



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Miglė Lebedevaitė

AKRILINTO SOJŲ ALIEJAUS KOPOLIMERAI
OPTINIAM 3D SPAUSDINIMUI

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. dr. Jolita Ostrauskaitė

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

AKRILINTO SOJŲ ALIEJAUS KOPOLIMERAI

OPTINIAM 3D SPAUSDINIMUI

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

(parašas) Prof. dr. Jolita Ostrauskaitė

(data)

Recenzentas

(parašas) Prof. dr. Gintaras Buika

(data)

Projektą atliko

(parašas) Miglė Lebedevaitė

(data)

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E. Valatka
Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-3
2018 m. balandžio mėn. 11 d.

Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėjas
prof. dr. J.V. Gražulevičius
2018 m. gegužės mėn. 2 d.

Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio

MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Išduota studentei Miglei Lebedevaitei

1. Projekto tema: Akrilinto sojų aliejaus kopolimerai optiniam 3D spausdinimui
2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas – susintetinti akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir aromatinių komonomerų kopolimerus, ištirti fotopolimerizacijos kinetiką ir gautų polimerų savybes.

Darbo uždaviniai: ištirti akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir vanilino dimetakrilato arba divinilbenzeno fotosusiuavimo reakcijos kinetiką; charakterizuoti gautus tinklinius polimerus; ištirti gautų polimerų termines ir mechanines savybes; palyginti kompozicijų su divinilbenzenu ir vanilino dimetakrilatu reakcijos greitį ir gautų polimerų savybes.

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 2018 m. balandžio mėn. 10 d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2018 m. gegužės mėn. 31 d.

Vadovas: Prof. dr. Jolita Ostrauskaitė

2018-05-30
(parašas, data)

Užduotį gavau: Miglė Lebedevaite

2018-04-10
(parašas, data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Miglė Lebedevaitė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija, 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Akrilinto sojų aliejaus kopolimerai optiniam 3D spausdinimui“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 _____ m. _____ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Miglė Lebedevaitė**, baigiamasis projektas tema „Akrilinto sojų aliejaus kopolimerai optiniam 3D spausdinimui“ 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

- 3D spausdinimas – trimatis spausdinimas;
- AESA – akrilintas epoksidintas sojų aliejus;
- AESA-St – akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir stireno kopolimerai;
- DMPA – 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonas;
- DSC – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
- DVB – divinilbenzenas;
- ESA – epoksidintas sojų aliejus;
- FTIR – Furjeinfraraudonoji spektroskopija;
- G' – tampros (kaupino) modulis;
- G'' – klamos (nuostolių) modulis;
- HDDA – 1,6-heksandiolio diakrilatas
- IBOA – izobornilakrilatas;
- NFK – netirpios frakcijos kiekis;
- RŠ – regimoji šviesos spektro dalis;
- SLA – stereolitografija;
- T_g – stiklėjimo temperatūra;
- $\tan\delta$ – slopinimo faktorius;
- TGA – termogravimetrinė analizė;
- TMPTA – trimetilolpropantriakrilatas;
- TPGDA – tripropilenglikolio diakrilatas;
- UV – ultravioletinė spinduliuotė;
- VDM – vanilino dimetakrilatas.

TURINYS

SANTRUMPOS.....	5
SANTRAUKA.....	7
SUMMARY.....	8
IŽANGA.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1 Optinis 3D spausdinimas.....	10
1.2 Akrilatai fotosusiuavimo reakcijoms.....	12
1.3 Sojų aliejus ir jo dariniai.....	14
1.4 Vanilinas ir jo dariniai.....	17
1.5 Reaktyvieji tirpikliai. Mirsenas.....	19
1.6 Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	21
2. TIRIAMOJI (EKSPERIMENTINĖ) DALIS.....	22
2.1. Medžiagos ir metodai.....	22
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	28
2.2.1. Fotopolimerizacijos kinetika.....	28
2.2.2. Polimerų struktūra.....	34
2.2.3. Terminės polimerų savybės.....	42
2.2.4. Mechaninės polimerų savybės.....	45
3. REKOMENDACIJOS.....	49
4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA.....	51
5. IŠVADOS.....	55
6. LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	56

Lebedevaitė, Miglė. Akrilinto sojų aliejuas kopolimerai optiniam 3D spausdinimui. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Jolita Ostrauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: *akrilintas sojų aliejus, vanilino dimetakrilatas, mirsenas, tinkliniai polimerai, fotopolimerizacija.*

Kaunas, 2017. 63 p.

SANTRAUKA

Trikomponenčių sistemų, sudarytų iš gamtinės kilmės monomerų, fotopolimerizacija atlikta, naudojant 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenono fotoiniciatorių ir nenaudojant organinių tirpiklių. Akrilintas sojų aliejus pasirinktas kaip pagrindinis gamtinės kilmės monomeras, vanilino dimetakrilatas pasirinktas kaip gamtinis aromatinis junginys, pagerinantis mechanines, termines, reologines polimero savybes, ir mirsenas pasirinktas kaip reaktyvusis tirpiklis, dalyvaujantis reakcijoje ir pagerinantis sistemos homogeniškumą bei mažinantis reakcijos mišinio klampą. Palyginimui, analogiški tyrimai atlikti vanilino dimetakrilatą pakeičiant sintetiniu stabiliu aromatinium junginiu divinilbenzenu, dažnai naudojamu sintetinių polimerų sintezėje susiuvimo agentu.

Nustatyta, kad šių trikomponenčių sistemų fotopolimerizacijos greitis ir gautų tinklinių polimerų reologinės, mechaninės ir terminės savybės priklauso nuo pradinių medžiagų kiekio reakcijos mišinyje. Didesnis mirseno kiekis skystina ir homogenizuoja reakcijos mišinį, bet mažina reakcijos greitį ir gautų polimerų mechaninių ir terminių charakteristikų vertes. Didinant aromatinių komonomerų kiekį, gauti geresnių mechaninių ir terminių savybių polimerai. Nustatyta, kad sintetinių stabilų divinilbenzeną pakeičiant gamtinės kilmės aromatinium junginiu vanilino dimetakrilatu, greičiau vyksta fotosusiuvimo reakcija, gaunamas didesnis netirpios frakcijos kiekis, geresnės mechaninės ir terminės tinklinių polimerų savybės.

Lebedevaitė, Miglė. *Acrylated Soybean Oil Copolymers for Optical 3D Printing: Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor prof. dr. Jolita Ostrauskaitė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.*

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

Key words: *acrylated soybean oil, vanillin dimethacrylate, myrcene, cross-linked polymers, photopolymerization.*

Kaunas, 2017. 63 p.

SUMMARY

Photocross-linked polymers were obtained from three biobased monomers using 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone as photoinitiator and without any organic solvent in the system. Acrylated soybean oil was the main biobased comonomer; vanillin dimethacrylate was used as a natural aromatic compound improving polymer thermal, mechanical, and rheological properties; myrcene was used as reactive diluent, which homogenized monomer mixture, reduced viscosity and became a permanent part of polymer network. For comparison, analogous studies have been carried out with the synthetic stable aromatic compound divinylbenzene, often used as a synthetic cross-linking agent in polymer synthesis, which replaced vanillin dimethacrylate.

It was determined that photopolymerization rate and properties of the cross-linked polymers depended on the amount of monomers in composition. Better viscosity and homogenisation of the system was obtained with increasing amount of myrcene, while the reduction of polymerization rate, worse mechanical and thermal properties were observed in such case. Higher amount of aromatic compound improved mechanical and thermal properties of polymers. It was determined that the replacement of divinylbenzene by vanillin dimethacrylate in the system led to the higher photopolymerization rate, higher amount of polymer insoluble fraction, better mechanical and thermal properties of polymers.

IŽANGA

Pastaruoju metu, 3D spausdinimas tapo itin populiarus ne tik mokslinėse laboratorijose, bet ir kasdieniame gyvenime. Per kelerius metus itin išpopuliarėję vadinamieji „staliniai“ 3D spausdintuvai, tapo prieinami paprastam vartotojui. Tokiais įrenginiais ne tik sukuriamos naujos meno formos bei vystomas kūrybingumas, tačiau sukuriami nauji prototipai bei technologijos. Spausdinami namai, įvairūs kaulai ir sąnariai, ar kuriami sudėtingi žmogaus organų karkasai, skirti ląstelėms auginti – tai tik kelios sritys, kur 3D spausdinimas tapo inovacijų priežastimi. Optinis 3D spausdinimas – yra procesas, kurio metu šviesai jautrios medžiagos yra polimerizuojamos, apšvietus UV/RŠ spinduliais. Šviesos pagalba itin greitai ir lengvai gaunami tvirti trimačiai objektai.

Dėl didelio populiarumo ir susidomėjimo, ši sritis susiduria su nauja problema. Didžioji dalis medžiagų, naudojamų 3D spausdinimui, yra išgaunamos iš naftos produktų. Dėl senkančių naftos išteklių, būtina ieškoti alternatyvių medžiagų, kurios būtų ne tik iš atsinaujinančių šaltinių, tačiau pasižymėtų savybėmis, panašiomis į sintetinių stabilių medžiagų savybes, o panaudotos ir patekė į aplinką - suskiltų į nekenksmingas medžiagas.

Augaliniai aliejai, terpenai, vanilinas - keletas atsinaujinančių žaliavų pavyzdžių, kurias tiesiogiai arba chemiškai modifikavus galima panaudoti optiniam 3D spausdinimui. Šiuo metu optiniam 3D spausdinimui naudojamos komercinės medžiagos yra tik sintetinės. Todėl poreikis sukurti fotojautrių medžiagų kompozicijas iš gamtinės kilmės medžiagų, kurias būtų galima panaudoti optiniam 3D spausdinimui, o gautų polimerų savybės prilygtų sintetinių polimerų savybėms, yra ypatingai didelis.

Darbo tikslas – susintetinti akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir aromatinių komonomerų kopolimerus, ištirti fotopolimerizacijos kinetiką ir gautų polimerų savybes.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti uždaviniai:

- Ištirti akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir vanilino dimetakrilato arba divinilbenzeno fotosusiuavimo reakcijos kinetiką;
- Charakterizuoti gautus tinklinius polimerus;
- Ištirti gautų polimerų termines ir mechanines savybes;
- Palyginti kompozicijų su divinilbenzenu ir vanilino dimetakrilatu reakcijos greitį ir gautų polimerų savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

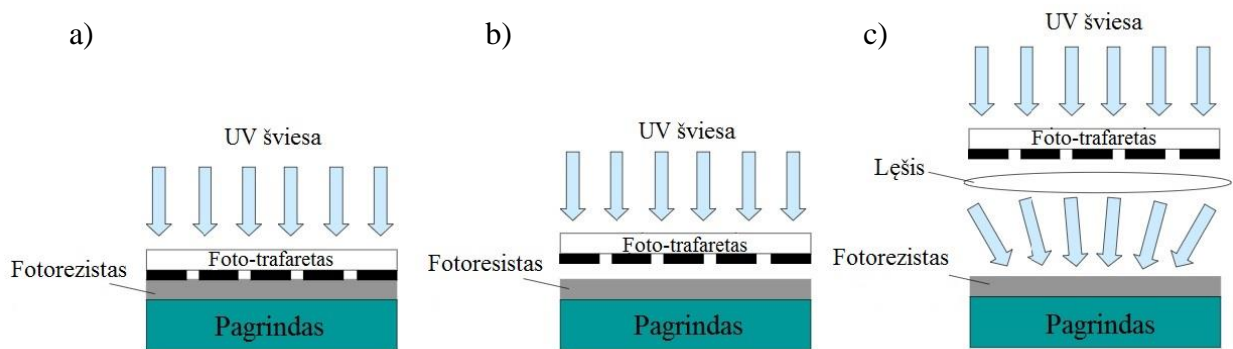
1.1 Optinis 3D spausdinimas

Optinis trimatis (3D) spausdinimas – tai litografijos procesas, kurio metu iš skystos, šviesai jautrios dervos sluoksniavimo būdu gaunamas trimatis objektas [1]. Šiam procesui yra naudojamas kompiuterinis trimačio objekto modelis, pagal kurį gaunama norima objekto forma [2, 3]. Ultravioletiniais (UV) ir/ar regimosios šviesos (RŠ) spinduliais apšvietus skystą dervą, jau kambario temperatūroje gaunamas kietas polimeras.

Mikro- ir nanolitografija – tai technologija, kurios metu sukuriama erdviniai objektai, kurių dydis yra nuo kelių nanometrų iki dešimčių mikrometrų. Ilgą laiką, mikro- ir nanolitografija buvo naudojama integrinių grandynų ir mikroschemų gamyboje, tačiau pastaraisiais metais, šis procesas sulaukė didžiulio dėmesio įvairiose srityse. Litografijos technologija yra skirstoma į grupes pagal fototrafaretų naudojimą. Betrafaretei litografijai priklauso elektronų srauto [4], orientuoto jonų srauto [5] ar skenuojamoji litografija. Trafaretinė litografija apima fotolitografiją [6], mikroantspaudavimą ir nanoįspaudimą.

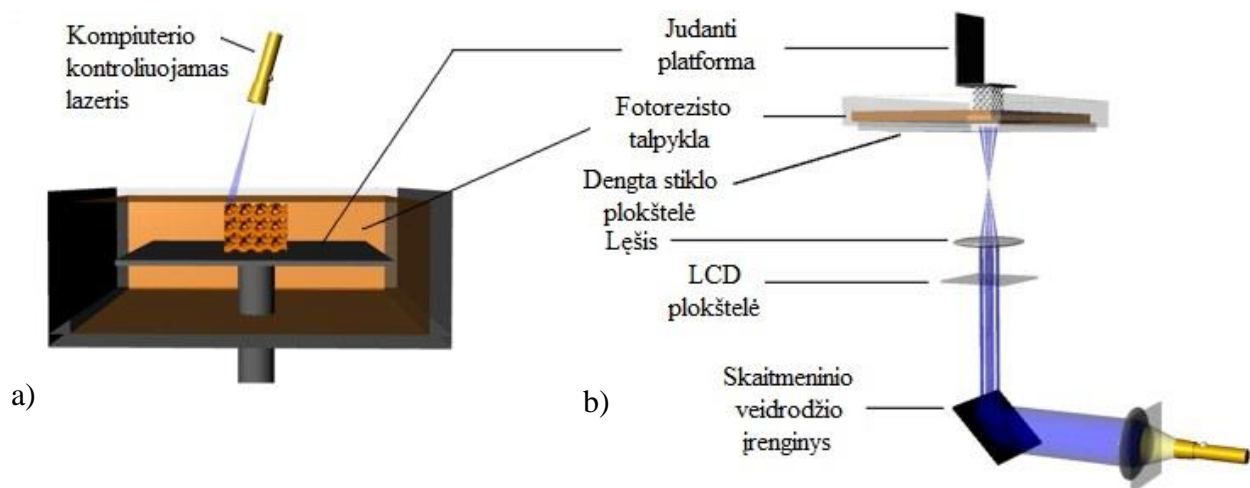
Fotolitografija yra viena pagrindinių technologijų, taikomų įvairių prototipų, puslaidininkinių ir integrinių grandynų gamyboje. Šio proceso metu, šviesai jautrios skystos medžiagos (fotorezistai) pro fototrafaretą apšviečiamos UV ir/arba regimoji šviesa ir gaunamas trafareto formos kietas polimerinis objektas. Fototrafaretas yra sudarytas iš skaidrių (kvarco, stiklo) ir neskaidrių sričių, kurias kombinuojant gaunamas norimas vaizdas. Pro trafaretą praėjusi (193–436) nm bangos ilgio šviesa yra absorbuojama fotorezisto, kuriame fotosusiuavimo reakcija vyksta tik tose srityse, kurias apšviečia UV ir/arba regimoji šviesa. Procesas yra kartojamas, kol gaunamas norimo storio ir formos polimerinis objektas. Po to atliekamas ryškinimas, kurio metu tirpikliu pašalinami iš polimerinį tinklą neįsijungę junginiai, ir gaunamas erdvinis trafareto formos polimerinis gaminys [7].

Fotolitografija yra skirstoma į tris grupes: tiesioginį, artimąjį ir projekcinį spausdinimą (žr. 1.1.1 pav.). Tiesioginio ir artimojo spausdinimo metu trafaretas tiesiogiai kontaktuoja, arba yra arti fotorezisto. Taip šių procesų metu galima gauti kelių mikrometrų dydžio polimerinius objektus. Projekcinio spausdinimo metu yra naudojama optinė lazerių sistema, kuri laužia UV spindulius, ir gaunamas 2–10 kartų mažesnis nei trafaretas polimerinis gaminys. Dėl tokios sistemos, galima gauti itin tikslius, kelių dešimčių nanometrų dydžio gaminius. Fotolitografija pasižymi dideliu spausdinimo greičiu, tačiau šiam procesui yra reikalingi specialūs trafaretai, norint gauti atitinkamus erdvinius gaminius.



1.1.1 pav. Fotolitografijos rūšys: tiesioginis (a), artimasis (b) ir projekcinis (c) spausdinimas [8]

Stereolitografija (SLA) yra procesas, kurio metu šviesai jautri medžiaga polimerizuojama lazerio spinduliu. Skenuojančio lazerio SLA (žr. 1.1.2 pav. a) spindulys juda X ir Y ašimis, o fotorezisto talpykloje esanti judanti talpykla – Z ašimi. Pagal kompiuteryje suprogramuotą erdvinį vaizdą, judantis lazerio spindulys apšviečia fotorezisto ploną paviršiaus sluoksnį, ant kurio vėliau, nusileidus platformai, polimerizuojamas naujas objekto sluoksnis. Taip sluoksniuojant nuo apačios į viršų sukuriamas erdvinis objektas.



1.1.2 pav. Stereolitografijos procesų principinės schemos: skenuojančio lazerio (a) ir skaitmeninės šviesos projekcijos (b) [9]

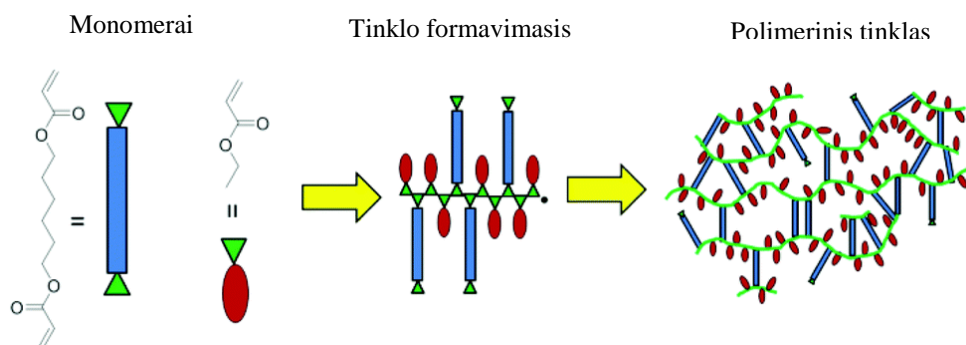
Skaitmeninės šviesos projekcijos SLA (žr. 1.1.2 pav. b) proceso metu fotorezistas yra apšviečiamas mikroveidrodžių suprojektuota skaitmenine šviesa. Objektas yra polimerizuojamas iš viršaus į apačią, todėl dėl gravitacijos, objektas veikiamas stipresnėmis mechaninėmis jėgomis, nei polimerizuojant skenuojančio lazerio SLA. Tačiau lyginant su pastaruoju metodu, suprojektuota skaitmeninė šviesa polimerizuoja fotorezistą talpykloje, todėl yra išvengiama deguonies inhibicijos proceso metu [9].

Optiniam 3D spausdinimui dažniausiai yra naudojamos epoksidinės ar akrilinės dervos bei termoplastikai. Gaminiai, gauti iš epoksidinių dervų pasižymi mažu tūriniu susitraukimu ir dideliu struktūriniu stabilumu. Akrilatų dervos pasižymi dideliu jautrumu šviesai, maža klampa, žema kritine energija, kontroliuojamomis mechaninėmis savybėmis ir santykinai didele priklausomybe temperatūros ir drėgmės pokyčiui [10]. Nors akrilatų gaminiai pasižymi mažesniu struktūriniu stabilumu ir didesniu tūriniu susitraukimu, lyginant su epoksidiniais gaminiais, tačiau itin trumpa fotopolimerizacijos trukmė lemia didelį akrilinių dervų populiarumą stereolitografijoje.

1.2 Akrilatai fotosusiuavimo reakcijoms

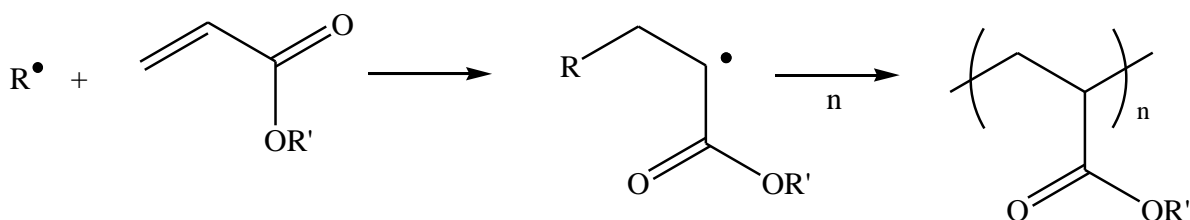
Optiniam 3D spausdinimui naudojamas dervas dažniausiai sudaro akrilatų monomerai, fotoiniciatoriai, stabilizatoriai, užpildai bei įvairūs tirpikliai. Komerciškai platinamoje akrilatų dervoje yra apie 80 % tetraakrilato ir alifatinio uretanakrilato mišinio, 19 % reaktyviojo tirpiklio uretanakrilato bei UV stabilizatorius (2,2'-(2,5-tiofendiil)bis(5-tertbutilbenzoksazolas)) ir fotoiniciatorius (2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfino oksidas). Tokia derva yra skaidri ir skirta kurti įvairius prototipus bei gaminius, naudojant skaitmeninės šviesos projekcijos stereolitografijos 3D spausdinimą [11].

Fotosusiuavimo būdu gautų polimerų tinklinė struktūra yra netvarkinga, tačiau šis metodas yra itin greitas ir vyksta net kambario temperatūroje. Fotosusiuvimui dažniausiai naudojamos tokios akrilinės dervos kaip poliesterių, poliuretanų oligomerai ar diglicidileterio bisfenolio A akrilatai, ištirpinti reaktyviuose tirpikliuose [12]. Polimerizacija inicijuojama apšvietus reakcijos mišinį UV ir/arba regimąja šviesa ir skylant fotoiniciatoriui į laisvuosius radikalus (žr. 1.2.1 pav.)



1.2.1 pav. Akrilatų radikalinės polimerizacijos būdu gaunamo polimerinio tinklo formavimasis ir struktūra [12]

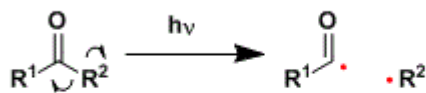
Radikalinė polimerizacija vyksta trimis etapais: iniciavimas, grandinės augimas ir nutrūkimas. Iniciavimo stadijoje, paveiktas tam tikro ilgio UV bangomis, fotoiniciatorius absorbuoja šviesą ir paverčia ją chemine energija, išskirdamas laisvąjį radikalą su nesuporuotu elektronu [13]. Laisvasis radikalas, jungdamasis su monomeru, sukuria dar vieną radikalą. Augantis aktyvusis centras prisijungia naujus monomerus, taip prailgindamas polimero grandinę. Reakcija nutrūksta, kai susijungia du laisvieji radikalai ir gaunama elektronų pora (žr. 1.2.2 pav) [14].



