudojami respiratoriai ir komponentai, kurie išbandyti ir aprobuoti pagal atitinkamus vyriausybinius standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) arba CEN (ES).

5.3 Priešgaisrinės priemonės

Gamybos metu turi būti taikomos tinkamos gesinimo priemonės:

- Vandens pusrslai;
- Alkoholiui atsparios putos;
- Sausas cheminis preparatas;
- Anglies dioksidas.

Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.

5.4 Pirmosios pagalbos priemonės

- Bendroji pagalba – kreiptis į gydytoją.
- Įkvėpus – jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.
- Patekus ant odos – nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.

- Patekus į akis – dėl atsargos praplauti akis tekančiu vandeniu. Jei į akis pateko 1,3–benzenditiolis – kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.
- Prarijus – asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.


5.5 Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai

Gamybos linijoje naudotos pradinės medžiagos (akrilintas sojų aliejus, 1,3–benzenditiolis ir 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenonas) yra klasifikuojamos kaip pavojingos medžiagos (žr. 5.5.1 lentelė).

5.5.1 Lentelė

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Akrilintas sojų aliejus		Atsargiai	Gali sukelti alerginę odos reakciją	Mūvėti apsaugines pirštines	Be kvapo
1,3–benzenditiolis		Pavojinga	Dirgina odą. Smarkiai pažeidžia akis. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Stengtis neįkvėpti garų. Mūvėti apsaugines pirštines ir naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu.	Be kvapo

5.5.1 Lentelės tęsinys

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
2,2– dimetoksi– 2– fenilacetofe nonas		Atsargiai	Gali sukelti alerginę odos reakciją. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Mūvėti apsaugines pirštines. Turinį/ talpą išpilti (išmesti) į įteisintą atliekų šalinimo įmonę.	Be kvapo

Išvados

1. Susintetinti ir apibūdinti tinkliniai akrilinto sojų aliejaus ir dviejų skirtingos struktūros benzenditiolių polimerai su dviem skirtingais fotoiniciatoriais ir skirtingu jų kiekiu.
2. Polimerizacijos greitis ir gautų polimerų savybės priklauso nuo akrilgrupių ir tiogrupių santykio, ditiolio struktūros, fotoiniciatoriaus ir jo kiekio kompozicijoje.
3. Nustatyta, kad greičiau fotopolimerizacija vyksta ir kietesni bandiniai gaunami, kai akrilgrupių ir tiogrupių santykis 1:1 ir naudojamas 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono fotoiniciatorius.
4. Didžiausiu kietumu pasižymėjo akrilinto sojų aliejaus ir 1,3-benzenditiolio tinklinio polimero bandinys, kai akrilgrupių ir tiogrupių santykis 1:1 ir kai naudotas 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono fotoiniciatorius.
5. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad susintetinti akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerai yra amorfinės medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūra yra $(-17 - 1) ^\circ\text{C}$.
6. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad susintetinti akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerai yra termiškai stabilūs, jų destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra $(317 - 350) ^\circ\text{C}$.
7. Polimerų netirpios frakcijos kiekis yra nuo 59 % iki 94 %. Nustatyta, kad naudojant akrilgrupių ir tiogrupių santykį 1:1, susidarė daugiau tinklinės struktūros polimero polimerizacijos produktuose, nei naudojant 1:2 santykį.
8. Maksimalus akrilinto sojų aliejaus ir 1,3-benzenditiolio tinklinių polimerų brinkumo laipsnis chloroforme su 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono fotoiniciatoriumi – 65 %, o toluene – 40 %. Naudojant kitą 2-hidroksi-2-metilpropiofenono fotoiniciatorių, chloroforme brinkumas siekė 70 %, o toluene – 30 %. Kompozicijų, sudarytų iš akrilinto sojų aliejaus, 1,4-benzenditiolio ir 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenono fotoiniciatoriaus, brinkumas chloroforme 33 %, o toluene – 23 %. Naudojant 2-hidroksi-2-metilpropiofenono fotoiniciatorių, chloroforme brinkumas siekė 45 %, o toluene – 24 %. Nustatyta, kad didėjant fotoiniciatoriaus kiekiui kompozicijose, gautų polimerų brinkumo laipsnis brinkikliuose mažėja.
9. Nustatyta, kad akrilinto sojų aliejaus ir aromatinių ditiolių polimerų bandinių svoris sumažėjo nuo 1 % iki 15 % po 3 mėnesių kompostavimo.