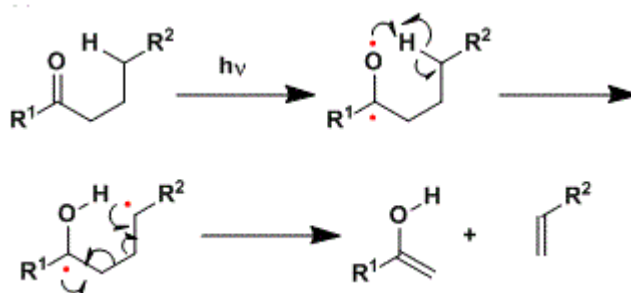
1.2.2 pav. Akrilatų radikalinės polimerizacijos mechanizmas

Pagal Norrish mechanizmą, radikalinės polimerizacijos iniciatoriai skirstomi į dvi grupes: skilimo (I tipas) ir protono abstrakcijos (II tipas) (žr. 1.2.3 pav.). I tipo fotoiniciatoriai pasižymi dideliu skilimo greičiu ir didelio laisvųjų radikalų kiekio generacija, tačiau mažesniu terminiu stabilumu. Šie fotoiniciatoriai, turintys aromatinės karbonilgrupės, absorbuoja UV šviesą, skyla į du laisvuosius radikalus, kurie abu jungiasi su monomerais. II tipo fotoiniciatoriai generuoja mažesnę kiekį laisvųjų radikalų ir reakcija vyksta lėčiau dėl tarpmolekulinės sąveikos UV absorbcijos metu. Tai tokios medžiagos kaip benzofenonai, ar antrachinonai. Apšvietus UV šviesa, II tipo fotoiniciatorius prisijungia protoną iš koiniciatoriaus, taip sukurdamas laisvąjį radikalą, kuris vėliau jungiasi su monomeru. [15]

I tipas

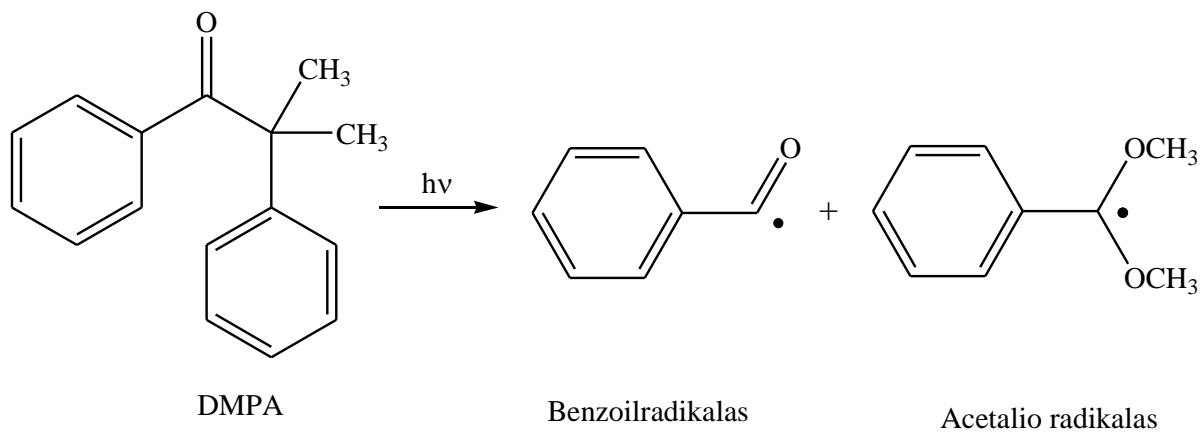


II tipas



1.2.3 pav. Fotoiniciatorių skilimo mechanizmai [16]

Vienas dažniausiai naudojamų fotoiniciatorių yra 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonas (DMPA), kuris absorbuoja šviesą UV spektro ribose ir skyla pagal Norrish I mechanizmą (žr. 1.2.4 pav.). Paveikta UV spindulių, DMPA molekulė skyla į benzoil- ir acetalio laisvuosius radikalus, kurie inicijuoja akrilatų radikalinę polimerizaciją. Dėl abiejų radikalų aktyvumo, fotoiniciatorius yra efektyvus, naudojant net mažais kiekiais [17].



1.2.4 pav. DMPA molekulės fotocheminis skilimas

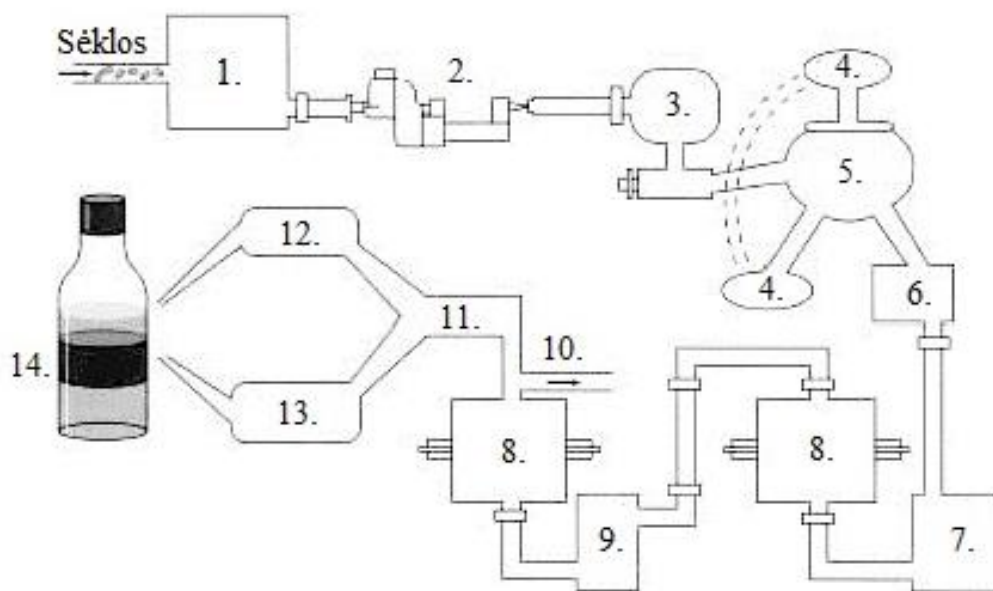
Fotopolimerizacijai naudojami akrilatų monomerai bei dervos yra gaminami iš naftos produktų, todėl dėl senkančių naftos išteklių ir stiprėjančios aplinkosaugos, būtina ieškoti kaip sintetinius akrilatus pakeisti iš atsinaujinančių žaliavų gautomis medžiagomis [18]. Augaliniai aliejai, krakmolai, celiuliozė ir jų dariniai susilaukė didelio tyrėjų dėmesio dėl gamtinės kilmės ir galimybės pakeisti vinilesterių ir akrilines dervas įvairių produktų gamyboje. Polimerai, gauti iš gamtinės kilmės vinilesterių dervų, pasižymi panašiomis ir net geresnėmis savybėmis nei sintetiniai polimerai bei nėra pavojingi aplinkai, todėl yra tinkami pakeisti iš naftos gautus polimerus [19].

1.3 Sojų aliejus ir jo dariniai

Augaliniai aliejai yra sulaukę didelio tyrėjų dėmesio kaip alternatyva sintetiniams monomerams, gaunamiems iš naftos [20, 21, 22, 23]. Taip yra todėl, kad augaliniai aliejai turi daug dvigubųjų ryšių, kurie gali dalyvauti polimerizacijoje, yra bioskaidūs ir gaunami iš greitai atsinaujinančių žaliavų [24, 25]. Riebalų rūgštyse esantys anglis-anglis dvigubieji ryšiai gali dalyvauti katijoninėje polimerizacijoje [26], radikalinėje polimerizacijoje [27, 28] ir olefinų polimeranaloginėse reakcijose [29]. Tačiau dėl mažesnio dvigubųjų ryšių aktyvumo, stipriai skiriasi nuo sintetinių polimerų [30, 31].

Sojų aliejus yra bene daugiausiai dėmesio sulaukęs augalinis aliejus, naudojamas pakeisti sintetinius monomerus [32]. Aliejus yra spaudžiamas iš sojų pupelių, vėliau gryninamas, valant

nuo priemaišų, apdorojant tirpikliais bei bailinant ir dezodoruojant (žr. 1.3.1 pav.). Aliejų sudaro įvairių riebalų rūgščių mišinys: ~16 % sočiųjų riebalų rūgščių, ~23 % mononesočiųjų ir ~ 58 % polinesočiųjų riebalų rūgščių. Sojų aliejų sudaro šios polinesočios riebalų rūgštys: α -linoleno rūgštis (C-18:3, 7-10%), linolo rūgštis (C-18:2, 51%) ir mononesočioji oleino rūgštis (C-18:1, 23%). Sojų aliejuje esančios sočiosios riebalų rūgštys yra stearino rūgštis, (C-18:0, 4%) ir palmitino rūgštis (C-16:0, 10%) [33, 34, 35, 36].

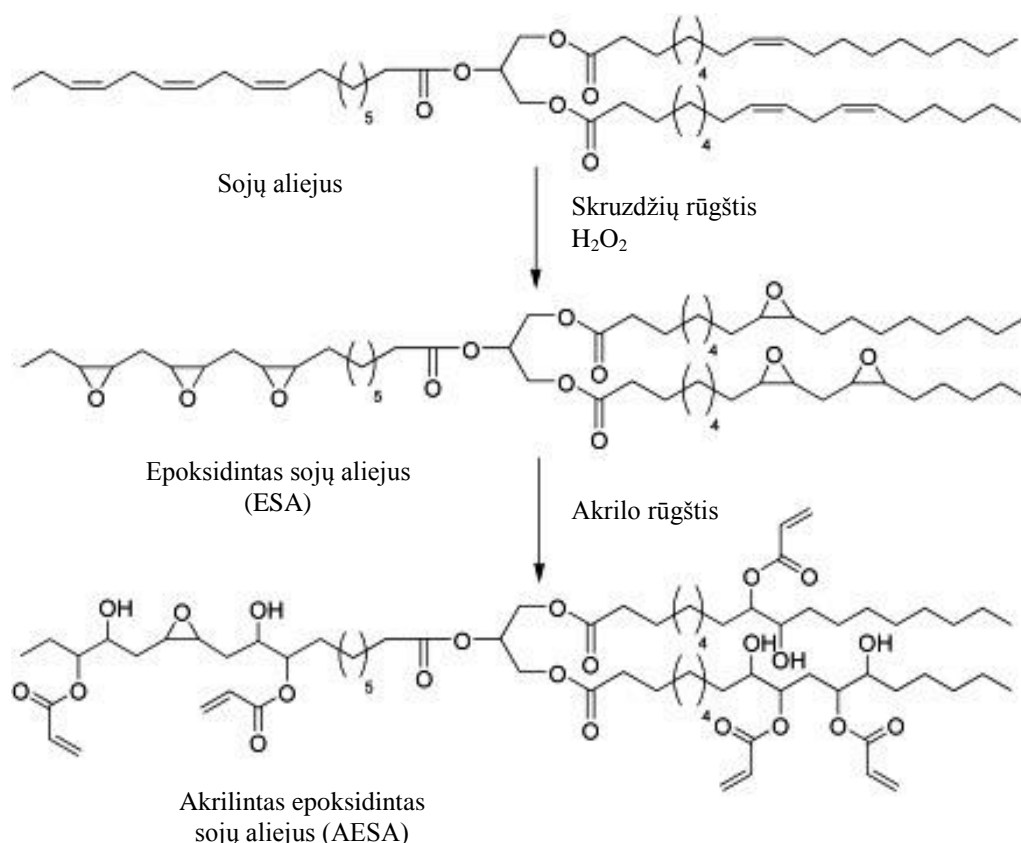


1.3.1 pav. Sojų aliejaus gavimo schema: 1-valymas, 2-malimas, 3-presavimas, 4-tirpiklis, 5-ekstrakcija, 6-negrynas aliejus, 7-aliejus su šarmais, 8-centrifuga, 9-aliejus ir vanduo, 10-vandens atliekos, 11-rafinuotas aliejus, 12-balinimas, 13-dezodorvimas, 14-aliejus [37]

Nesočiosiose riebalų rūgštyse esantys dvigubieji ryšiai gali dalyvauti prijungimo [38], oksidacijos [39] ir polimerizacijos reakcijose [40, 41]. Kaip ir dauguma augalinių aliejų, radikalinės polimerizacijos metu, sojų aliejus sunkiai formuoja polimerinį tinklą [42]. Atlikti tyrimai parodė, kad katijoninės polimerizacijos būdu gauti sojų aliejaus ir divinilbenzeno (DVB) termoplastikai pasižymi pramoniniams plastikams būdingomis savybėmis. Termoplastiko iš 50 % aliejaus 35 % DVB, 10 % Norvegijos žuvų aliejaus etilesterio ir 5 % boro trifluorido dietileterato stiklėjimo temperatūra yra apie 90°C, kai polistireno – nuo 90 iki 100 °C, o kaupimo modulis $1 \cdot 10^9$ Pa, kurio vertė yra artima polietilenui. Tačiau reikia paminėti, kad tokios polimero savybės pasiektos, papildomai atliktus sojų aliejaus izomerizaciją, dalyvaujant rodžio katalizatoriui. Geresnės termoplastikų terminės ir mechaninės savybės bei mažesnis nsureagavusio aliejaus kiekis, naudojant konjuguotą sojų aliejų, parodo triglicerido modifikavimo svarbą, siekiant gauti didelės molekulinės masės tinklinius polimerus [43]. Dėl šios priežasties, prieš polimerizaciją sojų aliejus yra modifikuojamas, prijungiant reaktyvias grupes [44, 45, 46, 47].

Epoksidintas sojų aliejus (ESA) gaunamas, reaguojant riebalų rūgščių dvigubiesiems ryšiams su peroksidais ir peroksidrūgštimis (žr. 1.3.2 pav.) [48, 49, 50, 51]. Modifikuotas aliejus pasižymi maža klampa ir nėra dirginantis. Jis yra naudojamas kaip plastifikatorius, pakuočių gamyboje, farmaciniuose produktuose ir kt. [52, 53] Atlikus ESA hidrolizę, iš gauto poliolio galima gauti gamtinės kilmės poliuretanus [54]. Iš sojų aliejaus gauti poliuretanoi naudojami kaip kamšalai automobilių sėdynėse, balduose ir patalynės gamyboje [55].

ESA reaguojant su akrilo rūgštimi, atsirado oksirano žiedas ir gaunamas akrilintas epoksidintas sojų aliejus (AESA) (žr.1.3.2 pav.) [56]. Dėl funkcinių grupių (akril-, epoksi-, hidroksi-) įvairumo ir reaktyvumo, AESA imtas naudoti kaip sintetinių vinilesterių derių pakaitalas [57]. Naudojant fotoiniciatorių, AESA akrilgrupės gali dalyvauti fotosusiuavimo reakcijose, susidarant tinkliniams polimerams. Atlikus fotopolimerizaciją su tetrahidrofurfurilakrilatu [58, 59], polietilenglikolio diakrilatu ir polikaprolaktono diakrilatu [60], mirsenu [61] ar įvairiais tioliais [62], gauti polimerai pasižymėjo dideliu reakcijos greičiu ir aukštu tinklinio polimero kiekiu. Taip pat, taikant stereolitografijos procesą, gauti AESA karkasai naudojami kaip žmogaus kaulo ląstelių (hMSC) auginimo terpė [63].



1.3.2 pav. Akrilinto epoksidinto sojų aliejaus gavimo schema [64]

Dėl ilgos alifatinės grandinės, AESA polimerai yra minkšti ir mechaniškai nestiprūs. Siekiant pagerinti termines ir mechanines polimerų savybes, į monomerų mišinį yra pridama

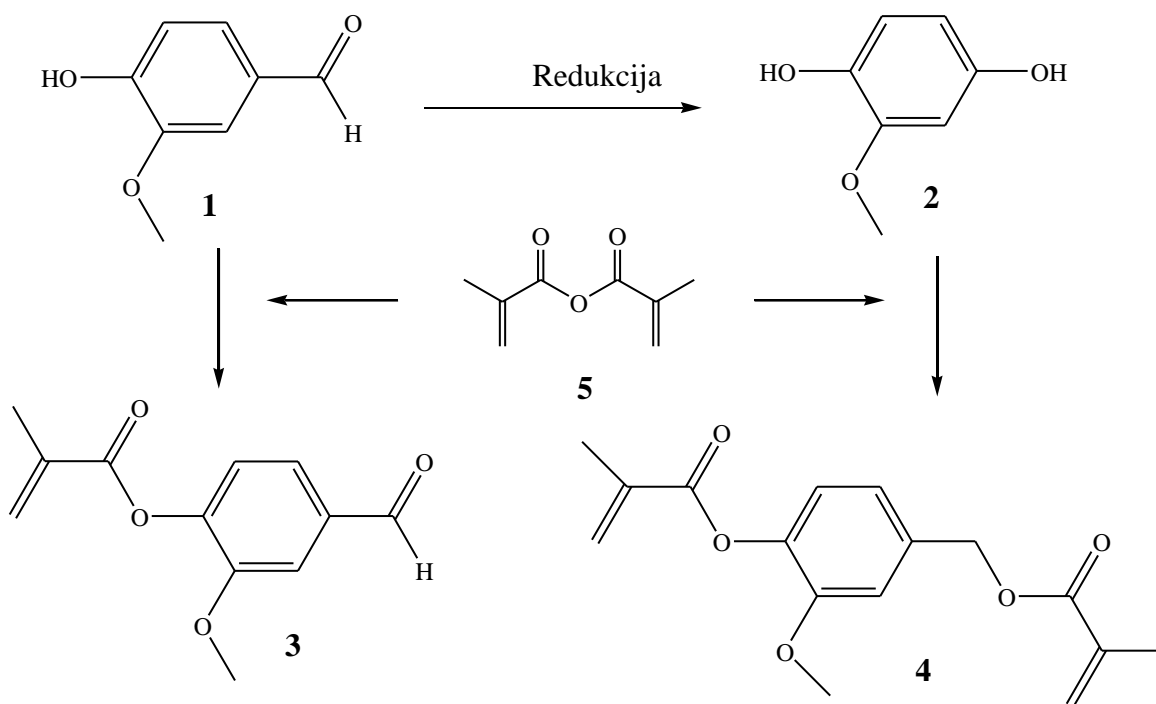
daugiau nei 50 % aromatinių junginių. Tokie sintetiniai junginiai kaip stirenas [65, 66], divinilbenzenas (DVB) [67, 68], diciklopentadienas [26] ir akrilepoksimatesteris [69] polimerizacijos reakcijoje dalyvauja kaip komonomerai.

AESA maišant su stirenu, gaunami kopolimerai (AESA-St). Stirenas sumažina mišinio klampą, todėl tampa lengviau dirbti su komonomerų mišiniu. Yra nustatyta tiesioginė priklausomybė: didinat mišinyje stireno kiekį nuo 0 iki 40%, AESA-St kopolimero stiklėjimo temperatūra didėja nuo 40 °C iki 75 °C, Jungo modulis – nuo 440 MPa iki 1600 MPa, o tempimo modulis – nuo 6 MPa iki 21 MPa. Tačiau nustatyta, kad didžiausią įtaką polimero savybėms turi akrilgrupių skaičius triglicerido molekulėje, o ne aromatinio junginio kiekis [70].

Stirenas ir DVB dar yra žinomi kaip pavojingi oro teršalai ir lakūs organiniai junginiai, kurių naudojimas polimerų gamyboje yra reglamentuotas [71]. Buvo nustatyta, kad DVB veikia kaip kancerogenas žiurkių patinams, dėl atsiradusių piktybinių navikų inkstuose ir smegenyse, nors toks poveikis nepastebėtas žiurkių patelėms [72]. Taip pat, JAV sveikatos apsaugos ministerija nacionalinės toksikologijos programoje yra pateikusi siūlymą, apibrėžti stireną, kaip kancerogeną [73]. Dėl to yra ieškomi gamtinės kilmės pakaitalai, kurie ne tik būtų nekenksmingi žmogui ir aplinkai, bet ir pasižymėtų panašiomis į sintetinių junginių savybes. Vienas iš potencialiausių sintetinių aromatinių junginių pakaitalų - iš lignino išgauto vanilino dariniai [74].

1.4 Vanilinas ir jo dariniai

Vanilinas (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidas) (žr. 1.4.1 pav. 1) yra gamtoje randamas aromatinis junginys [75]. Tai plačiausiai pasaulyje gaminamas aromatinis junginys, kurio maisto ir parfumerijos pramonė sunaudoja apie 16 tūkst. tonų per metus [76]. Apie 85 % vanilino yra gaminama iš naftos produkto fenolio ir tik apie 15 % vanilino gaminama iš lignino – gamtoje plačiausiai paplitusio aromatinio polimero. Nors vanilino išėiga iš lignino nesiekia 15% [77], tačiau šio polimero yra išgaunama apie $2 \cdot 10^{10}$ tonų kasmet [78].



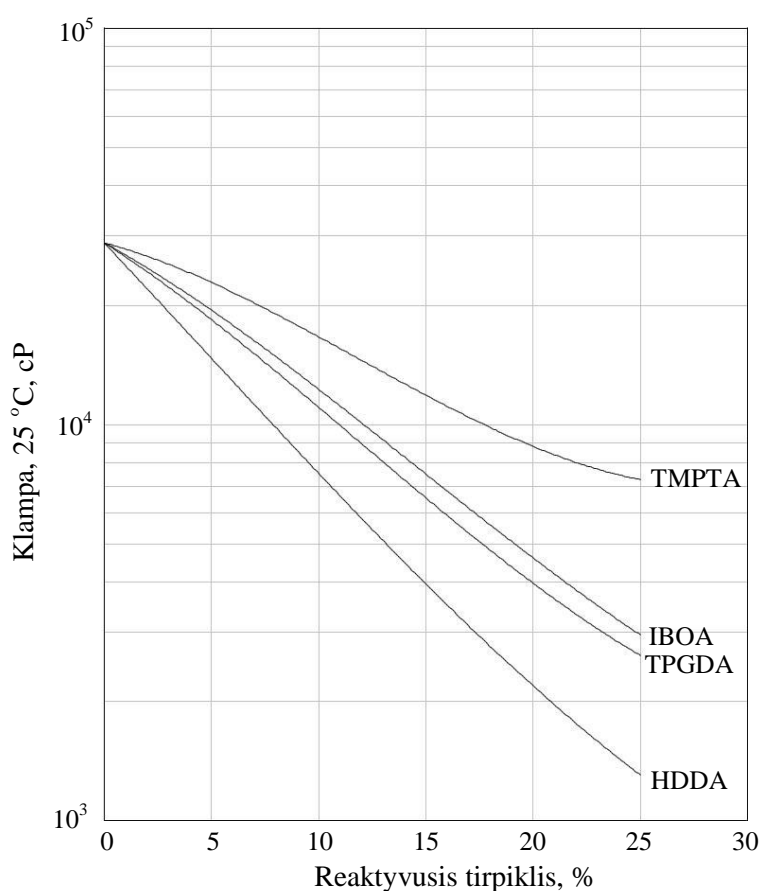
1.4.1 pav. Vanilino modifikavimas: 1 - vanilinas, 2 - vanilino alkoholis, 3 - vanilino metakrilatas, 4 -vanilino dimetakrilatas, 5 - metakrilo rūgšties anhidridas

Dėl aromatinio žiedo ir funkcinių grupių aktyvumo, vanilinas naudojamas kaip monomeras, suteikiantis tvirtumo polimerų kompozicijose [79] Vanilino molekulėje esančios hidroksi- ir aldehido grupės, gali dalyvauti reakcijose, prijungiant įvairias funkcines grupes, kurios polimerams suteikia skirtingas termines ir mechanines savybes. Iš vanilino ir acto anhidrido gautas polietilentereftalato analogas gali būti naudojamas kaip alternatyvi pakavimo medžiaga [80]. Radikalinės polimerizacijos būdu gautas 100 % gamtinės kilmės polimeras iš akrilinto vanilino ir glicerolio diakrilato, kuris pasižymėjo aukšta stiklėjimo temperatūra (155 °C) ir didelėmis tamprumo modulio vertėmis (3,6 GPa) [81].

Vanilino dimetakrilatas (VDM) arba metakrilinto vanilino alkoholis yra gaunamas, redukuotą vaniliną veikiant metakrilo rūgšties anhidridu (žr. 1.4.1 pav.). Yra gauti fototinkliniai polimerai iš dialilvanilino [82] ir akrilinto vanilino [83] junginių, kurie pasižymėjo dideliu tinklo tankiu, tačiau ilga polimerizacijos trukme. Panaudojant pilnai atsinaujinančius šaltinius, gautas termoplastikas iš VDM ir AESO-melaino rūgšties junginio. Gauti polimerai pasižymėjo aukšta stiklėjimo temperatūra (63-79 °C) ir aukštomis Jungo modulio vertėmis (570-855 MPa). Tačiau monomerų mišinys pasižymėjo didele klampa kambario temperatūroje ir ilga reakcijos trukme – 1 val. 90 °C temperatūroje, vėliau 5 val. 130 °C temperatūroje ir 2 val. 170 °C temperatūroje [84].

1.5 Reaktyvieji tirpikliai. Mirsenas

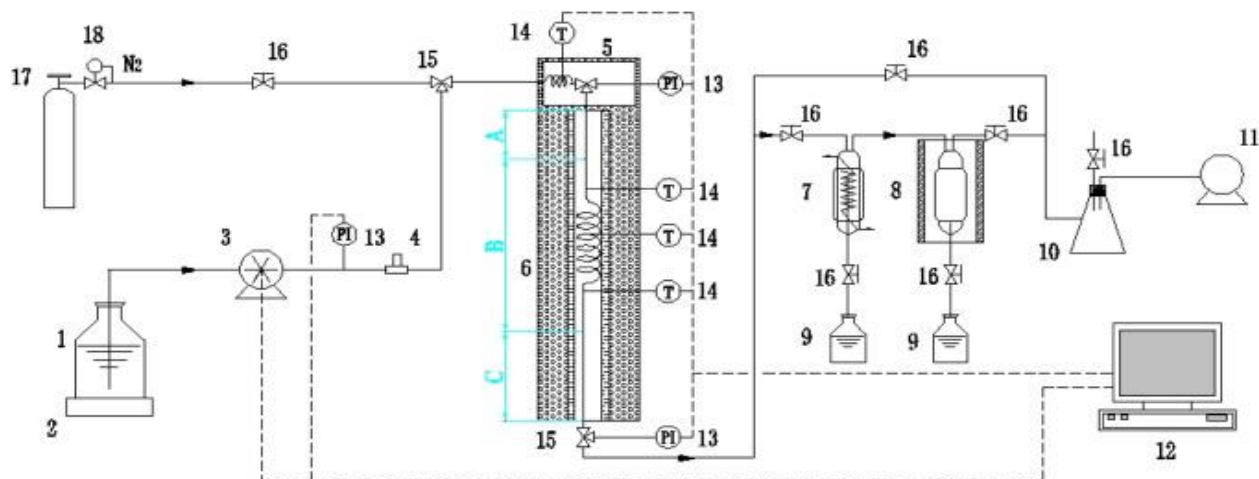
Dėl didelės AESO klamos (19000-31000 cP/mPa·s), sunku dirbti su monomerų mišiniu: reikalingos galingos maišyklės, speciali transportavimo sistema ir kt. Vienas paprasčiausių būdų sumažinti klampą – naudoti tirpiklius, tačiau dėl to gali nukentėti galutinio produkto kokybė ir savybės. Dėl šios priežasties yra naudojami reaktyvieji tirpikliai, kurie ne tik mažina mišinio klampą, bet ir dalyvauja polimerizacijos reakcijoje kaip komonomerai. Komerciškai parduodamo AESO klampa priklauso ne tik nuo reaktyviojo tirpiklio kiekio, bet ir jo tipo (žr. 1.5.1 pav.) Nustatyta, kad bifunkcinis 1,6-heksandiolio diakrilatas (HDDA) efektyviau mažina AESO klampą, nei trifunkciniai akrilatai.



1.5.1 pav. AESO klamos priklausomybė nuo reaktyviųjų tirpiklių kiekio: 1,6-heksandiolio diakrilatas (HDDA), izobornilakrilatas (IBOA), trimetilolpropantriakrilatas (TMPTA), tripropilenglikolio diakrilatas (TPGDA) [85]

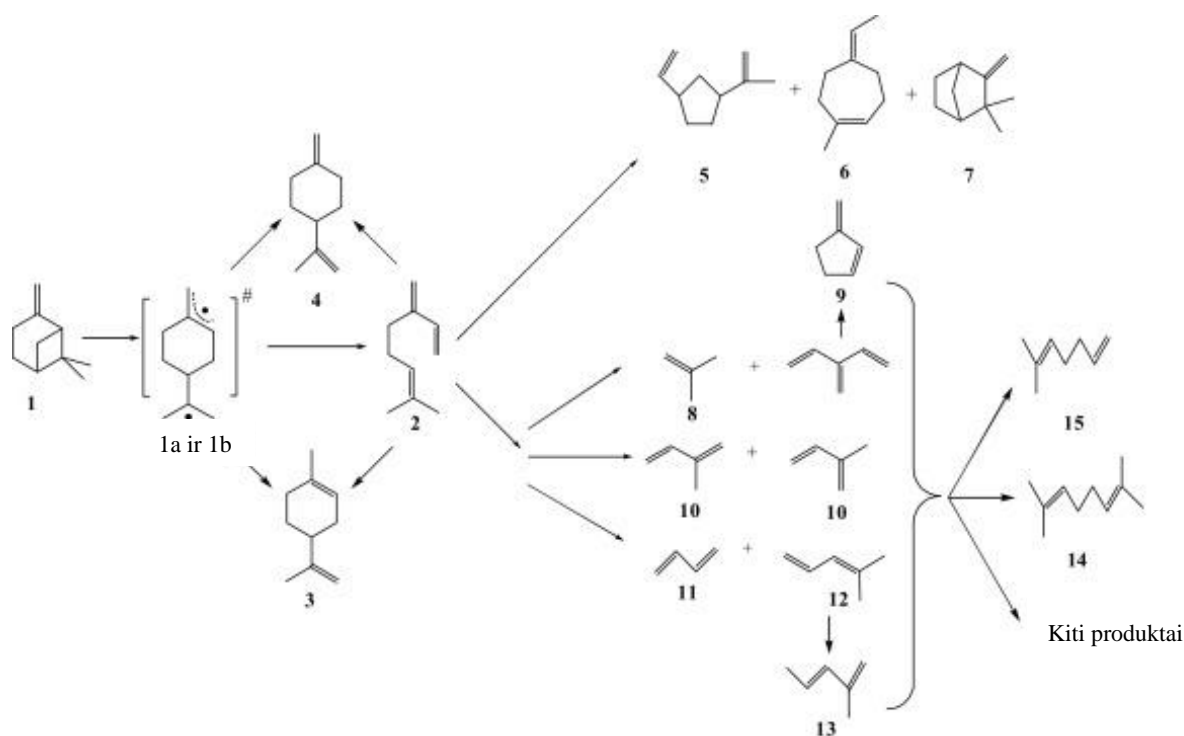
Dažniausiai naudojami reaktyvieji tirpikliai, yra sintetiniai iš naftos produktų ir itin žalingi aplinkai. Dėl šios priežasties, gamtinės kilmės mirsenas, yra potencialus pakaitalas, kuris ne tik gaunamas iš atsinaujinančių žaliavų, bet ir pasižymi sintetinių reaktyviųjų tirpiklių savybėmis.

Mirsenas (7-metil-3-metilen-okta-1,6-dienas) (žr.1.5.3 pav. 2) yra gamtinės kilmės terpenas, išgaunamas iš lauramedžių, verbenų, kiparišų ir apynių eterinių aliejų. Jį sudaro du izomerai – α -mirsenas ir β -mirsenas. Gamtoje α -mirsenas yra nestabilus junginys, todėl plačiausiai naudojamas β -mirseno izomeras. Pramoniniu būdu mirsenas gaminamas β -pinenų pirolizės būdu, kurie randami visuose spygliuočiuose (žr. 1.5.2 pav.).



1.5.2 pav. β -Pinenų pirolizės schema: 1 - rezervuaras, 2 - elektroninės svarstyklės, 3 - pastovaus debito siurblys, 4 - atbulinis slėgio vožtuvas, 5 - kaitintuvas, 6 - elektrinė krosnis, 7 - alkoholiu šaldomas kondensatorius, 8 - skystu azotu šaldomas kondensatorius, 9 - skysto produkto rinktuvai, 10 – slėgio buferinė talpa, 11 - vakuuminis siurblys, 12 - duomenų rinkimo ir kontroliavimo sistema, 13 - slėgio keitiklis, 14 - termopora, 15 - trišakė sklendė, 16 - sklendė, 17 - azotas, 18 - slėgio reguliatorius [86]

Procesas vykdomas be katalizatoriaus ir nešančiųjų dujų, (535–873) K temperatūroje ir žemame slėgyje. Pirolizės metu vyksta daugelis šalutinių reakcijų, kurių metu gaunama daugiau nei 10 skirtingų junginių. Nustatyta, kad produktų išeiga ir sudėtis stipriai priklauso nuo proceso temperatūros: nuo 643 K iki 743 K mirseno išeiga didėja ir pasiekiami maksimali 79,53 % išeiga; vėliau šis kiekis mažėja iki 17,31 % ties 873 K temperatūra. Esant aukštesnei pirolizės temperatūrai, susidaro daugiau šalutinių produktų, tokių kaip limonenas, izoprenas, $C_{10}H_{14}$ angliavandeniliai ir kiti junginiai (žr. 1.5.3 pav.).



1.5.3 pav. β -Pinenos pirolizės metu vykstančios reakcijos: β -pinenas (1), cikloheksano biradikalai (1a ir 1b), mirsenas (2), limonenas (3), ψ -limonenas (4), 1-etil-3-metiletencilklopentanas (5), 5-etildien-1-metilcikloheptanas (6), kampfenas (7), 2-metil-1-propenas (8), 3-metilciklopentenas (9), izoprenas (10), 1,3-butadienas (11), 4-metil-1,3-pentadienas (12), 2-metil-1,3-pentadienas (13), 2,7-dimetil-2,6-oktadienas (14), 2-metil-2,6-heptadienas (15)

Mirsenas turi tris ypač reaktyvius dvigubuosius ryšius, tarp kurių yra ir konjuguotas dvigubasis ryšys. Šie ryšiai gali reaguoti su dienofilu, vandenilio dujomis, ozonu (pagal Diels-Alderio reakciją), dalyvauti fotopolimerizacijos, hidrinimo ir oksidacijos reakcijose [87]. Dėl mažos klampos ir didelio reaktyvumo, mirsenas yra naudojamas kaip reaktyvusis tirpiklis, kuris ne tik homogenizuoja mišinį, tirpina kietąsias sudedamąsias dalis bei mažina mišinio klampą, bet ir dalyvauja fotopolimerizacijos reakcijoje kaip komonomeras.

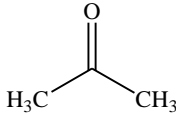
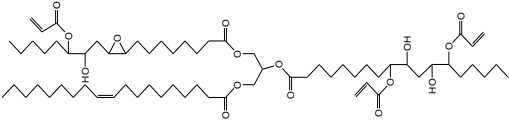
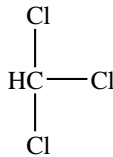
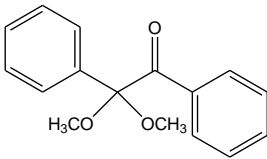
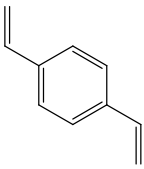
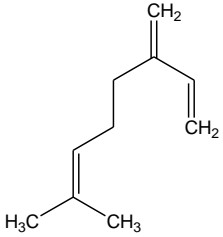
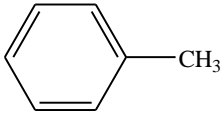
1.6 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

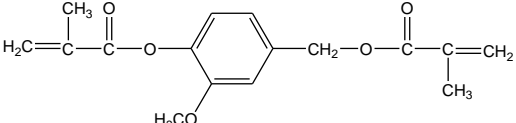
Sparčiai populiarėjant optiniam 3D spausdinimui, imta ieškoti gamtinės kilmės medžiagų, kurios būtų tinkamos šiam procesui. Tačiau darbų šia tema mokslinėje literatūroje rasta nedaug. Todėl šio darbo tikslas buvo sukurti kompozicijas ir susintetinti gamtinės kilmės polimerus iš akrilinto sojų aliejaus, reaktyvaus tirpiklio mirseno ir aromatinio junginio vanilino dimetakrilato arba divinilbenzeno, ištirti fotosusiuavimo reakcijų kinetiką, gautų polimerų savybes, palyginti kompozicijas ir polimerus su gamtinės kilmės ir sintetiniu, dažniausiai susiuavimo reakcijose naudojamu, aromatinium junginiu, siekiant pritaikyti optiniam 3D spausdinimui.

2. TIRIAMOJI (EKSPERIMENTINĖ) DALIS

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos

Pavadinimas	Cheminė formulė	Gamintojas, medžiagos grynumas
Acetonas		Eurochemicals, C ₃ H ₆ O, Analitiškai grynas
Akrilintas epoksidintas sojų aliejus (AESA)		Sigma–Aldrich, C ₆₆ H ₁₁₂ O ₁₆ , 100 %. Akrilgrupių skaičius triglyceride – 2,7, epoksigrupių skaičius triglyceride – 0,3 (apskaičiuota iš ¹ H BMR spektro)
Chloroformas		Chempur, CHCl ₃ , 98,5 %.
2,2-Dimetoksi-2-fenilacetofenonas (DMPA)		Sigma–Aldrich, C ₆ H ₅ COC(OCH ₃) ₂ C ₆ H ₅ , 99 %.
Divinilbenzenas (DVB)		Sigma–Aldrich, C ₁₀ H ₁₀ , 80 %
Mirsenas (MYR)		Sigma–Aldrich, C ₆ H ₁₀ , 95 %
Toluenas		Eurochemicals, C ₇ H ₈ , 99,5 %

Vanilino dimetakrilatas (VDM)		Specific Polymers, C ₁₆ H ₁₈ O ₅ , 100 %
-------------------------------	--	---

Pradinės medžiagos prieš naudojimą nebuvo papildomai gryninamos. Organiniai tirpikliai buvo gryninti pagal standartinius metodus [88].

2.1.1. Fotopolimerizacija

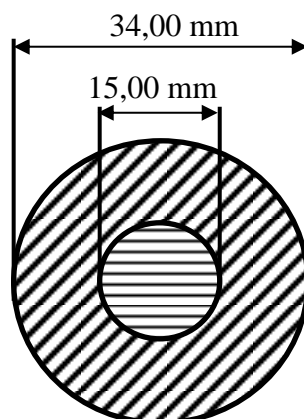
Skirtingos sudėties (2.1.1.1 lentelė) komonomerų mišinys maišytas magnetine maišykle 40 °C temperatūroje, kol mišinys homogenizuotas. Paruoštos kompozicijos volelio pagalba išliejamos 400 μm storio sluoksniu ant pagrindo plėvelės ir fotopolimerizuojamos su Helios Italquartz aparatu, modelis GR.E 500 W. Veikiama 310 mW·cm⁻² intensyvumo šviesa 15 cm atstumu 2-4 min., kol reakcija pilnai įvyksta.

2.1.1.1 lentelė. Kompozicijų sudėtis

Kompozicijos Nr.	AESA, mol	MYR, mol	DVB, mol	VDM, mol
K1	1	1	1	-
K2	1	3	1	-
K3	1	5	1	-
K4	1	1	-	1
K5	1	3	-	1
K6	1	5	-	1
K7	1	1	3	-
K8	1	1	5	-
K9	1	1	-	3
K10	1	1	-	5

Bandiniai mechaniniams tyrimams suformuoti specialioje teflono formoje su išstumiamo vidine dalimi (žr. 2.1.1.1 pav.). Pradinių medžiagų mišinys supiltas į formą ir patalpintas po UV

lempa iki 10 min. kol sukietės. Sukietėję bandiniai išimti iš teflono formos, išstumiant vidinę formos dalį. Gautų polimerų bandinių skersmuo 15,00 mm, storis (3,5–4) mm.



2.1.1.1 pav. Teflono formos vaizdas iš viršaus

2.1.2. Furje transformacijos infraraudonoji spektroskopija

Junginių FTIR spektrai užrašyti *Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System* spektrofotometru. Banginė skalė ν sugraduota cm^{-1} , o bandymo metu buvo matuojamas šviesos atspindys.

Polimerai **K1 - K3, K7, K8** IR (cm^{-1}): 2914 – 2928, 2857-? – 2860 (ν , C-H), 1724 – 1728 (ν , C=O), 1627 – 1636, 1510 – 1512 (ν , C=C), 1441 – 1466, 1404 – 1407 (δ , C-H), 1271 – 1295, 1160 – 1180, 1044 – 1053 (ν , C-O-C), 809 – 810 (γ , C-H).

Polimerai **K4 – K6, K9, K10** IR (cm^{-1}): 2923 – 2936, 2857 – 2859 (ν , C-H), 1721 – 1724 (ν , C=O), 1637, 1606 – 1610, 1511 – 1513 (ν , C=C), 1457 – 1464, 1406 – 1422 (δ , C-H), 1294, 1158 – 1178, 1037 – 1052 (ν , C-O-C), 809 – 810 (γ , C-H).

2.1.3. Netirpios frakcijos kiekis

Netirpios frakcijos kiekis (NFK) polimere buvo nustatytas, vykdant ekstrakciją Soksleto aparatu. Žinomos masės tinklinių polimerų bandiniai buvo įvynioti į filtrinį popierių ir 24 val. ekstrahuoti chloroformu. Bandiniai buvo džiovinami vakuume iki pastovios masės. NFK buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$NFK = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%$$

NFK – netirpios frakcijos kiekis, %;

m_0 – pradinė bandinio masė, mg;

m – bandinio masė po ekstrakcijos, mg.

2.1.4. 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 50 ml talpos sferinėmis dalimis, kurių viena turi šlifiniu kamščiu 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 pertvara, kuri neleidžia tiriamiems bandiniams praeiti į kitą talpą.

Brinkumo tyrimui naudoti bandiniai buvo 15,00 mm skersmens. Kas 5 min. registruotas tirpiklio tūrio pokytis. Polimerų bandiniai su filtravimo popieriumi brinkinti acetone ir toluene, esant 18 °C temperatūrai.

Brinkumo laipsnis α (%) apskaičiuotas pagal formulę:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

V – išbrinkusio bandinio tūris, ml;

V_0 – pradinis bandinio tūris, ml.

2.1.5. UV/RŠ polimerizacijos kinetika

UV/RŠ polimerizacijos kinetika buvo tirta reometru Anton Paar MRC302 ir plokštelė/plokštelė priedu. Analizė buvo atliekama Peltjė moduliui kontroliuojamos temperatūros kameroje su stikline plokštele (skersmuo 38 mm) ir viršutine plokštele PP08 (skersmuo 8 mm). Bandiniai buvo veikiami (250–450) nm ilgio UV/RŠ spinduliuote, naudojant OmniCure S2000, Lumen Dynamics Group Inc. sistemą. UV/RŠ spinduliuotės intensyvumas buvo 9,3 W·cm⁻² (aukšto slėgio 200 W gyvsidabrio lempa). Bandinių storis 0,3 mm. Atliktas šlyties tyrimo bandymas. Tyrimo metu naudota 10 N normalinė jėga, dažnis 10 Hz, amplitudė 0,3 %. Bandymo temperatūra 25 °C. Tyrimo metu buvo fiksuoti tampros modulio G' , klampos modulio G'' , slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ bei kompleksinės klampos η parametrai.

2.1.6. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Tinklinių polimerų stiklėjimo temperatūros (T_g) buvo nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) metodu. Analizė buvo atlikta Perkin Elmer DSC 8500 aparatu, naudojant kaitinimas-šaldymas-kaitinimas matavimo ciklą azoto aplinkoje (azoto dujų tūrio debitas $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), temperatūros pokyčio greitis $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.1.7. Termogravimetrinė analizė

Polimerų terminio skilimo temperatūros buvo nustatytos termogravimetrinės analizės (TGA) metodu. Bandymai buvo atlikti Perkin Elmer TGA 4000 aparatu azoto aplinkoje (azoto dujų tūrio debitas $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), temperatūrų intervale nuo kambario iki $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, temperatūros pokyčio greitis $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.1.8. Mechaninių savybių tyrimai

Polimerų gniuždymo bandymas buvo atliktas BDO-FB0.5TH (Zwick/Roell) aparatu kambario temperatūroje. Apskritimo formos bandiniai (skersmuo 30 mm, storis (3,5–4) mm) buvo veikiami 100 N jėga ir spaudžiami strypeliu su plokščiu skritulio formos galu, kurio skersmuo 8,00 mm ir matuojamas maksimalus strypelio įsispaudimas į polimero bandinį, mm. Matavimų duomenys naudoti apskaičiuoti Jungo modulį gniuždant:

$$E = \frac{F \cdot L_0}{A \cdot \Delta L}$$

E – Jungo modulis gniuždant, GPa;

A – bandinio paviršiaus plotas, mm^2 ;

ΔL – bandinio įsispaudimas, naudojant jėgą, mm;

L_0 – bandinio storis, mm.

Polimerų lenkimo bandymas buvo atliktas TA Instruments RSA-G2 Solids Analyzer aparatu kambario temperatūroje. Pailgi bandiniai, kurių matmenys: ilgis 30 mm, plotis 8 mm, storis 1,06 – 2,76 mm, buvo lenkiami trijų taškų lenkimo priedu, $0,1 \text{ mm/s}$ linijiniu greičiu, 20°C temperatūroje. Matuota jėga, kuriai esant bandinys sulūžta, arba yra pasiekiami maksimali leistina įrenginio apkrova iki bandiniui suyrant.

2.1.9. Paklaidų nustatymas

Eksperimentiniai rezultatai apdoroti remiantis metodika [89]. Siekiant gauti tikslius matavimo rezultatus, reikia atlikti medžiagos matuojamojo parametro stebėjimų seriją. Pirminių duomenų reikšmių nevienodumui apibūdinti buvo naudojamas vidutinis kvadratinis nuokrypis.

Jis lygus:

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

x_i – bandymo rezultatai;

\bar{x} – rezultatų aritmetinis vidurkis;

n – bandymų kiekis.

Atsitiktinė paklaida skaičiuojama naudojantis formule:

$$\Delta_a = \frac{t_n \cdot s}{\sqrt{n}}$$

t_n – Stjudento koeficientas.

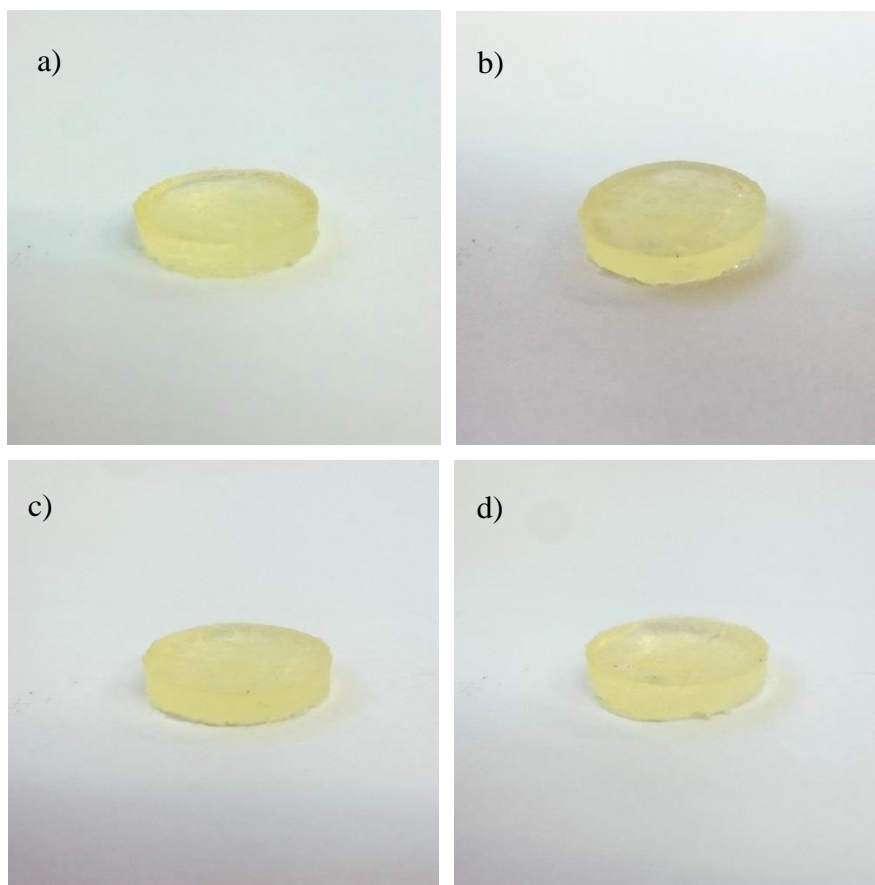
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Fotopolimerizacijos kinetika

Šiame darbe optiniam 3D spausdinimui skirtas kompozicijas sudarė **AESA** – augalinis aliejus, turintis akrilgrupių. Jis yra tinkamas 3D spausdinimui dėl didelio fotopolimerizacijos greičio, biosuderinamumo ir bioskaidumo [60, 63]. Siekiant sistemai suteikti kietumą ir tvirtumą, papildomai buvo dedama sintetinio **DVB**, kuris yra dažniausiai naudojamas kietinimo agentas, nes yra pigus ir itin efektyvus komonomeras, didinantis kopolimerų kietumą [90]. Kaip alternatyva sintetiniam aromatiniam junginiui, kompozicijose naudotas gamtinės kilmės **VDM**, kuris taip pat yra bifunkcinis aromatinis junginys [91]. Reakcijos mišinio homogenizavimui, bei klamos kontroliavimui naudotas gamtinės kilmės **MYR**. Junginys naudojamas kaip reaktyvusis tirpiklis, kuris ne tik turi tirpikliui būdingas savybes, bet ir kartu dalyvauja fotosusiuavimo reakcijose [57, 92].