Literatūros sąrašas

1. Lawate, S. S.; Lal, K.; Huang, C. Vegetable oils-structure and performance. New York: CRC Press, 1997; p 103–116.
2. Tanrattanakul, V.; Saithai, P. Mechanical properties of bioplastics and bioplastic–organoclay nanocomposites prepared from epoxidized soybean oil with different epoxide contents. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 114, p. 3057–3067.
3. Saithai, P.; Tanrattanakul, V.; Chinpa, W.; Kaewtathip, K.; Dubreucq, E. Synthesis and characterization of triglyceride-based copolymer from soybean oil. *Materials Science Forum*, 2011, vol. 695, p. 320–323.
4. Bhardwaj, R.; Mohanty, A. K. Advances in the properties of polylactides based materials: A review. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2007, vol. 1, p. 191–209.
5. Sumerlin, B.S.; Vogt, A.P. Macromolecular engineering through click chemistry and other efficient transformations. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, p. 1–13.
6. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Luhs, W.; Machmuller, G.; Metzger, J.O.; Klaas, M.R.; Schafer, H.J.; Schneiderusch, M.P. Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, vol. 39, p. 2206–2224.
7. Ronda, J.C.; Lligadas, G.; Galià, M.; Cádiz, V. A renewable approach to thermosetting resins. *Reactive & Functional Polymers*, 2012, vol. 73, p. 381–395.
8. Khot, S.N.; Lascala, J.J.; Can, E.; Morye, S.S.; Williams, G.; Palmese, G.R.; Kusefoglou, S.H.; Wool, R.P. Development and Application of Triglyceride–Based Polymers and Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 82, p. 703–723.
9. Force, C.G.; Starr, F.S. Vegetable oil adducts as emollients in skin and hair care products. US 4,740,367 A. 26 04 1988.
10. Meffert, A.; Kluth, H. Process for the preparation of modified triglycerides. US 4,886,893 A. 12 12 1989.
11. Rangarajan, B.; Havey, A.; Grulke, E.A.; Culnan, P.D. Kinetic parameters of a two-phase model for *in situ* epoxidation of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1995, vol. 72, p. 1161–1169.
12. Zaher, F.A.; El-Malla, M.H.; El-Hefnawy, M.M. Kinetics of oxirane cleavage in epoxidized soybean oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1989, vol. 66, 698–700.
13. Friedman, A.; Polovsky, S.B.; Pavlichko, J.P.; Moral, L.S. Hydroxylated milk glycerides. US 5,576,027 A. 19 11 1996.