Fotosusiuavimo reakcijai inicijuoti buvo naudotas I tipo fotoiniciatorius **DMPA**. Junginys pasižymi dideliu jautrumu šviesai ir dideliu laisvųjų radikalų kiekio generavimu. Nustatyta, kad optimalus fotoiniciatoriaus kiekis fotosusiuavimo reakcijose yra 3 mol %, polimerizuojant net ir storesnius medžiagų sluoksnius [93].

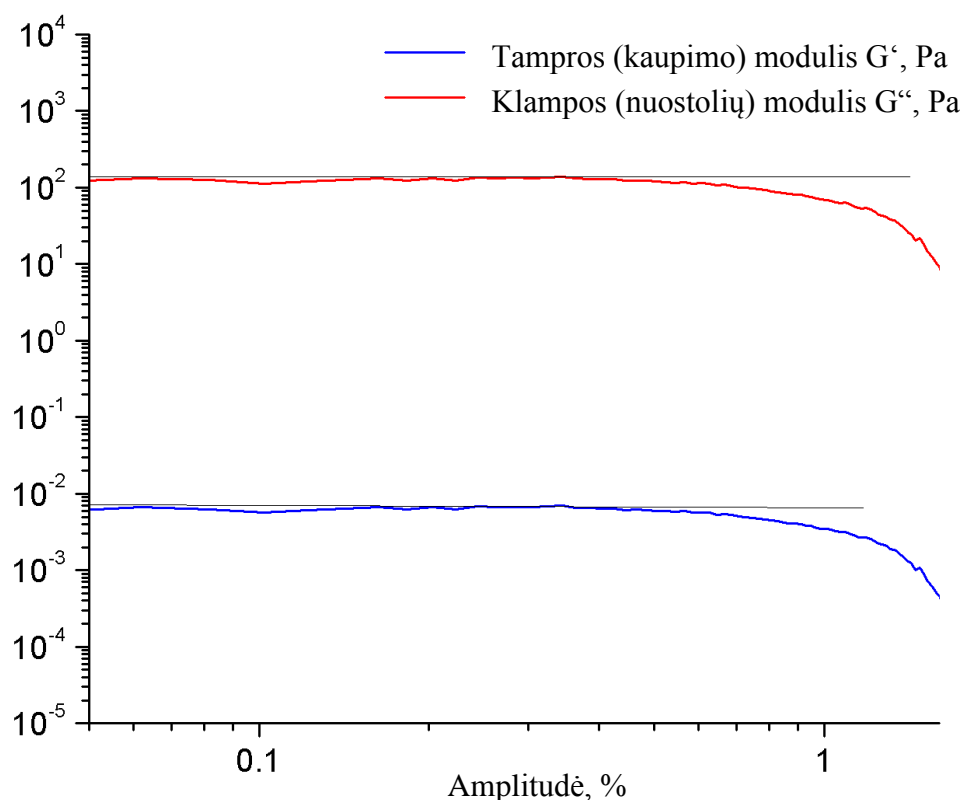
Siekiant išsiaiškinti komponentų ir jų kiekio įtaką fotopolimerizacijos greičiui ir gautų polimerų savybėms, buvo susintetinta 10 kompozicijų (žr. 2.1.1.1 lentelė). **K1 - K6** bandinių seriją sudarė **AESA**, **DVB** arba **VDM** ir skirtingi kiekiai **MYR**. Norėta iširti **MYR** ir jo kiekio įtaką reakcijos mišinio klampai, fotopolimerizacijos greičiui ir polimerų savybėms. **K1, K4, K7 – K10** bandinių seriją sudarė **AESA**, **MYR** ir skirtingi kiekiai aromatinio junginio **DVB** arba **VDM**. Tirta aromatinio junginio cheminės struktūros ir kiekio įtaka fotopolimerizacijos greičiui ir polimerų savybėms. Kaip pavyzdys, 2.2.1.1 paveiksle pateikti polimerų **K1, K2, K4** ir **K7** bandinių pavyzdžiai.



2.2.1.2 pav. **K1** (a), **K2** (b), **K4** (c) ir **K7** (d) bandinių pavyzdžiai

Kompozicijų **K1** – **K10** fotopolimerizacijos kinetika buvo iširta fotoreometrijos metodu. Siekiant gauti tikslius ir atsikartojančius rezultatus, buvo nustatyta kompozicijų klampiai tamprios deformacijos tiesinė sritis. Didinant plokštelės sukimosi amplitudę, osciliacijos metu, ši sritis yra ta, kurioje G' ir G'' reikšmių priklausomybė nuo sukimosi amplitudės yra tiesinė. Šioje srityje galioja Niutono ir Huko dėsniai [94]. Toliau didinant sukimosi amplitudę, G' ir G'' reikšmių priklausomybė nuo sukimosi amplitudės nebėra tiesinė, nes, didėjant bandinio deformacijai, yra pažeidžiama jo struktūra.

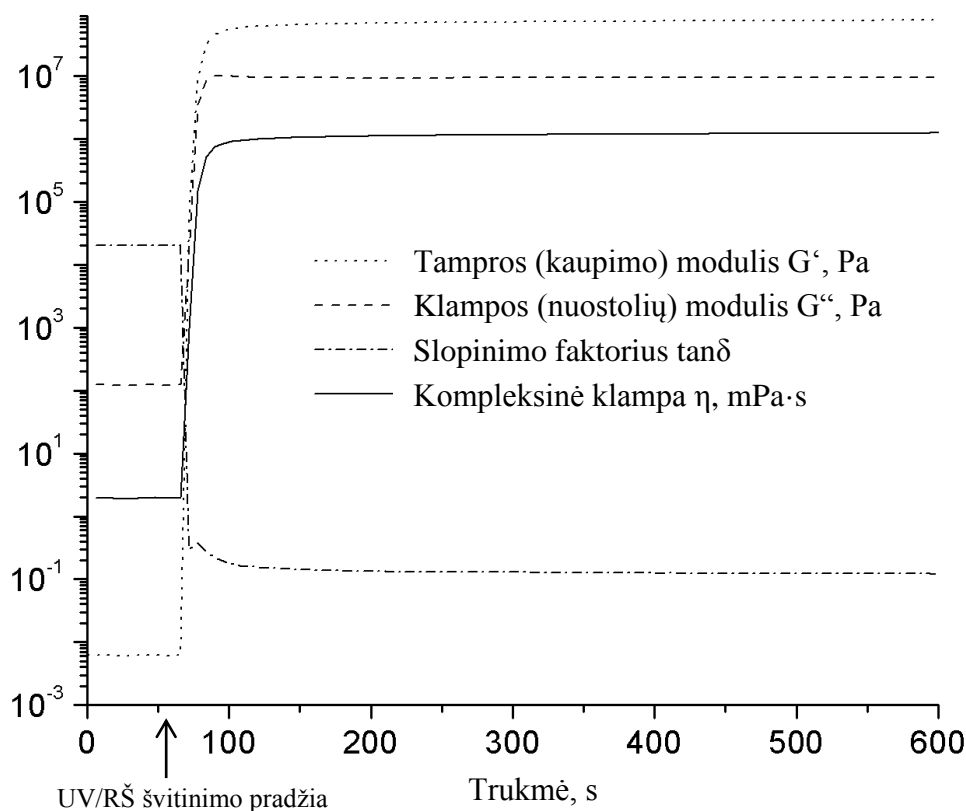
Kaip pavyzdys, pateiktos kompozicijos **K8** G' ir G'' reikšmių priklausomybės nuo sukimosi amplitudės kreivės (žr. 2.2.1.2 pav.). Pastebėta, kad klampiai tamprios deformacijos tiesinė sritis apima (0-0,5) % amplitudę. Tolesniuose bandymuose buvo pasirinkta naudoti 0,3 % amplitudę.



2.2.1.2 pav. K8 Kompozicijos G' ir G'' priklausomybės nuo sukimosi amplitudės kreivės

Fotoreometrijos metodu buvo ištirta kompozicijų **K1** - **K10** fotopolimerizacijos kinetika. 2.2.1.3 paveiksle, kaip pavyzdys, pateikta kompozicijos **K9** tampros modulio G' , klamos modulio G'' , slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ ir kompleksinės klamos η kreivės.

Apšvietus šviesai jautrią kompoziciją, G' , G'' ir η^* pradeda staigiai didėti, dėl polimerinės grandinės augimo ir erdvinio tinklo formavimosi. Toliau vykstant fotopolimerizacijai, G' didėja greičiau ir įgyja didesnes vertes nei G'' . Toks staigus G' didėjimas vyksta dėl erdvinio tinklo formavimosi, kurio metu didelės klamos Niutoninis skystis virsta kietu elastiniu kūnu. Šis fazinis virsmas charakterizuojamas G' ir G'' susikirtimo tašku, kuris vadinamas gelio tašku. Vėliau, vykstant reakcijai, G' ir G'' toliau didėja, tačiau ne taip žymiai. Mažesnės G'' vertės, lyginant su G' , parodo didesnes polimero elastines savybes ir susiformavusį erdvinį polimero tinklą. $\tan\delta$ mažėjimas tinklinimo reakcijos metu parodo, kad polimeras iš skysto tampa kietu elastiniu kūnu [94, 95, 96].



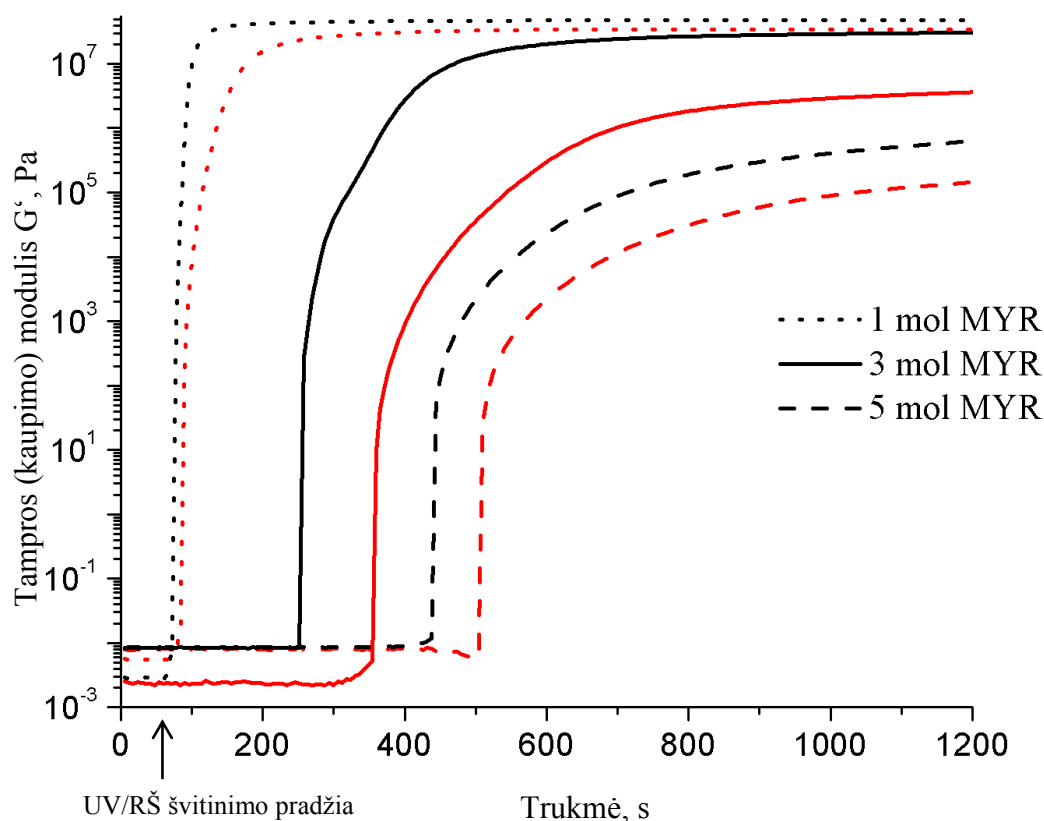
2.2.1.3 pav. K9 Kompozicijos G' , G'' , $\tan\delta$ ir η kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

Nustatyta, kad fotosusiuavimo reakcijos greičiui įtakos turi visi komponentai. 2.2.1.4 paveiksle pateikta kompozicijų **K1 - K6** tampros modulių G' kreivės. Pastebėta, kad **MYR** kiekis polimeruose turi tiesioginę įtaką polimerizacijos greičiui – kuo didesnis **MYR** kiekis kompozicijose, tuo reakcija vyksta lėčiau. Didėjant reaktyviojo tirpiklio kiekiui kompozicijose, ilgėja indukcinis periodas – laiko tarpas, per kurį G' pradeda didėti nuo švitinimo pradžios. Ilgėjant šiam periodui, gelio taškas pasiekiamas vėliau, todėl fotosusiuavimo reakcija vyksta ilgiau. Be to, didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose, fotosusiuavimo reakcijos greitis mažėja, nes, nepriklausomai nuo indukcinio periodo trukmės, G' maksimumas pasiekiamas lėčiau [97].

Kompozicijos su didžiausiu **MYR** kiekiu pasižymi žemiausiomis G' vertėmis; o didžiausios G' vertės pasiekiamos, esant 1 mol **MYR**. Kuo didesnės G' vertės, tuo polimeras pasižymi didesniu kietumu, nes susidaro tankus erdvinis polimerinis tinklas, kurį charakterizuoja aukštos G' vertės. Todėl kompozicijose didėjant **MYR** kiekiui, polimerai tampa minkštesni, elastingi, su mažesniu erdvinio tinklo tankiu.

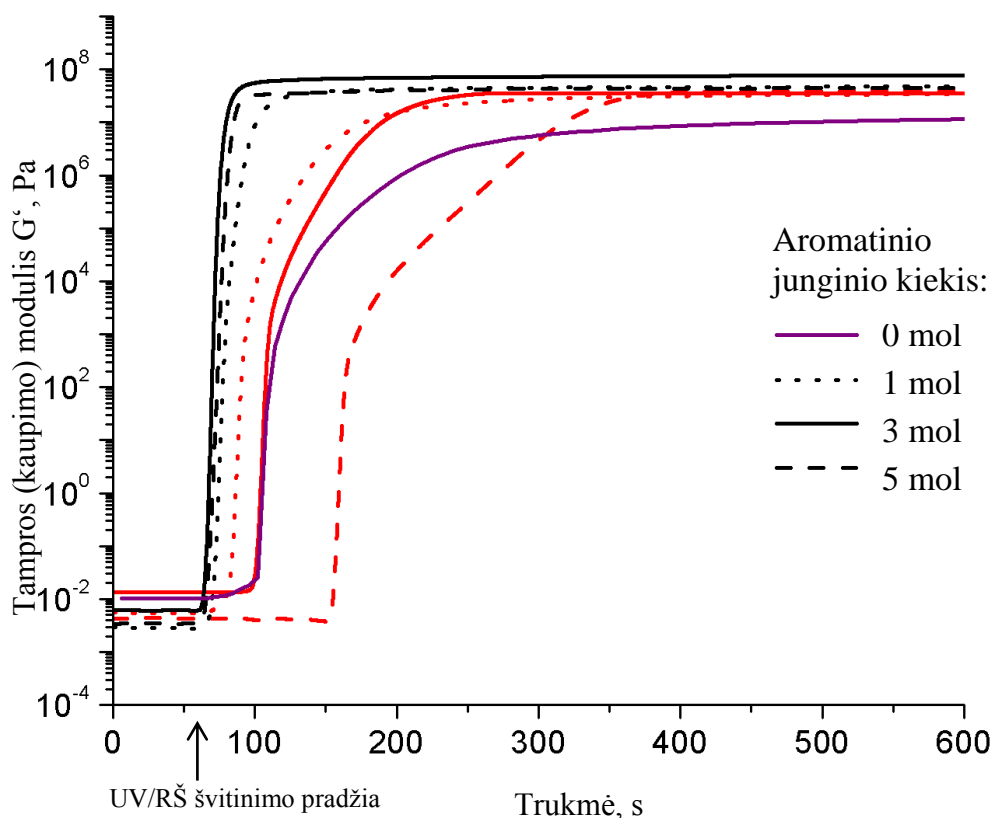
Tarpusavyje lyginant kompozicijas su skirtingais aromatiniais junginiais, pastebėta, kad fotosusiuavimo reakcija vyksta greičiau su **VDM** nei su **DVB**. Taip pat polimeruose su **VDM** užfiksuotos didesnės G' vertės, kurios parodo, kad tinklinis polimeras pasižymi didesniu kietumu. Pastebėta, kad G' vertės, kompozicijose su 3 mol ir 5 mol **MYR**, su **VDM** skiriasi tik

$1,68 \cdot 10^7$ Pa, kai tuo tarpu analogiškai su **DVB**, šio dydžio vertės skiriasi $3,05 \cdot 10^7$ Pa. Didesnės G' vertės, didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose su **VDM**, parodo, kad gamtinis aromatinis junginys yra efektyvesnis komponentas, kietinant polimerą.



2.2.1.4 pav. K1 - K6 kompozicijų G' kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės: kompozicijos su **DVB (raudona), kompozicijos su **VDM** (juoda)**

Atlikus kompozicijų **K1**, **K4**, **K7** - **K10** fotoreometrijos tyrimą, nustatyta, kad fotopolimerizacijos greičiui didžiausią įtaką turi aromatinio junginio cheminė struktūra (žr. 2.2.1.5 paveikslą). Kompozicijos su **VDM** pasižymėjo dideliu reakcijos greičiu ir pasiekė G' maksimumą praėjus 40 sekundžių nuo švitinimo pradžios. Skirtingas **VDM** kiekis kompozicijose fotopolimerizacijos trukmei ir G' didelės įtakos neturi, tačiau kompozicija **K9** su 3 mol **VDM** pasiekė aukščiausią G' vertę. Kompozicijose su **DVB**, reakcijos greitis priklauso nuo **DVB** kiekio: kuo daugiau **DVB**, tuo fotopolimerizacija vyksta lėčiau. Tačiau pastebėta, kad bandymo eigoje visa serija polimerų **K1**, **K4**, **K7** - **K10** įgyja artimas viena kitai G' vertes, nepriklausomai nuo naudoto aromatinio junginio ir jo kiekio. Atlikus kompozicijų **K1** ir **K4** fotoreometrijos tyrimą be aromatinio junginio, pastebėta, kad reakcija ne tik vyksta lėčiau, bet gaunamos žemesnės G' vertės. Tai parodo, kad aromatinis junginys sistemai suteikia geresnių mechaninių savybių.



2.2.1.5 pav. K1, K4, K7 - K10 Kompozicijų G' kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės: kompozicijos su **DVB** (raudona), kompozicijos su **VDM** (juoda)

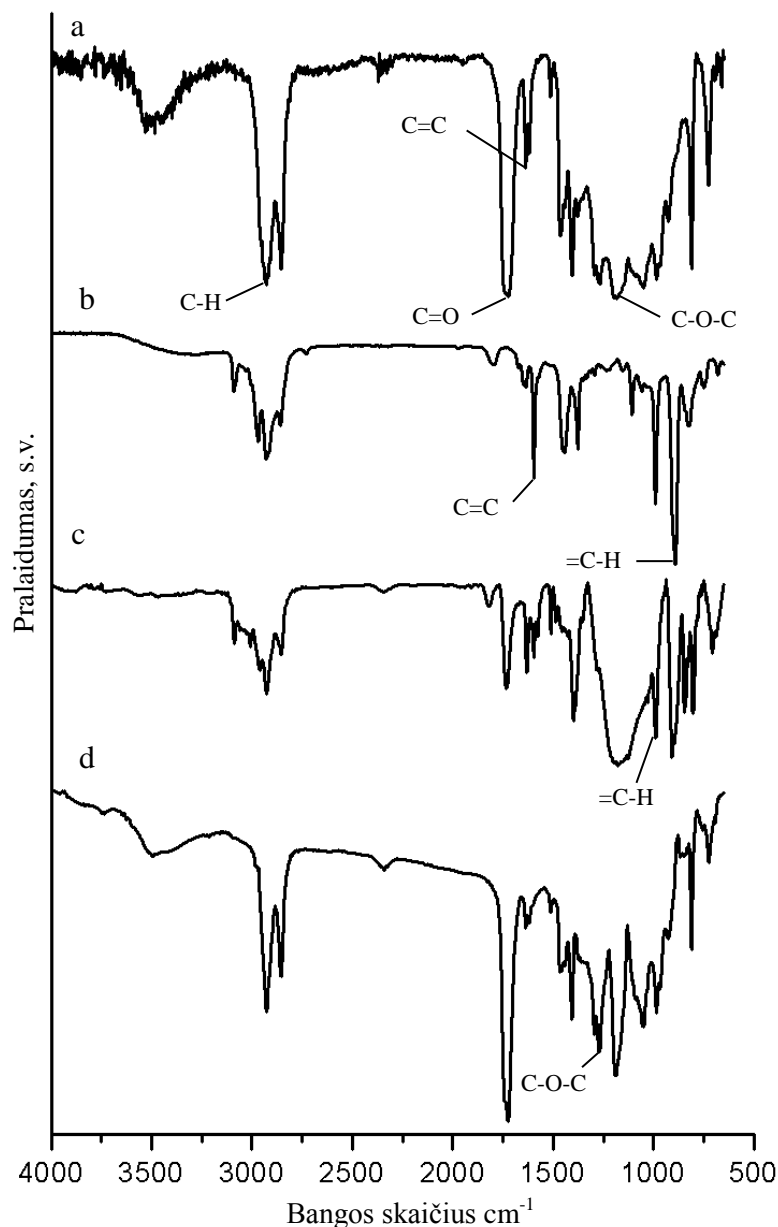
Zhang *et al.* [84] aprašė AESA-maleino rūgšties ir VDM termoplastiko sintezę. Buvo ištirta polimerizacijos kinetika izoterminėmis sąlygomis. Nustatyta, kad gelio taškas pasiekiamas greičiau, kompozicijoje esant 40 % VDM, nei be VDM. Tai parodo, kad VDM greitina termoplastiko susidarymą. Lyginant su šiame darbe gautais duomenimis, galima daryti išvadą, kad VDM ne tik didina polimero kietumą (aukštos G' vertės), bet ir didina fotopolimerizacijos greitį.

Aromatinio junginio įtaką fotopolimerizacijos greičiui galima paaiškinti remiantis junginių struktūra. Abu komonomerai yra bifunkciniai, tačiau funkcinės grupės skiriasi – vinilgrupė (**DVB**) ir metakrilgrupė (**VDM**). Remiantis atliktu fotoreometrijos bandymu (žr. 2.2.1.5 pav.) galima daryti išvadą, kad metakrilgrupė yra reaktyvesnė nei vinilgrupė šiose reakcijose.

Gonzalez *et al.* [98] tyrė optiniam 3D spausdinimui skirtų akrilatų su anglies nanovamzdeliais fotopolimerizacijos kinetiką. Atlikti tyrimai parodė, kad polimerizacija įvyksta per kelias sekundes nuo UV spinduliuotės pradžios. Dėl šios savybės SLA spausdintuvu gautas itin tikslus 32 mm dydžio šešiakampio korio fragmentas, tinkamas tolimesnių prototipų kūrimui. Lyginant publikuotus duomenis straipsnyje ir gautus šiame darbe, galima daryti prielaidą, kad kompozicijos su **VDM** galėtų būti tinkamos optiniam 3D spausdinimui.

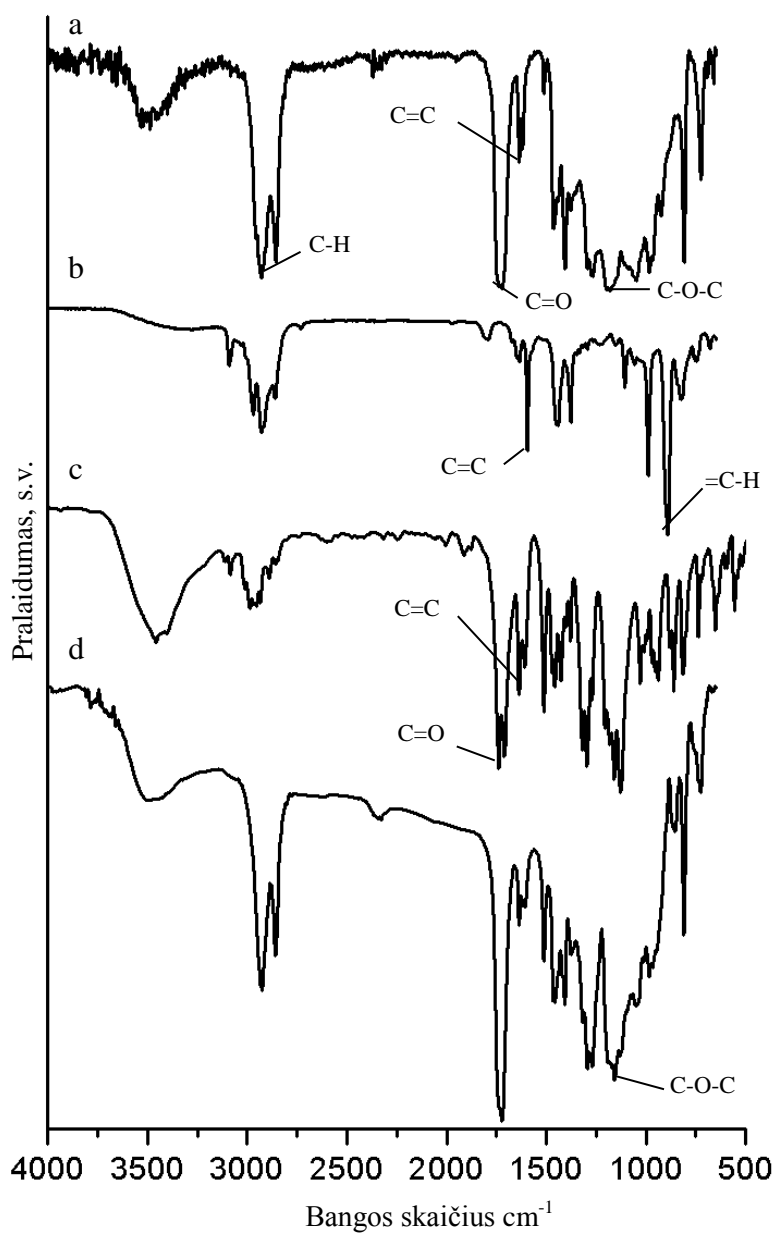
2.2.2. Polimerų struktūra

Gautų polimerų **K1 - K10** struktūra buvo patvirtinta FTIR spektroskopijos metodu. Visu fotopolimerizacijos reakcijų kompozicijų atveju susidarė nauji polimerai, kurių FTIR spektruose buvo pradinėms medžiagoms būdingų grupių signalai, tačiau funkcinių grupių signalai sumažėjo, lyginant su pradinių medžiagų FTIR spektruose buvusiais atitinkamais signalais. Kaip pavyzdys, 2.2.2.1 paveiksle pateikti **K1** kompozicijos pradinių medžiagų ir polimero FTIR spektrai. Nustatyta, kad visuose polimeruose su **DVB** susidarė nauji arilalkileterio grupių C-O-C asimetrinių valentinių virpesių signalai ties 1267 cm^{-1} ir 1295 cm^{-1} bangos skaičiumi. Taip pat užfiksuotas **AESA** akrilgrupės C=C valentinių ir **DVB** vinilgrupės =C-H deformacinių virpesių signalų atitinkamai ties 1630 cm^{-1} ir 987 cm^{-1} bangos skaičiumi sumažėjimas. Tai parodo, kad **DVB**, reaguodamas su **AESA**, įsijungė į polimerinį tinklą.



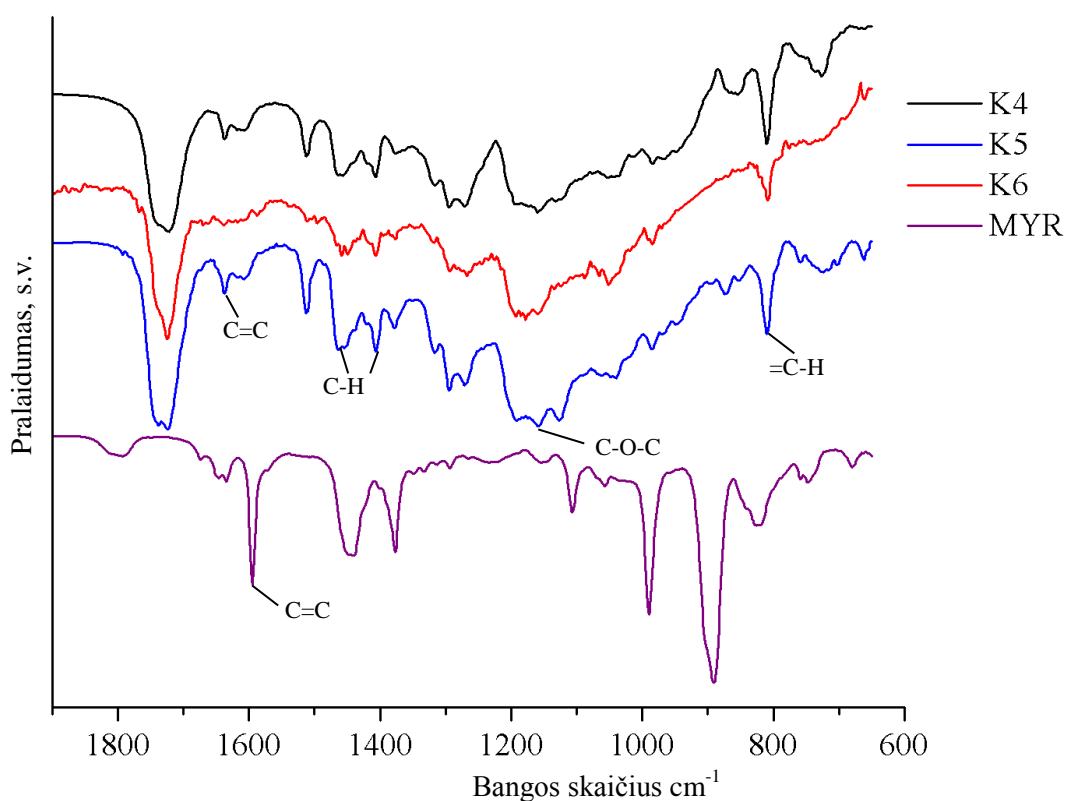
2.2.2.1 pav. AESA (a), MYR (b), DVB (c) ir K1 (d) FTIR spektrai

Kaip pavyzdys, 2.2.2.2 paveiksle pateikti **K4** kompozicijos su **VDM** pradinių medžiagų ir polimero FTIR spektrai. Susidariusį naują tinklinį polimerą patvirtina intensyvūs **AESA** alifatinės grandinės C-H valentiniai virpesių signalai ties 2927 cm^{-1} ir 2855 cm^{-1} bangos skaičiumi, ir intensyvesni alikileterio grupės C-O-C valentinių virpesių signalai ties 1160 cm^{-1} bangos skaičiumi. Taip pat užfiksuotas **AESA** ir **VDM** akrilgrupės C=C valentinių virpesių signalų ties 1630 cm^{-1} bangos skaičiumi ir **MYR** vinilgrupės =C-H deformacinių ties 890 cm^{-1} bangos skaičiumi sumažėjimas. Tai parodo, kad į polimerinį tinklą įsijungė visi trys komonomerai.



2.2.2.2 pav. AESA (a), MYR (b), VDM (c) ir K4 (d) FTIR spektrai

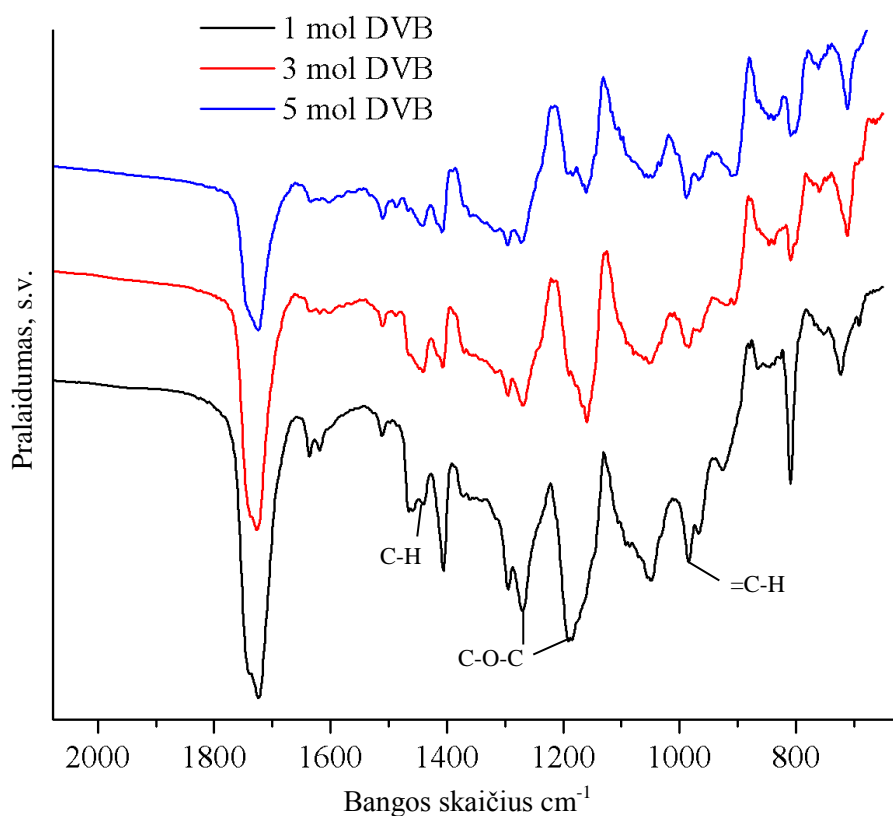
Siekiant nustatyti **MYR** kiekio įtaką polimeruose **K1 - K6**, buvo ištirta ir palyginta tarpusavyje jų struktūra. Kaip pavyzdys 2.2.2.3 paveiksle pateikti polimerų **K4 - K6** polimerų FTIR spektrų fragmentai. Polimerų spektruose užfiksuotas ryškiai sumažėjęs **MYR** būdingas C=C asimetrinių valentinių virpesių signalas ties 1595 cm⁻¹ bangos skaičiumi. Tai įrodo, kad **MYR** įsijungė į polimerinę grandinę. Lyginant **K1 - K6** polimerų FTIR spektrus, didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose, mažėja aromatinio žiedo C=C valentinių ir C-H deformacinių virpesių už plokštumos ribų signalų intensyvumas, atitinkamai, ties 1637 cm⁻¹ ir 812 cm⁻¹ bangos skaičiumi. Taip pat užfiksuotas alkileterio grupių C-O-C valentinių virpesių signalų intensyvumo didėjimas ties 1160 cm⁻¹ bangos skaičiumi. Tai parodo, kad **MYR**, reaguodamas su **AESA**, sudarė alifatinius eterius. Tačiau pastebėta, kad didėjant **MYR** kiekiui polimeruose, didėja alkanų metilgrupės ir metilengrupės C-H deformacinių virpesių signalų intensyvumas ties 1459 cm⁻¹ ir 1407 cm⁻¹ bangos skaičiumi. Remiantis šių signalų intensyvumo didėjimu, galima teigti, kad polimeruose **K1 - K6**, didėjant **MYR** kiekiui, jo molekulės jungiasi tarpusavyje ir daugėja linijinio/šakoto homopolimero.



2.2.2.3 pav. Polimerų **K4 - K6** ir **MYR** FTIR spektrų fragmentai

Tiriant aromatinio junginio kiekio įtaką polimerų struktūrai, buvo analizuojami polimerų **K1, K4, K7 - K10** FTIR spektrai. Kaip pavyzdys, 2.2.2.4 paveiksle pateikti polimerų **K1, K7, K8** polimerų FTIR spektrų fragmentai. Nustatyta, kad didėjant aromatinio junginio kiekiui polimeruose, didėja alifatinių ir arilalkileterių C-O-C asimetrinių valentinių virpesių

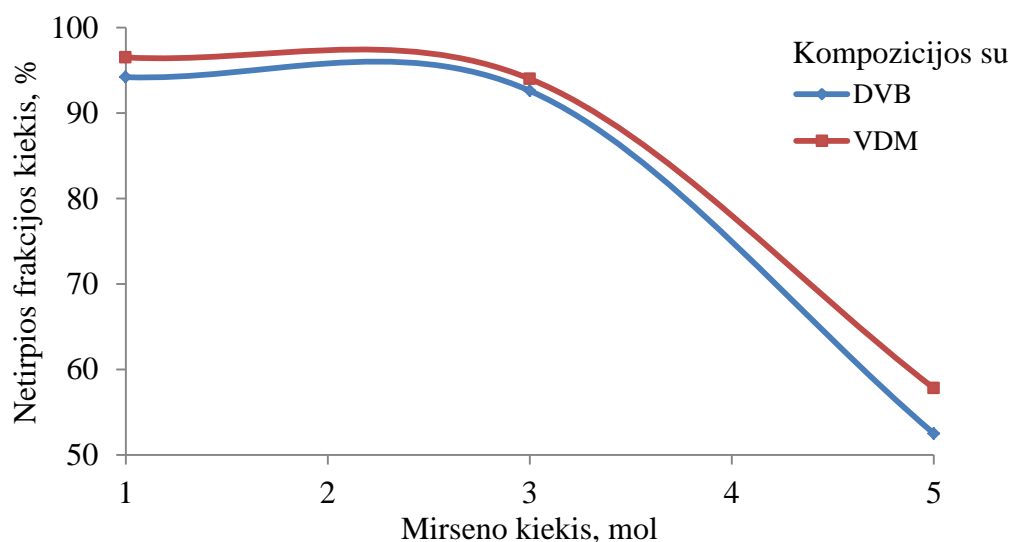
intensyvumas ties 1160 cm^{-1} ir 1295 cm^{-1} bangos skaičiumi. Tai patvirtina, kad tiek **DVB**, tiek **VDM** įsijungė į polimerinį tinklą, reaguodami su **AESA** akrilgrupėmis. Pastebėta, kad polimeruose **K1**, **K7**, **K8**, didėjant **DVB** kiekiui kompozicijose, didėja alkanų metilgrupės ir metilengrupės C-H deformacinių ir alkenų =C-H deformacinių už plokštumos ribų virpesių signalų intensyvumas, atitinkamai, ties 1459 cm^{-1} ir 987 cm^{-1} bangos skaičiumi. Metilgrupės ir metilengrupės C-H virpesių intensyvumo padidėjimas gali rodyti susidariusį **DVB** homopolimerą arba kopolimerą su **MYR** fragmentais. Tačiau intensyvesni **DVB** ir **MYR** būdingi alkenų =C-H virpesiai rodo, kad polimere yra likę nesureagavusių **DVB** ir **MYR** molekulių. Polimeruose **K4**, **K9**, **K10**, didėjant **VDM** kiekiui kompozicijose, užfiksuotas nežymus metilgrupės ir metilengrupės C-H virpesių intensyvumo kitimas ir alkenų =C-H virpesių sumažėjimas. Tai parodo, kad kompozicijų **K1**, **K4**, **K7** - **K10** serijoje, polimeruose su **VDM** susidaro daugiau tinklinio polimero.



2.2.2.4 pav. Polimerų **K1**, **K7** ir **K8** FTIR spektrų fragmentai

Atlikus ekstrakciją Soksleto aparatu buvo nustatytas polimerų **K1** - **K10** netirpios frakcijos kiekis. Nustatyta, kad polimeruose didėjant **MYR** kiekiui, mažėja netirpios frakcijos, t.y. tinklinio polimero kiekis (žr. 2.2.2.5 paveikslą). Didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose nuo 1 iki 3 mol, tinklinio polimero kiekis sumažėja keliais procentais. Tačiau esant 5 mol **MYR**, šis rodiklis sumažėja 30 %. Toks netirpios frakcijos kiekio kitimas aiškinamas susidariusių polimerų

struktūra: esant didesniam kiekiui **MYR**, susidaro daugiau linijinio ir/arba šakoto polimero, kuris ekstrakcijos metu, kartu su tirpikliu, pašalinamas iš polimero. Tai parodo, kad esant didesniam kiekiui reaktyviojo tirpiklio, jis yra linkęs nesijungti į tinklinio polimero struktūrą. Nors **MYR** turi tris dvigubuosius ryšius, kurie yra reaktyvūs ir gali sudaryti tinklinį polimerą, tačiau buvo ištirta, kad vykstant **MYR** polimerizacijai, molekulės tarpusavyje jungiasi tik per šoninius dvigubuosius ryšius [99]. Dėl šios priežasties, polimeruose su daugiau **MYR**, susidaro mažesnis netirpios frakcijos kiekis.



2.2.2.5 pav. K1 - K6 Polimerų netirpios frakcijos kiekis

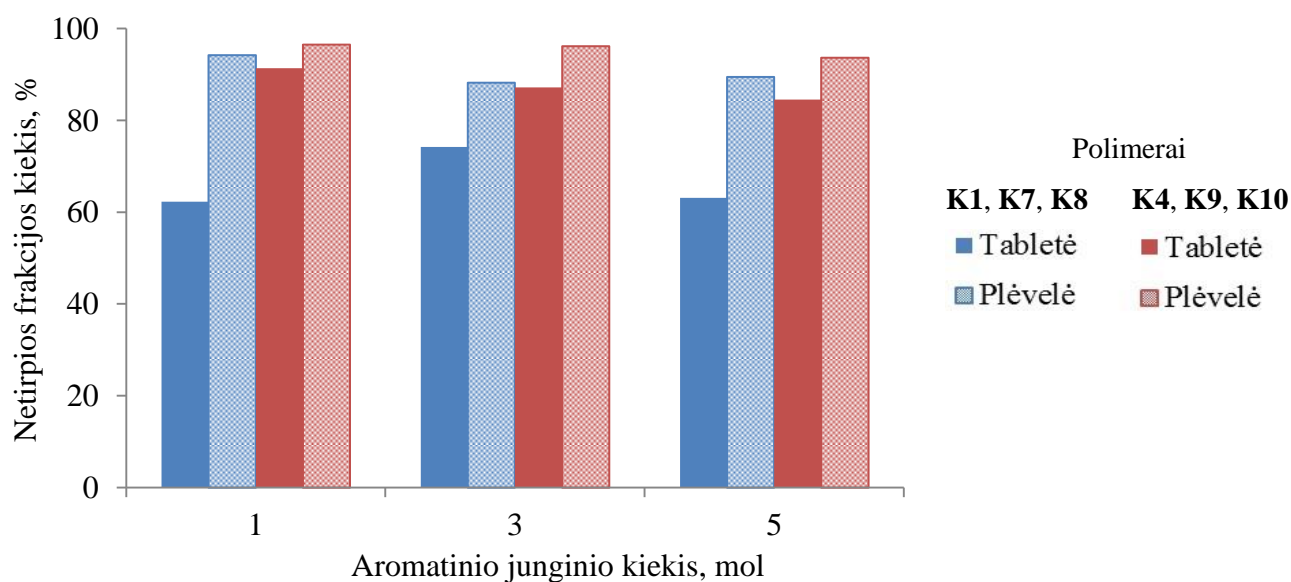
Didinant aromatinio junginio kiekį polimeruose, netirpios frakcijos kiekiui didžiausią įtaką turi ne aromatinio junginio kiekis, tačiau jo cheminė struktūra ir bandinio forma. Nustatyta, kad tinklinio polimero (netirpios frakcijos) daugiau susidaro kompozicijose su **VDM**, nei su **DVB** (žr. 2.2.2.6 paveikslą). Mažesnis netirpios frakcijos kiekis polimeruose su **DVB** parodo, kad jo reaktyvumas yra mažesnis.

Lyginant polimerų bandinių formas, matomas ryškus tinklinio polimero kiekio skirtumas tarp tabletės ir plėvelės. Dėl plonesnio reakcijos mišinio sluoksnio, UV/RŠ spinduliai prasiskverbia į visą plonasluoksnio bandinio tūrį ir polimerinis tinklas susidaro tankiau ir tolygiau. Tuo tarpu, vykstant storesnio sluoksnio fotopolimerizacijai, UV/RŠ spinduliams sunku prasiskverbti į gilesnius sluoksnius, todėl bandinio viršuje polimerinis tinklas formuojasi greičiau, o gilesniuose sluoksniuose – lėčiau.

Tinklinio polimero kiekio skirtumas tarp bandinių formų itin ryškiai matomas polimeruose su **DVB** – jis yra (15-32) %. Remiantis fotoreometrijos bandymo (žr. 2.2.1.5 paveikslą) ir polimerų netirpios frakcijos kiekio rezultatais, galima daryti prielaidą, kad **DVB** yra ne tik mažiau reaktyvus fotopolimerizacijos reakcijose, bet ir mažiau linkęs jungtis į tinklinio polimero

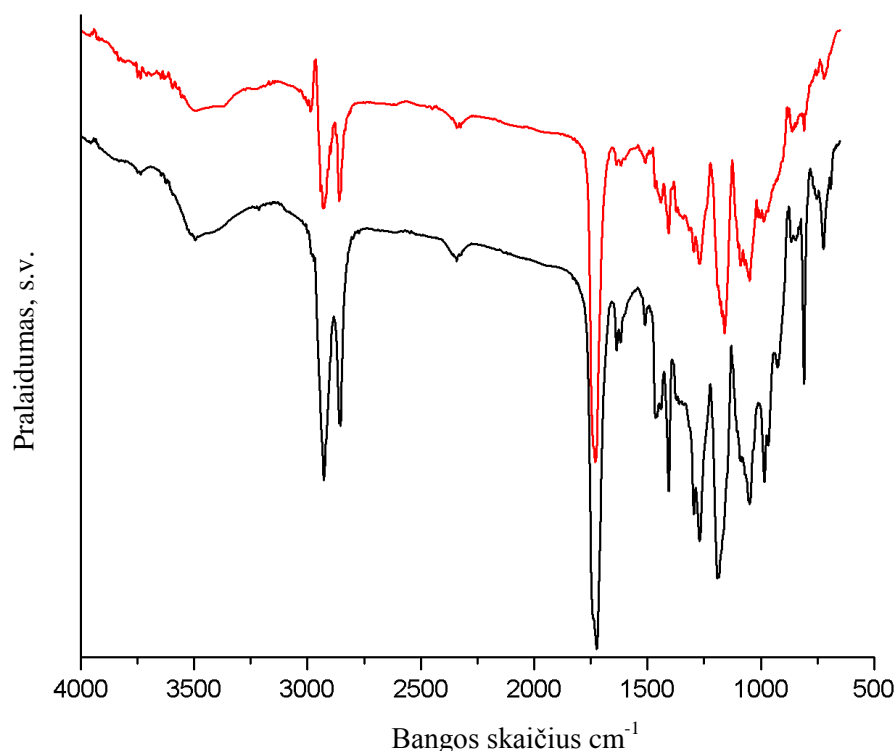
struktūrą Polimeruose su **VDM**, tinklinio polimero kiekio skirtumas tarp bandinių formų yra palyginti nedidelis – (5–9) %. Taip yra todėl, kad akrilatai suformuoja tankius polimerinius tinklus. Pavyzdžiui, Park *et al.* [100] ir Liu *et al.* [101] darbuose fotopolimerizacijos būdu gautos tinklinių poliakrilatų plėvelės pasižymėjo itin dideliu tinklinio polimero kiekiu (93–97 %).