14. Swern, D.; Billen, G.N.; Findley, T.W.; Scanlan, J.T. Hydroxylation of monounsaturated fatty materials with hydrogen peroxide. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1945, vol. 67, 1786–1789.
15. Sonntag, N.O.V. Glycerolysis of fats and methyl esters. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1982, vol. 59, 795–802.
16. Solomon, D.H. *The Chemistry of Organic Film Formers*. New York: Wiley-Interscience, 1967, 369 p.
17. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Ed. Swern, D.; Bailey, A.E., New York: Wiley-Interscience, 1985, 353 p.
18. Hellsten, M.; Harwigsson, I.; Brink, C. Alkoxyated alkanolamide together with an ionic surfactant as friction-reducing agent. US 5,911,236. 15 06 1999.
19. Cain, F.W.; Kuin, A.J.; Cynthia, P.A.; Quinlan, P.T. Fat blends containing diglycerides. US 5,912,042. 15 06 1995.
20. Lu, Y.; Larock, R.C. Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications. *ChemSusChem*, 2009, vol. 2, p. 136–147.
21. Bantchev, G. B.; Kenar, J. A.; Biresaw, G.; Han, M. G. Free Radical Addition of Butanethiol to Vegetable Oil Double Bonds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, vol. 57, p. 1282–1290.
22. Lowe, A. B. Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update. *Polymer Chemistry*, 2014, vol. 5, p. 4820–4870.
23. Liu, Z. S.; Doll, K. M.; Holser, R. A. Boron trifluoride catalyzed ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil in liquid carbon dioxide. *Green Chemistry*, 2009, vol. 11, p. 1774–1780.
24. Mauck, S.C.; Wang, S.; Ding, W.; Rohde, B.J.; Fortune, C.K.; Yang, G.; Ahn, K.S.; Robertson, M.L. Biorenewable Tough Blends of Polylactide and Acrylated Epoxidized Soybean Oil Compatibilized by a Polylactide Star Polymer. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, p 1605–1615.
25. Klaas, M.R.; Warwel, S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 1999, vol. 9, p. 125–132.
26. Zhang, D.; Liang, H.; Bu, J.; Xiong, L.; Huang, S.; Zhang, D.D.; Liang, H.B.; Bu, J.; Xiong, L.; Huang, S. M. UV curable soybean-oil hybrid systems based on thiol-acrylate and thiol-ene-acrylate chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, Vol. 132, 42095.
27. Liu, Z.; Erhan, S.Z.; Xu, J. Preparation, characterization and mechanical properties of resin nanocomposites. *Journal of Polymer*, 2005, vol. 46, p. 10119–10127.

28. Gu, H.; Ren, K.; Martin, D. J. Interdiffusion and crosslinking in thermoset latex films. *Journal of Coatings Technology*, 2002, vol. 74, p. 49–63.
29. Lee, S-H.; Lee, S-Y.; Lim, H-K.; Nam, J-D.; Kye, H-S; Lee, Y-K. Preparation and Properties of Plasticized Cellulose Diacetate Using Triacetine/Epoxidized Soybean Oil. *Polymer Korea*, 2006, vol. 30, p. 202–206.
30. Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. Epoxidised soybean oil as a potential source of high temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*, 2002, vol. 15, p. 247–254.
31. Suman, M.; La Tegola, S.; Catellani, D.; Bersellini, U. Liquid Chromatography–Electrospray Ionization–Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Epoxidized Soybean Oil in Food Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53, p. 9879–9884.
32. Webster, D.C.; Sengupta, P.P.; Chen, Z.; Pan, X.; Paramarta, A. Highly functional epoxidized resins and coatings. US 9,096,773. 04 09 2015.
33. Meissner, M.; Thompson, H.W. The photolysis of mercaptans, *Transactions of the Faraday Society*, 1938, vol. 34, p. 1238–1239.
34. Knight, A.R. Photochemistry of thiol, in: S. Patai (Ed.), *The Chemistry Thiol Group*. John Wiley & Sons, Interscience Publishers, 1974, vol. 1, p. 481–956.
35. Hoyle, C.E.; Bowman, C.N. Thiol-ene click chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, p. 1540–1573.
36. Jonkheijm, P.; Weinrich, D.; Köhn, M.; Engelkamp, H.; Christianen, P. C. M.; Kuhlmann, J.; Maan, J. C.; Nüsse, D.; Schroeder, H.; Wacker, R.; Breinbauer, R.; Niemeyer, C. M.; Waldmann, H. Photochemical Surface Patterning by the Thiol-Ene Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, p. 4421–4424.
37. Khire, V. S.; Yi, Y.; Clark, N. A.; Bowman, C. N. Formation and Surface Modification of Nanopatterned Thiol-ene Substrates using Step and Flash Imprint Lithography. *Advanced Materials*, 2008, vol. 20, p. 3308–3313.
38. Reddy, S. K.; Sebra, R. P.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. Living radical photopolymerization induced grafting on thiol–ene based substrates. *Journal of Polymer Science*, 2005, vol. 43, p. 2134–2144.
39. Hagberg, E. C.; Malkoch, M.; Ling, Y. B.; Hawker, C. J.; Carter, K. R. Effects of Modulus and Surface Chemistry of Thiol-Ene Photopolymers in Nanoimprinting. *Nano Letters*, 2007, vol. 7, p. 233–237.
40. Khire, V. S.; Kloxin, A.; Clouch, C. L.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. Synthesis, characterization and cleavage of linear polymers attached to silica nanoparticles formed