Lee *et al.* [102] ištyrė akrilgrupių ir vinilgrupių fotopolimerizacijos kinetiką. Nustatyta, kad akrilgrupių 90 % sureagavimo laipsnis pasiekiamas jau po 50 sekundžių nuo švitimo pradžios. Tuo tarpu vinilgrupių 50 % sureagavimo laipsnis pasiekiamas praėjus 300 sekundžių nuo švitimo pradžios. Dėl šios priežasties, akrilatai yra vieni tinkamiausių optiniam 3D spausdinimui [103].



2.2.2.6 pav. K1, K4, K7 –K10 Polimerų netirpios frakcijos kiekis

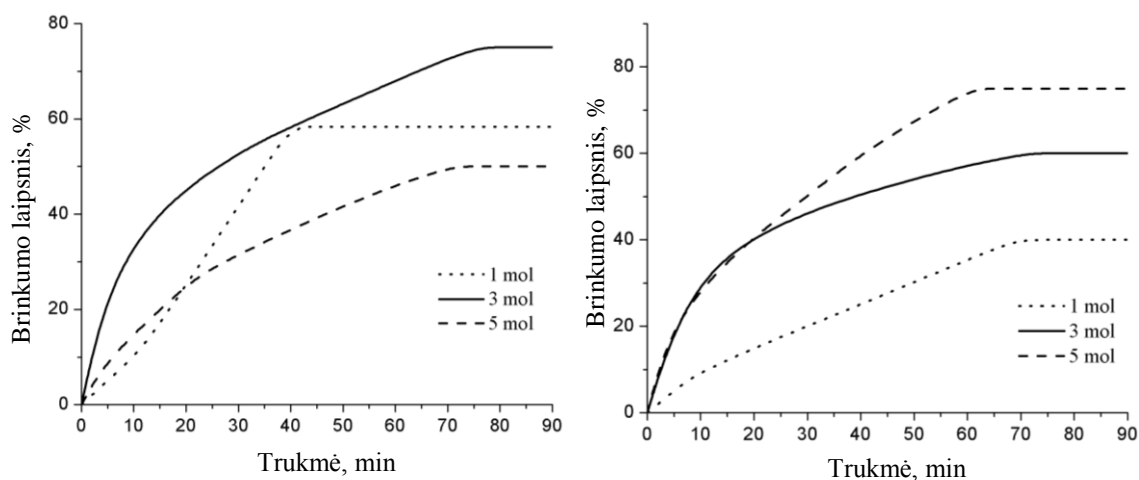
Atlikus polimerų **K1, K4, K7 – K10** ekstrakciją, jų sandara buvo iširta FTIR spektroskopijos būdu ir palyginta su ankstesniais, polimerų prieš ekstrakciją spektrais. Kaip pavyzdys, 2.2.2.7 paveiksle pateikti **K1** polimero FTIR spektrai prieš ir po ekstrakcijos. Palyginus visus FTIR spektrus pastebėta, kad po ekstrakcijos **K1, K4, K7 –K10** polimeruose sumažėjo AESA būdingų signalų intensyvumas: C-O-C valentiniai virpesiai ties 1160 cm^{-1} bangos skaičiumi ir C-H valentiniai ir deformaciniai virpesiai ties 2927 cm^{-1} ir 1465 cm^{-1} bangos skaičiumi. Nustatyta, kad polimeruose **K1, K7, K8** su **DVB** po ekstrakcijos labiau sumažėjo arilalkileterio grupių C-O-C valentinių virpesių intensyvumas ties 1295 cm^{-1} ir 1267 cm^{-1} bangos skaičiumi, nei polimeruose **K4, K9, K10** su **VDM**. Tai parodo, kad polimeruose su **VDM** susidaro daugiau tinklinio polimero, nei su **DVB**.



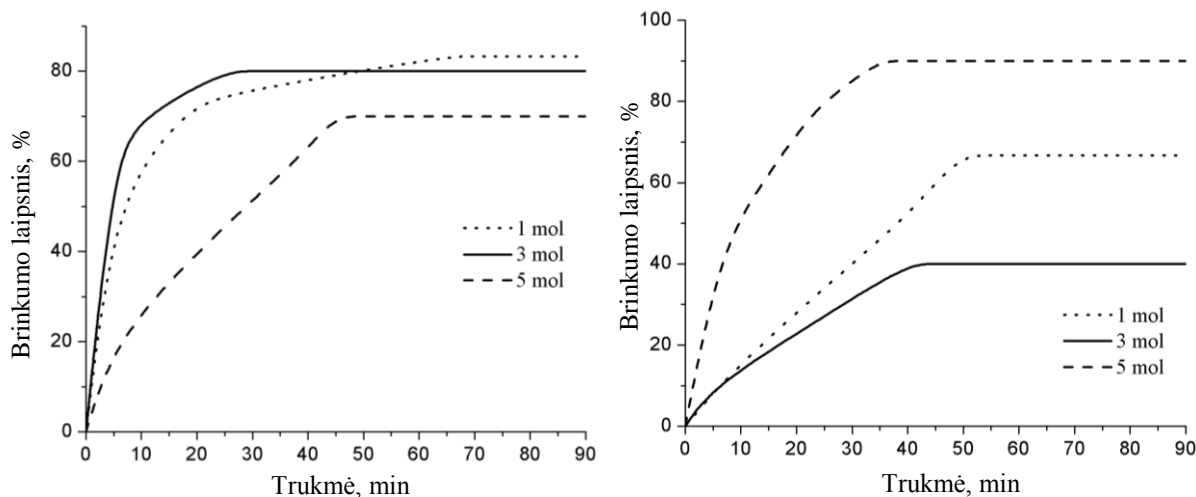
2.2.2.7 pav. K1 Polimero FTIR spektrai prieš (juoda) ir po (raudona) ekstrakcijos

Susintetintų polimerų brinkinimas atliktas poliniame organiniame tirpiklyje acetone (žr. 2.2.2.8 ir 2.2.2.9 pav.) ir nepoliniame organiniame tirpiklyje toluene (žr. 2.2.2.10 ir 2.2.2.11 pav.). Pastebėta, kad bandinių brinkimas vyksta gana lėtai – pusiausvyra nusistovi vidutiniškai po 60 min. nuo brinkinimo pradžios. Visi polimerai acetone brinksta labiau, nei toluene, dėl didesnio tirpiklio poliškumo.

Polimerai, su didesniu **MYR** kiekiu tirpikliuose brinksta labiau. Taip yra todėl, kad, esant daugiau **MYR**, polimeruose susidaro didesnis kiekis linijinių/šakotų makromolekulių, didesnės tinklo akutės, mažiau skersinių ryšių.

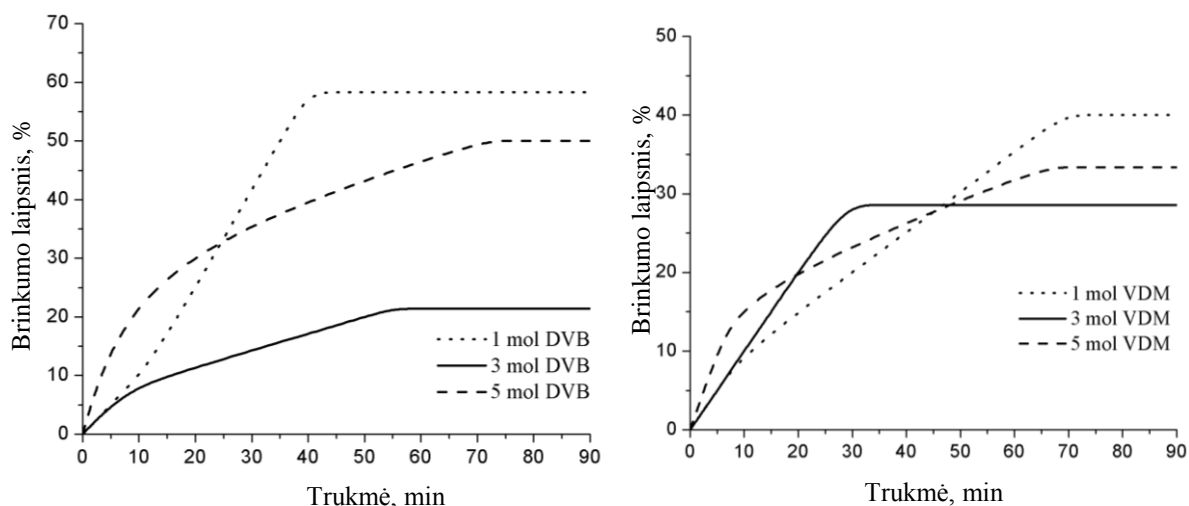


2.2.2.8 pav. K1 - K6 Polimerų brinkimo toluene kinetikos kreivės: polimerų su **DVB** fragmentais (kairėje) ir polimerų su **VDM** fragmentais (dešinėje)

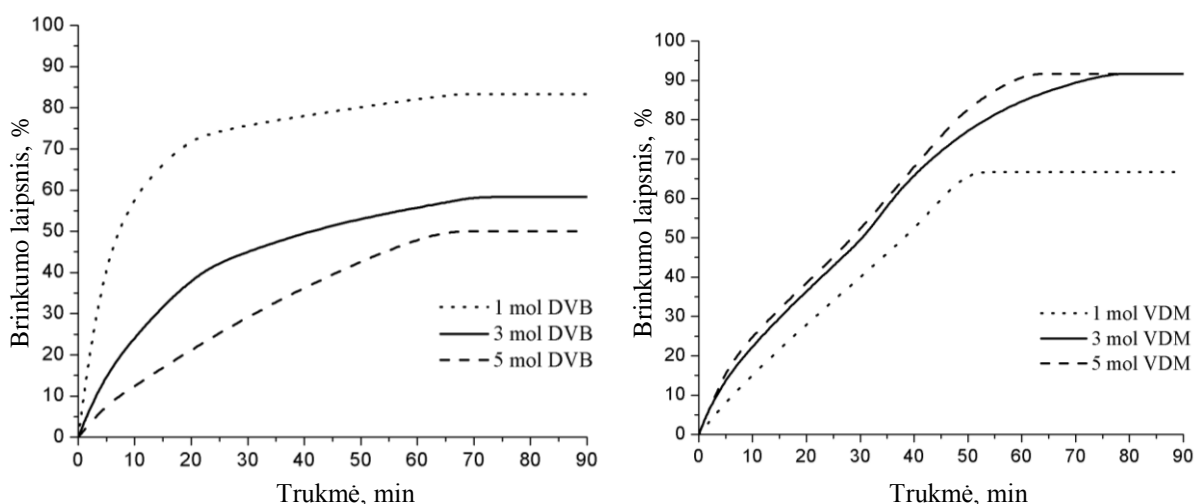


2.2.2.9 pav. K1 - K6 Polimerų brinkimo acetone kinetikos kreivės: polimerų su **DVB** fragmentais (kairėje) ir polimerų su **VDM** fragmentais (dešinėje)

Pastebėta, kad polimerai su **DVB**, daugiau brinksta toluene; tuo tarpu polimerai su **VDM** brinksta daugiau acetone. Toks brinkumo laipsnio skirtumas paaiškinamas, remiantis aromatiųjų junginių chemine struktūra: **VDM** molekulėje, skirtingai nuo **DVB**, yra deguonies atomų, kurie didina molekulės poliškumą. Todėl, dėl molekulių giminiškumo, polinio tirpiklio acetono molekulės prasiskverbia giliau į polimerą ir jis brinksta labiau. Šis reiškinys ypač gerai matomas pažvelgus į polimerų su 5 mol aromatinio junginio brinkumo laipsnio kreives (žr. 2.2.2.10 ir 2.2.2.11 pav.). Polimero **K10** brinkumo laipsnis toluene yra 33 %, o acetone – 92 %; tuo tarpu polimero **K8** brinkumo laipsnis abiejuose tirpikliuose – 50 %.



2.2.2.10 pav. K1, K4, K7 –K10 Polimerų brinkimo toluene kinetikos kreivės



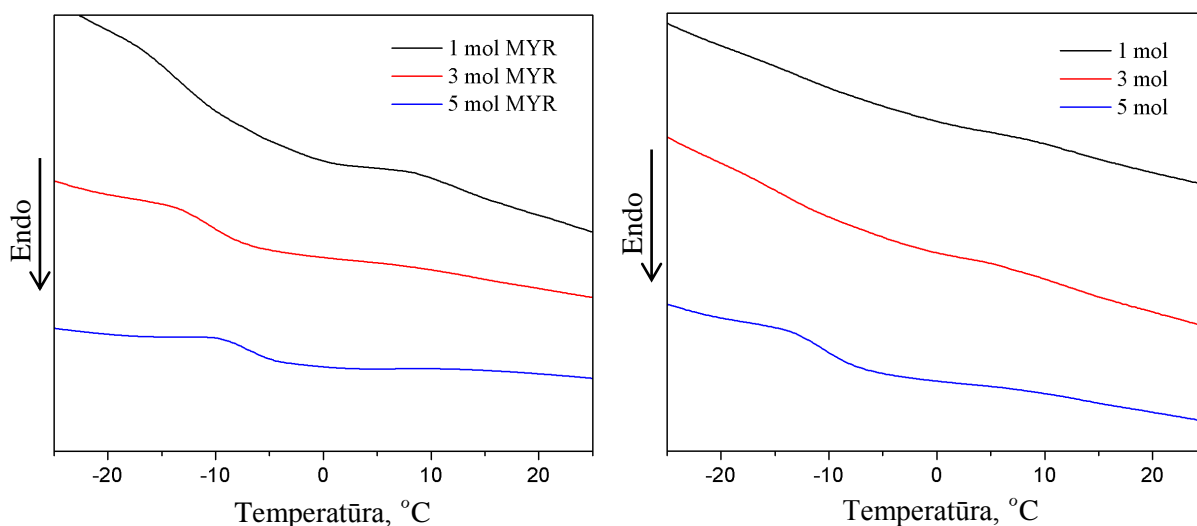
2.2.2.11 pav. K1, K4, K7 –K10 Polimerų brinkimo acetone kinetikos kreivės

Nustatyta, kad polimerai su **VDM** brinksta greičiau toluene, o polimerai su **DVB**, brinksta greičiau acetone. Acetonas yra polinis tirpiklis, kuris giliai prasiskverbia į polimerą. Greitesnis polimerų su **DVB** brinkimas acetone rodo, kad yra susidaręs mažesnis polimero tinklo tankis, nei polimeruose su **VDM**. Taip pat pastebėta, kad polimerai su **VDM** pasiekia didesnę brinkumo laipsnį acetone, o polimerai su **DVB** – toluene. Tokią tendenciją lemia ne tik polimerų tinklo tankis, tačiau ir aromatinio junginio cheminė struktūra: **VDM** yra poliškesnis junginys už **DVB**, dėl jo struktūroje esančių deguonies atomų. Todėl nors ir polimerai su **VDM** pasižymi didesniu polimero tinklo tankiu, tačiau acetonas prasiskverbia į polimero struktūrą dėl didelio poliškumo.

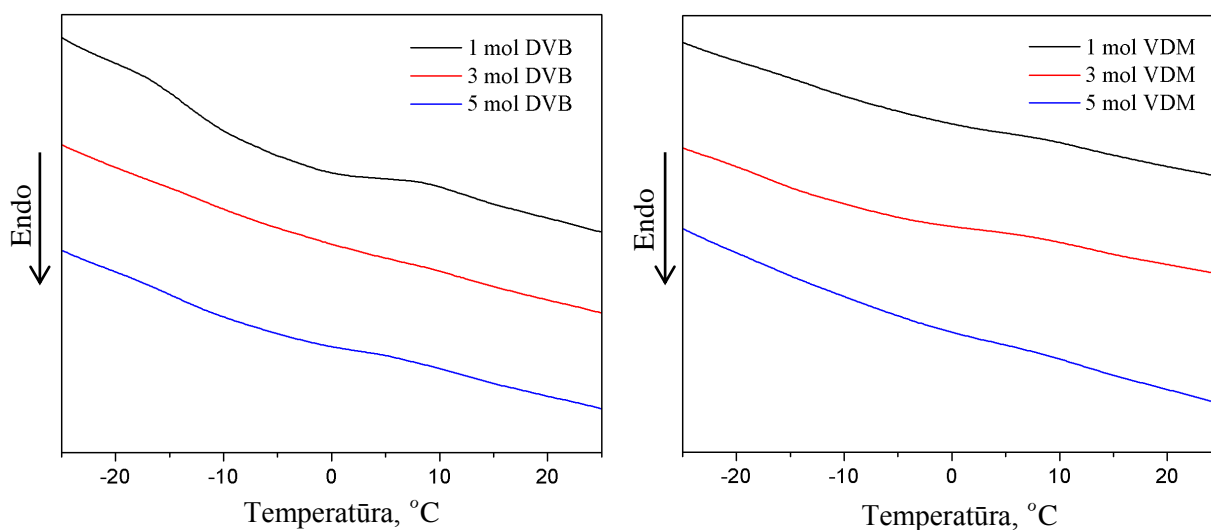
2.2.3. Terminės polimerų savybės

DSC metodu nustatyta, kad tinkliniai polimerai **K1 - K10** yra amorfinės medžiagos, nes DSC termogramose matyti tik vienas fazinis virsmas – stiklas-skystis (kaitinimo etape (žr. 2.2.3.1 ir 2.2.3.2 pav.)) ir skystis-stiklas (šaldymo etape). Polimerų **K1 - K10** stiklėjimo temperatūros yra (-10,6– -7) °C (žr. 2.2.3.1 lentelė). Polimeruose didėjant **MYR** kiekiui, stiklėjimo temperatūra mažėja, esant **VDM**, ir didėja, esant **DVB**. Kompozicijose keičiant **MYR** ar aromatinio junginio kiekį, stiklėjimo temperatūra kinta 1 – 3 laipsnių ribose.

Li *et al.* [104] darbe tirtos tungų aliejaus, stireno ir **DVB** termoplastikų savybės. Nustatyta, kad didėjant **DVB** kiekiui nuo 20 % iki 50 % polimeruose, stiklėjimo temperatūra mažėja nuo 77 °C iki 65 °C. Taip pat buvo pastebėta, kad didžiausią įtaką susintetintų termoplastikų stiklėjimo temperatūrai turi tungų aliejaus kiekis – kuo didesnis aliejaus kiekis, tuo stiklėjimo temperatūra mažesnė.



2.2.3.1 pav. Polimeru **K1 - K6** DSC antrojo kaitinimo kreivēs: polimerai **K1 – K3** su **DVB** (kairēje) ir polimerai **K4 – K6** su **VDM** (dešīnēje)



2.2.3.2 pav. Polimeru **K1, K4, K7 - K10** DSC antrojo kaitinimo kreivēs: polimerai **K1, K7, K8** su **DVB** (kairēje) ir polimerai **K4, K9, K10** su **VDM** (dešīnēje)

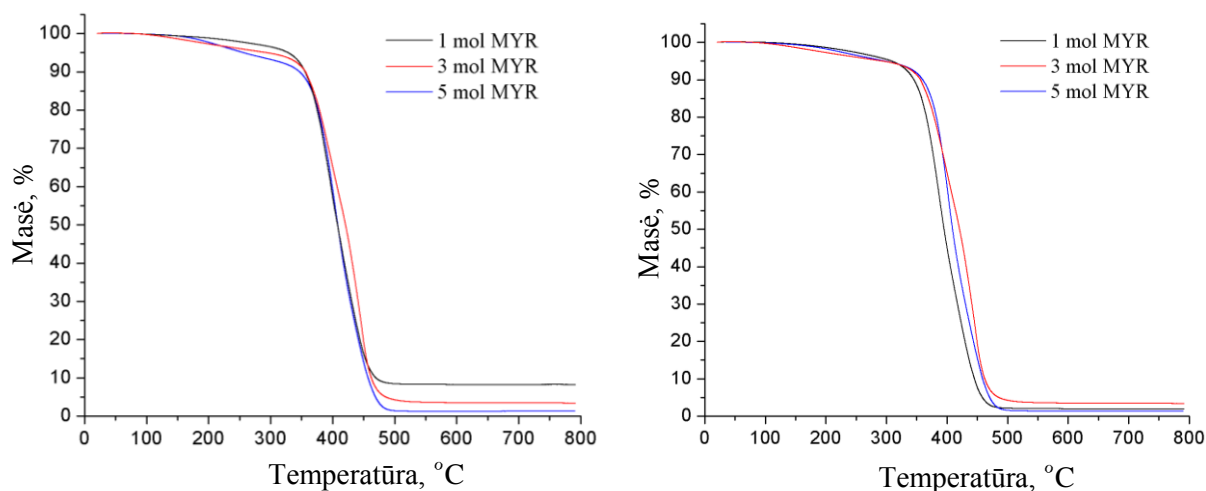
2.2.3.1 lentelē. Polimeru stiklējimo ir terminēs destrukcijas, esant 10 % masēs nuostoliams, temperatūros

Polimeras	MYR, mol	DVB, mol	VDM, mol	T_s , °C	$T_{des-10\%}$, °C
K1	1	1	-	-9,7	360
K2	3	1	-	-8	350
K3	5	1	-	-7	350

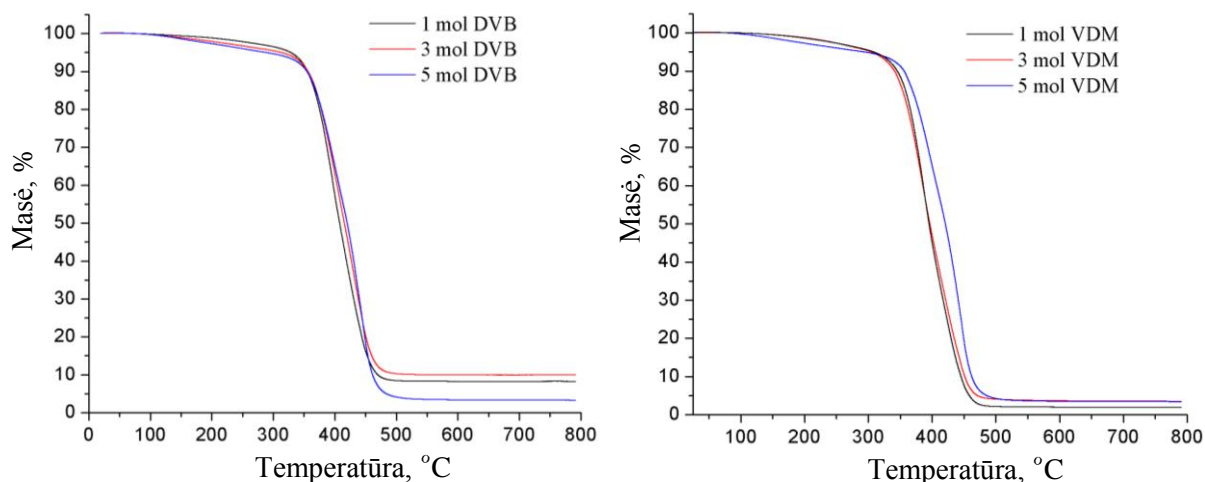
2.2.3.1. Lenlelės tėsiny

K4	1	-	1	-8,7	340
K5	3	-	1	-9	350
K6	5	-	1	-10	355
K7	1	3	-	-7,5	360
K8	1	5	-	-10,6	360
K9	1	-	3	-8,8	350
K10	1	-	5	-9,4	365

Visi susintetinti tinkliniai polimerai **K1 - K10** pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Polimerų **K1 - K10** destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra (340 – 365) °C (žr. 2.2.3.1 lentelę). Visų tinklinių polimerų **K1 - K10** terminė destrukcija vyksta viena pakopa (žr. 2.2.3.3 ir 2.2.3.4 pav.). Nustatyta, kad terminės destrukcijos pabaigoje polimerų su **VDM** bandinių lieka mažesnis likutis (1,95 – 3,57) %, nei su **DVB** (3,36 – 9,9) %. Likučio kiekis polimerų terminiam skilime gali būti aiškinamas, remiantis vykstančiomis terminėmis reakcijomis. Kaitinant polimerą spontaniškai vyksta skilimo, persigrupavimo ir jungimosi reakcijos. Kai polimeruose yra daug nesureagavusių grupių, vietoj skilimo, pirmiausia vyksta jungimosi reakcijos, kurios sąlygoja didesnę likučio kiekį terminio skilimo pabaigoje [44]. Todėl galima teigti, kad polimeruose su **DVB**, yra daugiau likę nesureagavusių grupių.



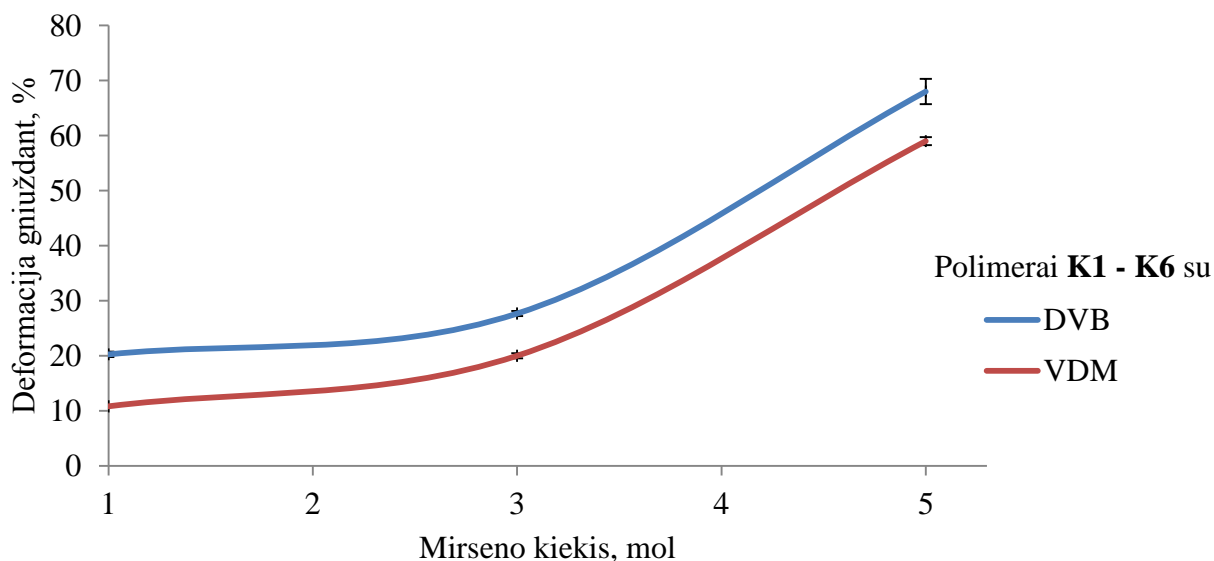
2.2.3.3 pav. Polimerų **K1 - K6** TGA kreivės: polimerai **K1 – K3** su **DVB** (kairėje) ir polimerai **K4 – K6** su **VDM** (dešinėje)



2.2.3.4 pav. Polimerų **K1**, **K4**, **K7** – **K10** TGA kreivės: polimerai **K1**, **K7**, **K8** su **DVB** (kairėje) ir polimerai **K4**, **K9**, **K10** su **VDM** (dešinėje)

2.2.4. Mechaninės polimerų savybės

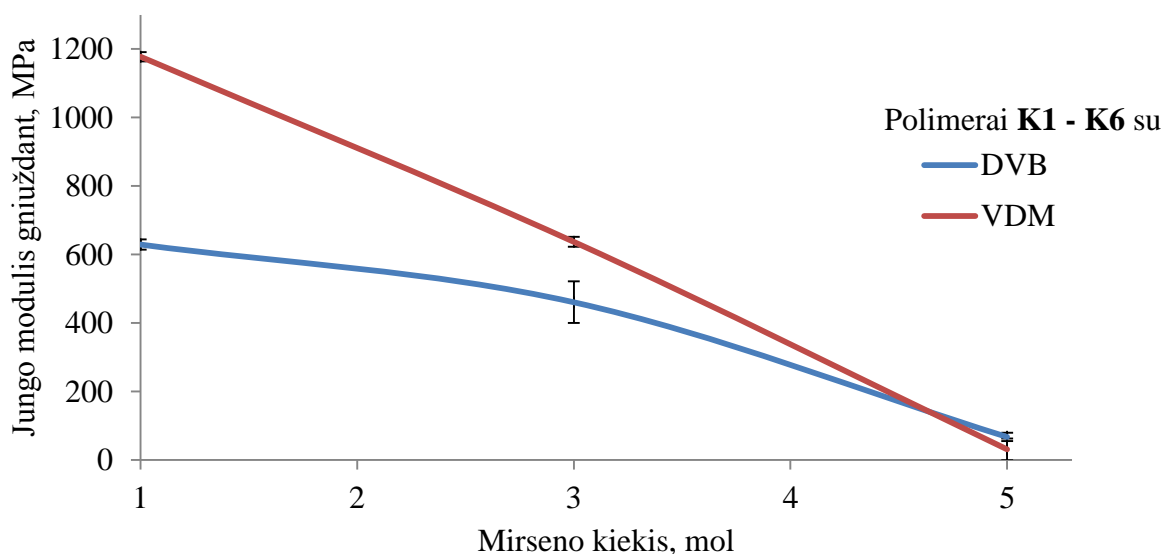
Mechaninės susintetintų polimerų **K1** - **K10** savybės charakterizuotos bandinių deformacija gniuždant, Jungo moduliu ir deformacija lenkiant. Nustatyta, kad **MYR** turi stiprią įtaką polimerų savybėms – didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose, polimerų mechaninės savybės prastėja. Kompozicijose **K1** - **K6** didinant **MYR** kiekį nuo 1 iki 3 mol, polimerų deformacija gniuždant didėja 10 % (žr. 2.2.4.1 pav.). Padidėjus **MYR** kiekiui iki 5 mol, deformacijos gniuždant vertės padidėja net 40 %. Polimerai **K4** - **K6** su **VDM** gniuždant deformavosi mažiau, nes gamtinis aromatinis junginys efektyviau kietina polimero struktūrą.



2.2.4.1 pav. **K1** – **K6** polimerų deformacijos gniuždant

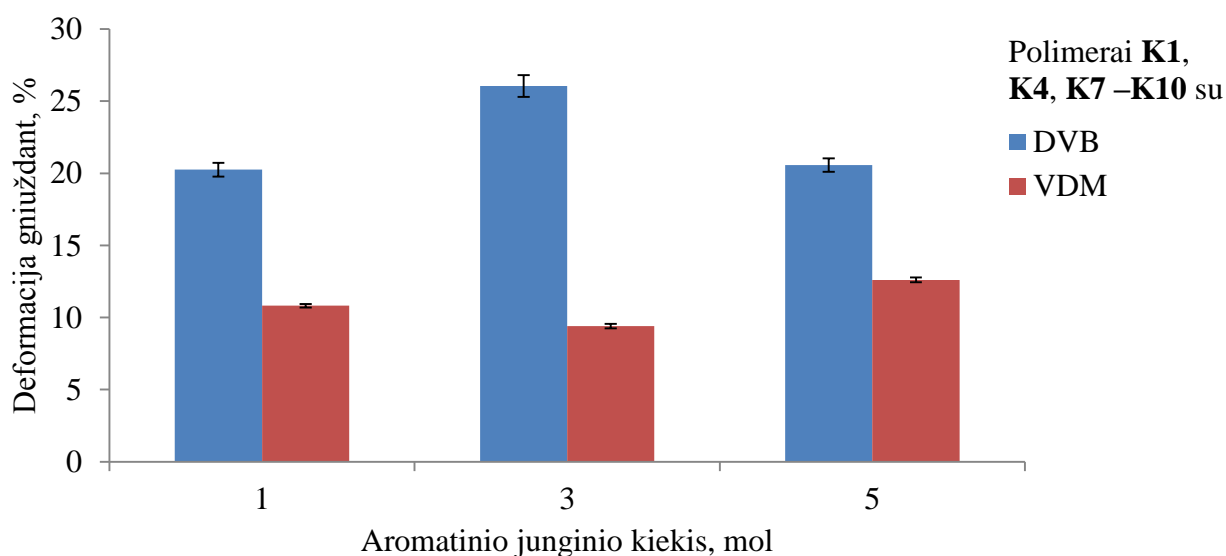
Nustatyta, kad Jungo modulis gniuždant mažėja, didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose (žr. 2.2.4.2 pav.). Jungo modulis apibūdina medžiagos atsparumą gniuždymui (tirtu atveju) arba tempimui [105]. Todėl kuo mažesnės Jungo modulio vertės, tuo kūnas minkštesnis ir elastingesnis. Polimeruose **K4 - K6** su **VDM** pastebėta tiesinė regresija, didėjant **MYR** kiekiui, kai tuo tarpu polimeruose **K1 - K3** su **DVB** tokio ryškaus Jungo modulio gniuždant mažėjimo nepastebėta. Lyginant su komerciniais polimerais, polimerų **K2, K3, K5, K6** su 3 - 5 mol **MYR**, Jungo modulio gniuždant vertės artimos žemo tankio polietilenui (110 - 450 MPa) ir politetrafluoretilenui (400 MPa) [106].

Jungo modulio mažėjimą, didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose, galima paaikškinti remiantis netirpios frakcijos kiekiu polimeruose (žr. 2.2.2.5 pav.). Didėjant **MYR** kiekiui kompozicijose, mažėja netirpios frakcijos kiekis, t.y. tinklinio polimero kiekis. Polimeruose esant didesniam **MYR** kiekiui, jis plastifikuoja polimerą, fotopolimerizacijos metu susidarant daugiau linijinio/šakoto polimero, kuris pasižymi silpnais tarpmolekuliniais ryšiais. Dėl šios priežasties polimerai su 3 ir 5 mol **MYR** yra minkštesni ir mažiau mechaniškai atsparesni.



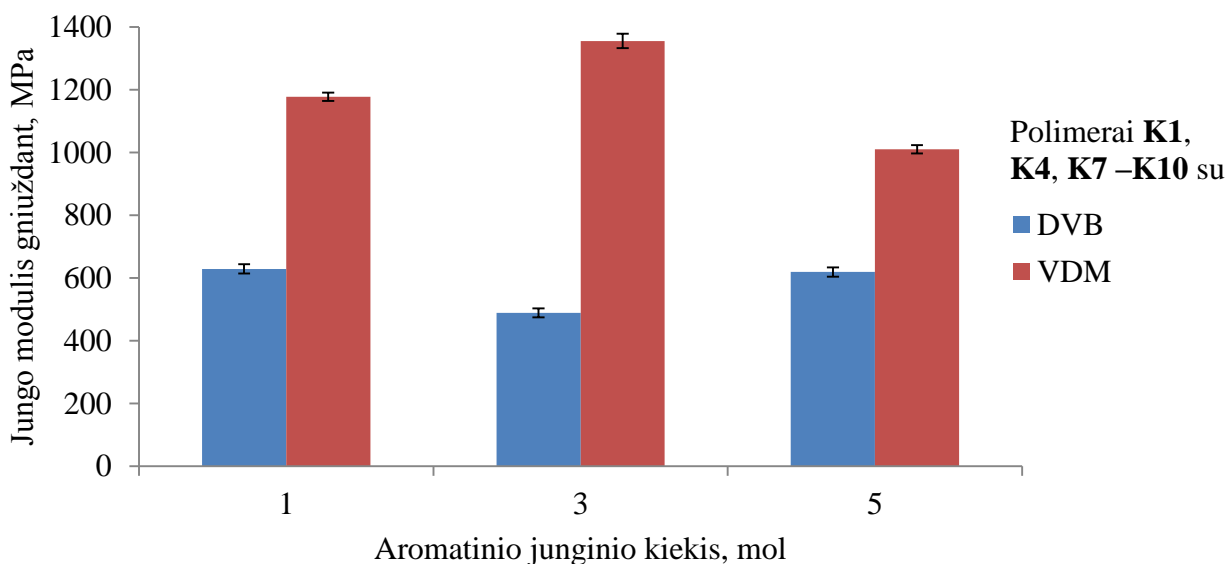
2.2.4.2 pav. **K1 – K6** Polimerų Jungo modulis gniuždant

Aromatinio junginio kiekis kompozicijose žymios įtakos polimerų deformacijai gniuždant neturi (žr. 2.2.4.3 pav.). Parametro verčių ekstremumai pasiekti, esant 3 mol aromatinio junginio – didžiausia deformacija užfiksuota su **DVB**, o mažiausia – su **VDM**. Nustatyta, kad polimerai **K1, K7, K8** su **DVB** gniuždant deformuojami labiau, nei polimerai **K4, K9, K10** su **VDM**, todėl bandiniai yra minkštesni. Tokias polimerų deformacijas galima susieti su jų netirpios frakcijos kiekiu (žr. 2.2.2.6 paveikslą). Pastebėta, kad polimerai, kuriuose yra mažesnis tinklinio polimero kiekis, deformuojasi labiau.



2.2.4.3 pav. K1, K4, K7 –K10 Polimerų deformacijos gniuždant

Nustatytas polimerų Jungo modulis gniuždant, kuris yra (489–630) MPa polimerų **K1**, **K7**, **K8** su **DVB** ir (1011–1356) MPa polimerų **K4**, **K9**, **K10** su **VDM** (žr. 2.2.4.4 pav.). Aukštesnės Jungo modulio vertės polimerų **K4**, **K9**, **K10** su **VDM** parodo, kad polimerai su gamtinės kilmės aromatinium junginiu pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis ir yra atsparesni gniuždymui. Polimerai **K1**, **K7**, **K8** su **DVB**, dėl ilgesnių linijinių/šakotų grandinių ir didesnio polimerų molekulių tarpusavio paslankumo mikro lygmenyje [107], yra elastingesni.



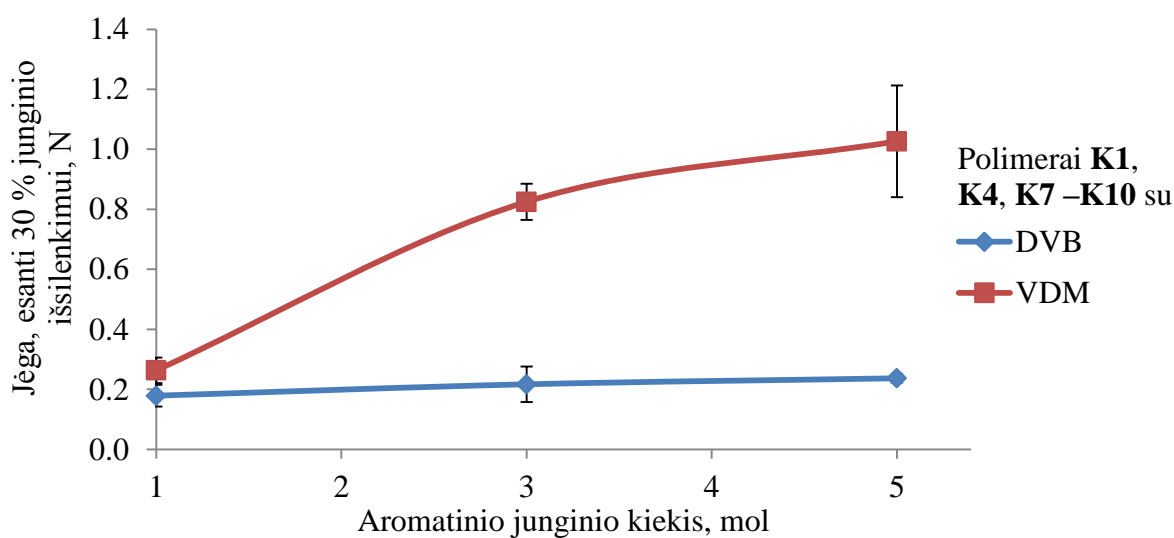
2.2.4.4 pav. K1, K4, K7 –K10 Polimerų Jungo modulis gniuždant

Zhang *et al.* [108] susintetino gamtinės kilmės termoplastiką, sudarytą iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir vanilino metakrilato. Darbe tirta vanilino metakrilato kiekio įtaka polimero savybėms. Nustatyta, kad didėjant gamtinio aromatinio junginio kiekiui termoplastike,

Jungo modulis gniuždant didėja nuo 78 MPa, esant 20 % vanilino metakrilato, iki 1206 MPa, esant 80 % gamtinio aromatinio junginio.

Tuo tarpu Schizas *et al.* [109] ištyrė komerciškai parduodamo akrilatoOrmocomp mechanines savybes. Geru biosuderinamumu pasižymintis akrilatas naudojamas SLA metodu formuoti karkasus, ląstelių auginimui. Tokio fotopolimerizacijos būdu gauto tinklinio polimero Jungo modulis siekia 1,27 GPa vertes, kurios yra artimos šiame darbe susintetintiems polimerams su **VDM**.

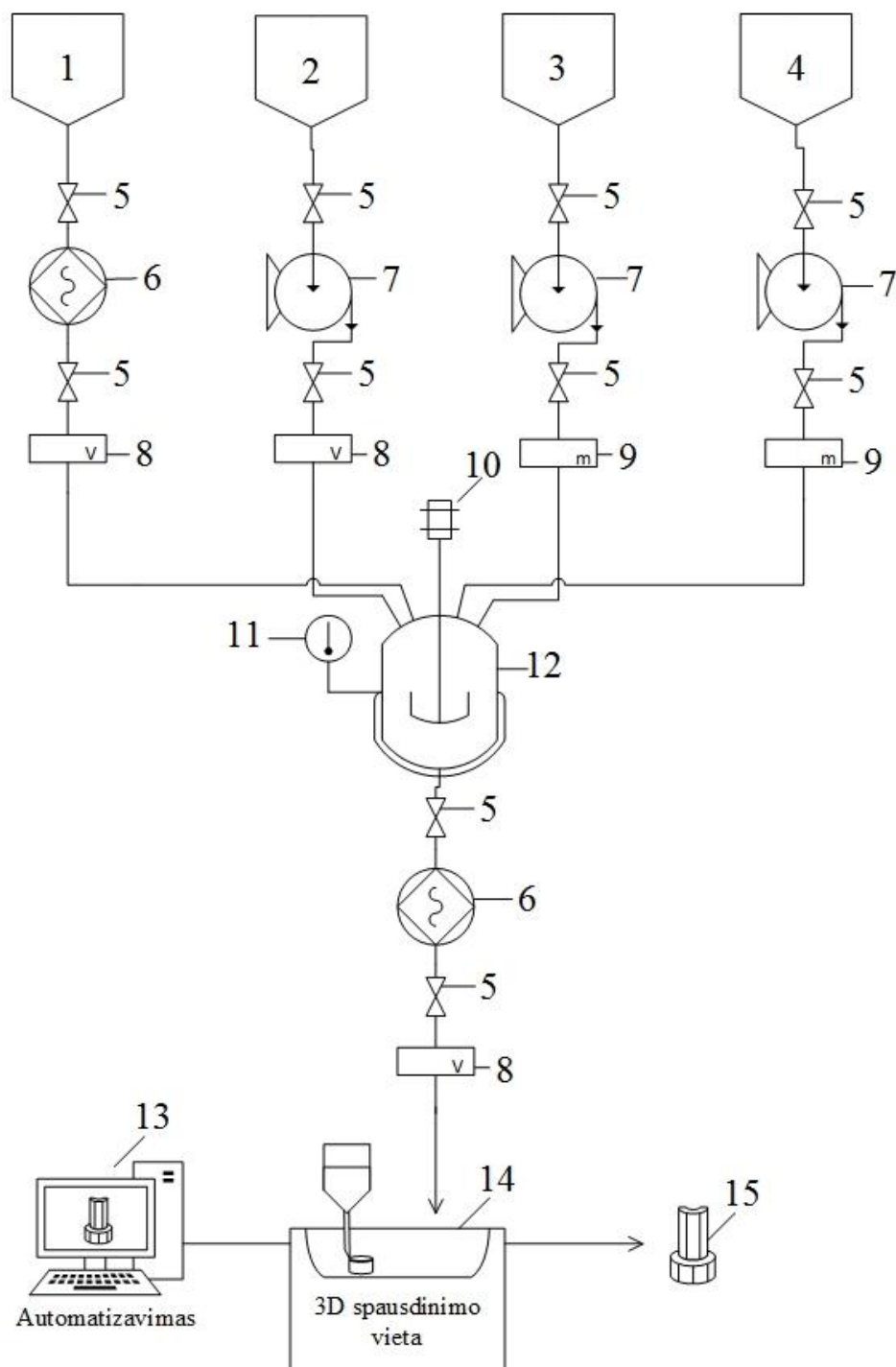
Atliekant bandinių lenkimo bandymą, nustatyta jėga, esanti 30 % bandinio išsilenkimui (žr. 2.2.4.5 pav.). Pastebėta, kad bandiniai su **DVB** yra minkštesni ir jėga, reikalinga išlenkti bandinį, nepriklauso nuo aromatinio junginio kiekio. Visi polimerai, bandymo metu perlūžo. Kompozicijose didinant **VDM** kiekį, jėga, reikalinga bandinio išlenkimui, didėja. Taip pat, bandinių su 3 mol ir 5 mol gamtinio aromatinio junginio nepavyko perlaužti, dėl pasiektos maksimalios aparatūros apkrovos. Tai parodo, kad **VDM** yra itin efektyvus komponentas, siekiant padidinti polimerų mechaninį atsparumą.



2.2.4.5 pav. K1, K4, K7 –K10 polimerų atsparumas lenkimui

3. REKOMENDACIJOS

Remiantis gautais duomenimis, buvo sudaryta tinklinių polimerų 3D gaminių iš akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir vanilino dimetakrilato kompozicijų gamybos optinio 3D spausdinimo būdu technologinė schema (žr. 3.1 pav.).



3.1 pav. 3D gaminių iš akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir vanilino dimetakrilato tinklinių polimerų gamybos technologinė schema: 1 – akrilinto sojų aliejaus talpa; 2 – mirseno talpa; 3 – vanilino dimetakrilato talpa; 4 – 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenono talpa; 5 – sklendė; 6 – sraigtinis siurblys; 7 – išcentrinis siurblys; 8 – tūrinis dozatorius 9 – svorinis dozatorius; 10 – variklis; 11 – termometras; 12 – periodinio sumaišymo įrenginys su šildymo elementu; 13 – kompiuteris; 14 – optinis 3D spausdintuvas; 15 – gaminytis

3.1 paveiksle pavaizduotas periodinis 3D gaminių gavybos procesas optinio 3D spausdinimo būdu. Akrilintas sojų aliejus iš talpyklos 1 sraigtniu siurbliu 6 transportuojamas ir tūriniu dozatoriumi tiekiamas į periodinio sumaišymo įrenginį 12. Mirsenas iš talpyklos 2 išcentrinu siurbliu 7 transportuojamas ir tūriniu dozatoriumi taip pat tiekiamas į sumaišymo įrenginį 12. Vanilino dimetakrilatas ir 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonas atitinkamai iš talpyklų 3,4 siurbliais 7 transportuojami ir svoriniais dozatoriais 9 pasverti tiekiami į periodinio sumaišymo įrenginį 12. Visi pradiniai reagentai maišomi 40 °C temperatūroje, kurią fiksuoja termometras 11. Homogenizuotas reakcijos mišinys sraigtniu siurbliu 6 transportuojamas iš periodinio sumaišymo įrenginio ir tūriniu dozatoriumi 8 tiekiamas į optinį 3D spausdintuvą 14. Jame 5-300 μm storio sluoksniais formuojamas kompiuteriu 13 sumodeliuotas šviesos spinduliais tinklinamas gaminy 15.

4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

4.1. Profesinės rizikos veiksniai

Gaminant gamtinės kilmės 3D gaminius iš akrilinto sojų aliejaus, mirseno, vanilino dimetakrilato bei 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenono, darbo aplinkoje susiduriama su kenksmingais ir pavojingais rizikos veiksniais. Dėl kenksmingų veiksnių darbo aplinkoje gali nukentėti darbuotojo sveikata ar atsirasti profesinės ligos.