- using thiol-acrylate conjugate addition reactions *Journal of Polymer Science*, 2008, vol. 46, p. 6896–6906.
41. Khire, V. S.; Lee, T. Y.; Bowman, C. N. Synthesis, Characterization and Cleavage of Surface-Bound Linear Polymers Formed Using Thiol–Ene Photopolymerizations. *Macromolecules*, 2008, vol. 41, p. 7440–7447.
 42. Harant, A.W.; Khire, V. S.; Thibodaux, M. S.; Bowman, C. N. Thiol–Ene Photopolymer Grafts on Functionalized Glass and Silicon Surfaces. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, p. 1461–1466.
 43. Boutevin, B.; Chaib, M.; Robin, J.J. Synthesis of monodisperse macromolecular diisocyanate. *Polymer Bulletin*, 1991, vol. 26, p. 177–179.
 44. Türünç, O.; Meier, M.A.R. Fatty acid derived monomers and related polymers via thiol-ene (click) additions. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, vol. 31, p. 1822–1826.
 45. Koenig, N.; Sasin, G.; Swern, D. Organic sulfur derivatives. Preparation and properties of some long-chain mercapto acids and related compounds. *Journal of Organic Chemistry*, 1958, vol. 23, p. 1525–1530.
 46. Malinauskas, M.; Farsari, M.; Piskarskas, A.; Juodkasis, S. Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances. *Physics Reports*, 2013, vol. 533, p. 1–31.
 47. Denk, W.; Strickler, J.; Webb, W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990, vol. 248, p. 73–76.
 48. Lin, H.; Jia, B.H.; Gu, M. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct laser printing nanofabrication. *Optics Letters*, 2011, vol. 36, p. 406–408.
 49. Mills, B.; Grant-Jacob, J.A.; Feinaeugle, M.; Eason, R.W. Single-pulse multiphoton polymerization of complex structures using a digital multimirror device. *Optics Express*, 2013, vol. 21, p. 14853–14858.
 50. Nielson, R.; Kaehr, B.; Shear, J.B. Microreplication and design of biological architectures using dynamic-mask multiphoton lithography. *Small*, 2009, vol. 5, p. 120–125.
 51. Serbin, J.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B. Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties. *Optics Express*, 2004, vol. 12, p. 5221–5228.
 52. Maruo, S.; Fourkas, J.T. Recent progress in multiphoton microfabrication. *Laser & Photonics Reviews*, 2008, vol. 2, p. 100–111.

53. Park, S.H.; Yang, D.Y.; Lee, K.S. Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices. *Laser & Photonics Reviews*, 2009, vol. 3, p. 1–11.
54. Farsari, M.; Huang, S.; Birch, P.; Claret-Tournier, F.; Young, R.; Budgett, D.; Bradfield, C.; Chatwin, C. Microfabrication by use of a spatial light modulator in the ultraviolet: experimental results, *Optics Letters*, 1999, vol. 24, p. 549–550.
55. Farsari, M.; Claret-Tournier, F.; Huang, S.; Chatwin, C.R.; Budgett D.M.; Birch, P.M.; Young, R.C.D.; Richardson, J.D. A novel high-accuracy microstereolithography method employing an adaptive electro-optic mask, *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, vol. 107, p. 167–172.
56. Calvert, P. Inkjet printing for materials and devices, *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, p. 3205–3299.
57. Gibson, I.; Shi, D. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process. *Rapid Prototyping Journal*, 1997, vol. 3, p. 129–136.
58. Brigo, L.; Carofiglio, T.; Fregonese, C.; Meneguzzi, F.; Mistura, G.; Natali, U.; Tonellato, U. An optical sensor for pH supported onto tentagel resin beads. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, vol. 130, p. 477–482.
59. Cygan, Z. T.; Cabral, J. T.; Beers, K. L.; Amis, E. J. Microfluidic Platform for the Generation of Organic-Phase Microreactors. *Langmuir*, 2005, vol. 21, p. 3629–3634.
60. Natali, M.; Begolo, S.; Carofiglio, T.; Mistura, G. Rapid prototyping of multilayer thiolene microfluidic chips by photopolymerization and transfer lamination. *Lab on a Chip*, 2008, vol. 8, p. 492–494.
61. Hung, L-H.; Lin, R.; Lee, A. P. Rapid microfabrication of solvent-resistant biocompatible microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 2008, vol. 8, p. 983–987.
62. Cabral, J. T.; Hudson, S. D.; Harrison, C.; Douglas, J. F. Frontal Photopolymerization for Microfluidic Applications. *Langmuir*, 2004, vol. 20, p. 10020–10029.
63. Good, B. T.; Reddy, S.; Davis, R. H.; Bowman, C. N. Tailorable low modulus, reversibly deformable elastomeric thiol–ene materials for microfluidic applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 120, p. 473–480.
64. Dickey, M. D.; Collister, E.; Raines, A.; Tsiartas, P.; Holcombe, T.; Sreenivasan, S. V.; Bonnacaze, R. T.; Willson, C. G. Photocurable Pillar Arrays Formed via Electrohydrodynamic Instabilities. *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, p. 2043–2049.
65. Pogantsch, A.; Rentenberger, S.; Langer, G.; Keplinger, J.; Kern, W.; Zojer, E. Tuning the Electroluminescence Color in Polymer Light-Emitting Devices Using the Thiol-Ene Photoreaction. *Advanced Functional Materials*, 2005, vol. 15, p. 403–409.

66. Crowe, J. A.; Genzer, J. Creating Responsive Surfaces with Tailored Wettability Switching Kinetics and Reconstruction Reversibility. *Journal of American Chemical Society*, 2005, vol. 127, p. 17610–17611.
67. Moran, I. W.; Briseno, A. L.; Loser, S.; Carter, K. R. Device Fabrication by Easy Soft Imprint Nano-Lithography. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, p. 4595–4601.
68. Yi, Y. W.; Khire, V.; Bowman, C. N.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A. Organization of liquid crystals on submicron scale topographic patterns with fourfold symmetry prepared by thiolene photopolymerization-based nanoimprint lithography. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, 093518–093518-6.
69. Campos, L. M.; Meinel, I.; Guino, R. G.; Schierhorn, M.; Gupta, N.; Stucky, G. D.; Hawker, C. J. Highly Versatile and Robust Materials for Soft Imprint Lithography Based on Thiol-ene Click Chemistry. *Advanced Materials*, 2008, vol. 20, p. 3728–3733.
70. Matukonis, A.; Palaima, J.; Vitkauskas, A. *Tekstilės medžiagotyra*. Vilnius: Mokslas, 1976, 418 p.
71. Uygun, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. Influence of type of initiation on thiol-Ene “click” chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, vol. 211, p. 103–110.
72. Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J.-P.; Robina, J.-J. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal of polymer science*, 2011, vol. 49, p. 2434–2444.
73. Li, C.; Tan, J.; Gu, J.; Xue, Y.; Qiao, L.; Zhang, Q. Facile synthesis of imidazole microcapsules via thiol-click chemistry and their application as thermally latent curing agent for epoxy resins. *Composites Science and Technology*, 2017, vol. 142, p. 198–206.
74. Zou, J.; Hew, C.C.; Themistou, E.; Li, Y.; Chen, C.K.; Alexandridis, P.; Cheng, C. Clicking well-defined biodegradable nanoparticles and nanocapsules by UV-induced thiol-ene cross-linking in transparent miniemulsions. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, p. 4274–4277.