Profesinės rizikos veiksniai, atsirandantys gaminant tinklinius fotopolimerus gamybos linijoje:

- Fiziniai veiksniai: ultravioletinė spinduliuotė, triukšmas, vibracija;
- Cheminiai veiksniai: pavojingos, degios, toksiškos, ėsdinančios medžiagos;
- Mechaniniai veiksniai: mechanizmų besisukančios ir judančios dalys;
- Biologiniai veiksniai: nėra;
- Psichologiniai–fiziologiniai veiksniai: psichologinis stresas, nervinė ar fizinė įtampa.

4.2. Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės

Asmeninės apsaugos priemonės, skirtos darbuotojui turėti ar dėvėti, siekiant apsaugoti jį nuo rizikos veiksnių, galinčių kelti grėsmę darbuotojo saugai ir sveikatai, bei kitas šiam tikslui skirtas priedas ar reikmuo. Asmeninė apsaugos priemonė turi būti naudojama, kai negalima išvengti rizikos arba pakankamai jos apriboti kolektyvinėmis apsaugos techninėmis priemonėmis, darbo organizavimo priemonėmis, metodais ar tvarka.

Šioje gamybos linijoje (žr. 3.1 pav.) reikalingos apsaugos priemonės:

- Akių ir/ar veido apsauga: Veido skydas ir apsauginiai akiniai Akims apsaugoti naudoti priemonės, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos pagal atitinkamus vyriausybinius standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) EN 166 (ES).
- Odos apsauga: Dėvėti pirštines. Pirštines prieš naudojant turi būti patikrintos. Naudoti atitinkamą pirštinių nuėmimo būdą (neliečiant išorinio pirštinių paviršiaus), kad būtų išvengta šio produkto kontakto su oda. Pašalinti užterštas pirštines po naudojimo pagal taikomus įstatymus ir tinkamą laboratorinę praktiką. Nusiplauti ir nusišluostyti rankas. Pasirinktos apsauginės pirštines turi atitikti ES direktyvos 89/686/EEB ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.

- Kūno apsauga: Pilnas komplektas, apsaugantis nuo chemikalų, Atsparūs užsiliepsnojimui antistatiniai apsauginiai drabužiai.
- Kvėpavimo organų apsauga: Kai pavojaus vertinimas rodo, jog orą valantys respiratoriai yra tinkami, naudoti visą veidą dengiantį respiratorių su įvairios paskirties kasetėmis (JAV) arba ABEK (EN 14387) tipo respiratorių kasetes kaip papildomas prie techninių valdymo priemonių. Jei respiratorius yra vienintelė apsaugos priemonė, naudoti visą veidą dengiantį oro tiekimo respiratorių. Jei dirbama su vanilino dimetakrilatu ir 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenonu, naudoti P95 (JAV) arba P1 tipo (EU EN 143) nuo dalelių apsaugantį ir pilnai veidą uždengiantį respiratorių. Didesniam saugumo lygiui užtikrinti naudoti OV/AG/P99 (JAV) arba ABEK-P2 tipo (EU EN 143) respiratoriaus kasetes. Naudoti respiratorius ir komponentus, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti pagal atitinkamus vyriausybinis standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) arba CEN (ES).

4.3. Priešgaisrinės priemonės

Gaisro metu gamybos linijoje turi būti taikomos šios gesinimo priemonės:

- Vandens pusrslai;
- Alkoholiui atsparios putos;
- Sausi cheminiai preparatai;
- Anglies dioksidas.

Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.



4.4. Pirmosios pagalbos priemonės

1. Bendroji pagalba: kreiptis į gydytoją.
2. Įkvėpus: jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.
3. Patekus ant odos: nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.
4. Patekus į akis: kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.
5. Prarijus: neskatinti vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.



4.5. Pavojingumo ir atsargumo frazės, išpėjamieji ženklai

Naudotos pradinės medžiagos (akrilintas sojų aliejus, mirsenas, vanilino dimetakrilatas ir 2,2–dimetoksi–2–fenilacetofenonas) yra klasifikuojamos kaip pavojingos medžiagos (žr. 4.5.1 lentelė).

4.5.1 lentelė

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Išpėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Akrilintas sojų aliejus		Atsargiai	Gali sukelti alerginę odos reakciją	Mūvėti apsaugines pirštines	Be kvapo
Mirsenas		Pavojinga	Degūs skystis ir garai Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį Dirgina odą Sukelia smarkų akių dirginimą	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Prarijus: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/kreiptis į gydytoją Patekus į akis: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Gaisro atveju: gesinimui naudoti sausą smėlį.	Specifinio kvapo

4.5.1 lentelės tęsinys

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Vanilino dimetakrilatas		Atsargiai	Dirgina odą Sukelia smarkų akių dirginimą Gali dirginti kvėpavimo takus	Mūvėti apsaugines pirštines Patekus į akis: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Patekus ant odos: Plauti dideliu kiekiu vandens	Nėra
2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonas		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

5. IŠVADOS

1. Susintetinti ir apibūdinti akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir vanilino dimetakrilato arba divinilbenzeno kopolimerai.
2. Polimerizacijos greitis, gautų polimerų struktūra ir savybės priklauso nuo mirseno ir aromatinio junginio kiekio kompozicijose. Nustatyta, kad:
 - 2.1. Didėjant mirseno kiekiui kompozicijose, susidaro daugiau linijinio polimero, ilgėja polimerizacijos trukmė, mažėja polimerų kietumas, tačiau terminės savybės kinta nežymiai;
 - 2.2. Fotopolimerizacija greitesnė su vanilino dimetakrilatu, nei su divinilbenzenu. Didinant divinilbenzeno kiekį kompozicijose, fotopolimerizacijos greitis mažėja;
 - 2.3. Polimeruose su vanilino dimetakrilatu susidarė daugiau tinklinės struktūros frakcijos, nei su divinilbenzenu;
 - 2.4. Fotoreometrijos metodu nustatyta, kad aromatinis junginys pagerina polimerų mechanines savybes.
 - 2.5. Polimerai su vanilino dimetakrilatu yra atsparesni deformacijai ir įgyja aukštesnes Jungo modulio vertes (1011–1356) MPa, nei polimerai su divinilbenzenu (489–630) MPa.
3. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad visi susintetinti akrilinto sojų aliejaus, mirseno, vanilino dimetakrilato arba divinilbenzeno kopolimerai yra amorfinės medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūra yra (-10,6 – -7) °C.
4. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad visi gauti akrilinto sojų aliejaus mirseno, vanilino dimetakrilato arba divinilbenzeno kopolimerai yra termiškai stabilūs, jų destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra (340–365) °C.
5. Gamtinės kilmės medžiagų: akrilinto sojų aliejaus, mirseno ir vanilino dimetakrilato, kompozicijos gali būti panaudotos optinio 3D spausdinimo būdu formuoti polimerinius gaminius.

6. LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. NORMAN, J., et al. A New Chapter in Pharmaceutical Manufacturing: 3D-Printed Drug Products. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2017, vol. 108. pp. 39-50.
2. WANG, X., et al. 3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective. *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 110. pp. 442-458.
3. TROMBETTA, R., et al. 3D Printing of Calcium Phosphate Ceramics for Bone Tissue Engineering and Drug Delivery. *Annals of Biomedical Engineering*, 2017, vol. 45, no. 1. pp. 23-44.
4. ALTISSIMO, M. E-Beam Lithography for Micro-/Nanofabrication. *Biomicrofluidics*, 2010, vol. 4, no. 2. pp. 026503.
5. WANZENBOECK, H.D. and WAID, S. Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications InTech, 2011 *Focused Ion Beam Lithography*.
6. BEZUS, E., DOSKOLOVICH, L. and KAZANSKIY, N. Evanescent-Wave Interferometric Nanoscale Photolithography using Guided-Mode Resonant Gratings. *Microelectronic Engineering*, 2011, vol. 88, no. 2. pp. 170-174.
7. PARK, S., et al. Exposure to Volatile Organic Compounds and Possibility of Exposure to by-Product Volatile Organic Compounds in Photolithography Processes in Semiconductor Manufacturing Factories. *Safety and Health at Work*, 2011, vol. 2, no. 3. pp. 210-217.
8. PIMPIN, A. and SRITURAVANICH, W. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. *Engineering Journal (Eng.J.)*, 2012, vol. 16, no. 1. pp. 37-56.
9. MELCHELS, F.P., FEIJEN, J. and GRIJPMAN, D.W. A Review on Stereolithography and its Applications in Biomedical Engineering. *Biomaterials*, 2010, vol. 31, no. 24. pp. 6121-6130.
10. CORBEL, S., DUFAUD, O. and ROQUES-CARMES, T. Stereolithography Springer, 2011 *Materials for Stereolithography*, pp. 141-159.
11. SKLIUTAS, E., et al. *Bioresists from Renewable Resources as Sustainable Photoresins for 3D Laser Microlithography: Material Synthesis, Cross-Linking Rate and Characterization of the Structures*. International Society for Optics and Photonics, 2017.
12. LIGON-AUER, S.C., et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review. *Polymer Chemistry*, 2016, vol. 7, no. 2. pp. 257-286.
13. FUCHS, Y., SOPPERA, O. and HAUPT, K. Photopolymerization and Photostructuring of Molecularly Imprinted Polymers for Sensor applications—A Review. *Analytica Chimica Acta*, 2012, vol. 717. pp. 7-20.
14. ZOPPE, J.O., et al. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, no. 3. pp. 1105-1318.

15. YAGCI, Y., JOCKUSCH, S. and TURRO, N.J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, no. 15. pp. 6245-6260.
16. SUNDARESAN, A.K., JOCKUSCH, S. and TURRO, N.J. Photochemistry of 2-Diphenylmethoxyacetophenone. Direct Detection of a Long-Lived Enol from a Norrish Type II Photoreaction. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2011, vol. 10, no. 9. pp. 1450-1454.
17. MOUQUINHO, A.I., PETROVA, K., BARROS, M.T. and SOTOMAYOR, J. New Polymers for Special Applications InTech, 2012 *New Polymer Networks for PDLC Films Application*.
18. REDDY, M.M., et al. Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 38, no. 10-11. pp. 1653-1689.
19. STANZIONE III, J.F., et al. Vanillin-Based Resin for use in Composite Applications. *Green Chemistry*, 2012, vol. 14, no. 8. pp. 2346-2352.
20. GÜNER, F.S., YAĞCI, Y. and ERCIYES, A.T. Polymers from Triglyceride Oils. *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, no. 7. pp. 633-670.
21. LLIGADAS, G., RONDA, J.C., GALIA, M. and CÁDIZ, V. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. *Biomacromolecules*, 2010, vol. 11, no. 11. pp. 2825-2835.
22. PELLETIER, H., BELGACEM, N. and GANDINI, A. Acrylated Vegetable Oils as Photocrosslinkable Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 99, no. 6. pp. 3218-3221.
23. NAYAK, P.L. Natural Oil-Based Polymers: Opportunities and Challenges. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2000, vol. 40, no. 1. pp. 1-21.
24. WOOL, R. and SUN, X.S. *Bio-Based Polymers and Composites*. Academic Press, 2011.
25. PELLETIER, H. and GANDINI, A. Preparation of Acrylated and Urethanated Triacylglycerols. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2006, vol. 108, no. 5. pp. 411-420.
26. ANDJELKOVIC, D.D. and LAROCK, R.C. Novel Rubbers from Cationic Copolymerization of Soybean Oils and Dicyclopentadiene. 1. Synthesis and Characterization. *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, no. 3. pp. 927-936.
27. HENNA, P.H., ANDJELKOVIC, D.D., KUNDU, P.P. and LAROCK, R.C. Biobased Thermosets from the Free-radical Copolymerization of Conjugated Linseed Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 104, no. 2. pp. 979-985.
28. VALVERDE, M., ANDJELKOVIC, D., KUNDU, P.P. and LAROCK, R.C. Conjugated Low-saturation Soybean Oil Thermosets: Free-radical Copolymerization with Dicyclopentadiene and Divinylbenzene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, no. 1. pp. 423-430.
29. RYBAK, A., FOKOU, P.A. and MEIER, M.A. Metathesis as a Versatile Tool in Oleochemistry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, vol. 110, no. 9. pp. 797-804.

30. SHARMA, V. and KUNDU, P. Condensation Polymers from Natural Oils. *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, no. 12. pp. 1199-1215.
31. SACRISTAN, M., RONDA, J.C., GALIA, M. and CADIZ, V. Silicon-Containing Soybean-Oil-Based Copolymers. Synthesis and Properties. *Biomacromolecules*, 2009, vol. 10, no. 9. pp. 2678-2685.
32. FOX, A.J. Synthesis and Properties of Acrylated Epoxidized Soybean Oil Copolymers and their Composites with Natural Fillers, 2016.
33. BRINGE, N.A. *Soybean Oil Composition for Biodiesel*. AOCS Press: Champaign, IL, 2005.
34. IVANOV, D.S., LEVIĆ, J.D. and SREDANOVIĆ, S.A. Fatty Acid Composition of various Soybean Products. *Food Feed Res*, 2010, vol. 37, no. 2. pp. 65-70.
35. POTH, U. Drying Oils and Related Products. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2001.
36. HAUN, W., et al. Improved Soybean Oil Quality by Targeted Mutagenesis of the Fatty Acid Desaturase 2 Gene Family. *Plant Biotechnology Journal*, 2014, vol. 12, no. 7. pp. 934-940.
37. GC Machines. *Soybean Oil Plant*. 2018-04-05, 2018 Available from: <http://www.gcmachines.com/soybean-oil-plant.html>.
38. BANTCHEV, G.B., KENAR, J.A., BIRESAW, G. and HAN, M.G. Free Radical Addition of Butanethiol to Vegetable Oil Double Bonds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, vol. 57, no. 4. pp. 1282-1290.
39. LOWE, A.B. Thiol-ene "click" Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis: A First Update. *Polymer Chemistry*, 2014, vol. 5, no. 17. pp. 4820-4870.
40. LIU, Z., DOLL, K.M. and HOLSER, R.A. Boron Trifluoride Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil in Liquid Carbon Dioxide. *Green Chemistry*, 2009, vol. 11, no. 11. pp. 1774-1780.
41. HUANG, X., et al. Preparation and Characterization of Polymeric Surfactants Based on Epoxidized Soybean Oil Grafted Hydroxyethyl Cellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, vol. 63, no. 41. pp. 9062-9068.
42. EREN, T. and KÜSEFOĞLU, S.H. Synthesis and Polymerization of the Bromoacrylated Plant Oil Triglycerides to Rigid, Flame-retardant Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91, no. 4. pp. 2700-2710.
43. LI, F., HANSON, M. and LAROCK, R. Soybean Oil-divinylbenzene Thermosetting Polymers: Synthesis, Structure, Properties and their Relationships. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 4. pp. 1567-1579.
44. BEHERA, D. and BANTHIA, A. Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 109, no. 4. pp. 2583-2590.

45. FU, L., et al. Thermal and Mechanical Properties of Acrylated Epoxidized-soybean Oil-based Thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 117, no. 4. pp. 2220-2225.
46. DE ESPINOSA, L.M. and MEIER, M.A. Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science?!. *European Polymer Journal*, 2011, vol. 47, no. 5. pp. 837-852.
47. SACRISTÁN, M., RONDA, J.C., GALIÀ, M. and CÁDIZ, V. Synthesis and Properties of Boron-Containing Soybean Oil Based Thermosetting Copolymers. *Polymer*, 2010, vol. 51, no. 26. pp. 6099-6106.
48. DEL RIO, E., et al. Biobased Polyurethanes from Polyether Polyols obtained by Ionic-coordinative Polymerization of Epoxidized Methyl Oleate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, vol. 48, no. 22. pp. 5009-5017.
49. DEMENGEOT, E., et al. Crosslinking of Epoxidized Natural Oils with Diepoxy Reactive Diluents. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 115, no. 4. pp. 2028-2038.
50. DEL RIO, E., et al. Polymerization of Epoxidized Vegetable Oil Derivatives: Ionic-coordinative Polymerization of Methyleneoxyoleate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, vol. 48, no. 22. pp. 4995-5008.
51. EARLS, J.D., et al. Amine-Cured Ω -Epoxy Fatty Acid Triglycerides: Fundamental Structure–property Relationships. *Polymer*, 2007, vol. 48, no. 3. pp. 712-719.
52. WEBSTER, D.C., et al. *Highly Functional Epoxidized Resins and Coatings*, 2015.
53. SUMAN, M., LA TEGOLA, S., CATELLANI, D. and BERSELLINI, U. Liquid Chromatography– Electro spray Ionization– Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Epoxidized Soybean Oil in Food Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53, no. 26. pp. 9879-9884.
54. TAN, S. and CHOW, W. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, vol. 49, no. 15. pp. 1581-1590.
55. GRIGGS, W. *Prime Foam Containing Vegetable Oil Polyol*, 2010.
56. YANG, Y., et al. Synthesis and Performance of a Thermosetting Resin: Acrylated Epoxidized Soybean Oil Curing with a Rosin-based Acrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 9.
57. YADAV, S.K., et al. Recent Advances in Plant-Based Vinyl Ester Resins and Reactive Diluents. *European Polymer Journal*, 2017.
58. WU, J.F., et al. Effect of Hyperbranched Acrylates on UV-curable Soy-based Biorenewable Coatings. *Polymer International*, 2011, vol. 60, no. 4. pp. 571-577.
59. CHEN, Z., WU, J.F., FERNANDO, S. and JAGODZINSKI, K. Soy-Based, High Biorenewable Content UV Curable Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2011, vol. 71, no. 1. pp. 98-109.

60. KIM, H., KIM, H. and KIM, B.S. Soybean Oil-Based Photo-Crosslinked Polymer Networks. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, vol. 18, no. 3. pp. 291-297.
61. YANG, X., et al. Renewable Myrcene-Based UV-Curable Monomer and its Copolymers with Acrylated Epoxidized Soybean Oil: Design, Preparation, and Characterization. *BioResources*, 2015, vol. 10, no. 2. pp. 2130-2142.
62. CHEN, Z., et al. Soy-Based UV-Curable Thiol-ene Coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, vol. 7, no. 5. pp. 603-613.
63. MIAO, S., et al. 4D Printing Smart Biomedical Scaffolds with Novel Soybean Oil Epoxidized Acrylate. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6. pp. 27226.
64. LU, Y. and LAROCK, R.C. Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. *ChemSusChem*, 2009, vol. 2, no. 2. pp. 136-147.
65. CAN, E., WOOL, R. and KÜSEFOĞLU, S. Soybean-and Castor-oil-based Thermosetting Polymers: Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no. 2. pp. 1497-1504.
66. LU, J., KHOT, S. and WOOL, R.P. New Sheet Molding Compound Resins from Soybean Oil. I. Synthesis and Characterization. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 1. pp. 71-80.
67. LU, Y. and LAROCK, R.C. Corn Oil-based Composites Reinforced with Continuous Glass Fibers: Fabrication and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no. 4. pp. 3345-3353.
68. LU, Y. and LAROCK, R.C. Novel Biobased Nanocomposites from Soybean Oil and Functionalized Organoclay. *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, no. 9. pp. 2692-2700.
69. CAMPANELLA, A., SCALA, J.J.L. and WOOL, R. Fatty Acid-based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-based Thermosetting Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 119, no. 2. pp. 1000-1010.
70. LA SCALA, J. and WOOL, R.P. Property Analysis of Triglyceride-Based Thermosets. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 1. pp. 61-69.
71. MA, Q., et al. Synthesis and Properties of Full Bio-Based Thermosetting Resins from Rosin Acid and Soybean Oil: The Role of Rosin Acid Derivatives. *Green Chemistry*, 2013, vol. 15, no. 5. pp. 1300-1310.
72. National Toxicology Program. Toxicology and Carcinogenesis Studies of Divinylbenzene-HP (Cas no. 1321-74-0) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies). *National Toxicology Program Technical Report Series*, Nov, 2006, vol. (534), no. 534. pp. 1-290 ISSN 0888-8051; 0888-8051.
73. National Toxicology Program. NTP 12th Report on Carcinogens. *Report on Carcinogens : Carcinogen Profiles*, 2011, vol. 12. pp. iii-499 ISSN 1551-8280; 1551-8272.

74. FACHE, M., BOUTEVIN, B. and CAILLOL, S. Vanillin Production from Lignin and its use as a Renewable Chemical. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, vol. 4, no. 1. pp. 35-46.
75. WRIGHT, M.E. and HARVEY, B.G. *Polymeric Materials made from Vanillin*, 2017.
76. DA SILVA, E.B., et al. An Integrated Process to Produce Vanillin and Lignin-Based Polyurethanes from Kraft Lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, vol. 87, no. 9. pp. 1276-1292.
77. RODRIGUES PINTO, P.C., Borges da Silva, Eduardo A and RODRIGUES, A.E. Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 50, no. 2. pp. 741-748.
78. GANDINI, A. The Irruption of Polymers from Renewable Resources on the Scene of Macromolecular Science and Technology. *Green Chemistry*, 2011, vol. 13, no. 5. pp. 1061-1083.
79. ZHANG, C., MADBOULY, S.A. and KESSLER, M.R. Renewable Polymers Prepared from Vanillin and its Derivatives. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, vol. 216, no. 17. pp. 1816-1822.
80. MIALON, L., PEMBA, A.G. and MILLER, S.A. Biorenewable Polyethylene Terephthalate Mimics Derived from Lignin and Acetic Acid. *Green Chemistry*, 2010, vol. 12, no. 10. pp. 1704-1706.
81. STANZIONE, J.F., SADLER, J.M., LA SCALA, J.J. and WOOL, R.P. Lignin Model Compounds as Bio-Based Reactive Diluents for Liquid Molding Resins. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5, no. 7. pp. 1291-1297.
82. BARONCINI, E.A. and STANZIONE III, J.F. Incorporating Allylated Lignin-Derivatives in Thiol-Ene Gel-Polymer Electrolytes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 113. pp. 1041-1051.
83. ABDELATY, M.S. and KUCKLING, D. Synthesis and Characterization of New Functional Photo Cross-Linkable Smart Polymers Containing Vanillin Derivatives. *Gels*, 2016, vol. 2, no. 1. pp. 3.
84. ZHANG, Y., et al. Soybean-Oil-Based Thermosetting Resins with Methacrylated Vanillyl Alcohol as Bio-Based, Low-Viscosity Comonomer. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, vol. 303, no. 1. pp. 1700278.
85. Palmer Holland. *Allnex Ebecryl 860 Technical Data Sheet*. 2018-05-08, 2018 Available from: <https://www.palmerholland.com/our-principals/allnex-usa-inc-radcure/ebecryl%20860/>.
86. ZHENG, H., et al. Mechanism and Kinetics of the Pyrolysis of B-Pinene to Myrcene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.
87. YANG, X., et al. Novel Renewable Resource-Based UV-Curable Copolymers Derived from Myrcene and Tung Oil: Preparation, Characterization and Properties. *Industrial Crops and Products*, 2015, vol. 63. pp. 17-25.

88. HARWOOD, L.M. and MOODY, C.J. *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*. Blackwell, 1989.
89. MATUKONIS, A., PALAIMA, J. and VITKAUSKAS, A. *Tekstilės Medžiagotyra*, 1976.
90. LI, F. and LAROCK, R.C. New Soybean Oil–styrene–divinylbenzene Thermosetting Copolymers. II. Dynamic Mechanical Properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, vol. 38, no. 21. pp. 2721-2738.
91. FIRDAUS, M. and MEIER, M.A. Renewable Co-Polymers Derived from Vanillin and Fatty Acid Derivatives. *European Polymer Journal*, 2013, vol. 49, no. 1. pp. 156-166.
92. TOMECKOVA, V., NORTON, S.J., LOVE, B.J. and HALLORAN, J.W. Photopolymerization of Acrylate Suspensions with Visible Dyes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, no. 4. pp. 699-707.
93. MUCCI, V. and VALLO, C. Efficiency of 2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the Photopolymerization of Methacrylate Monomers in Thick Sections. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 123, no. 1. pp. 418-425.
94. MEZGER, T.G. *The Rheology Handbook*. 3rd ed. Hanover: Vincentz Network, 2011.
95. SARMENTO, V., et al. Evolution of Rheological Properties and Local Structure during Gelation of Siloxane-Polymethylmethacrylate Hybrid Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, vol. 37, no. 3. pp. 179-184.
96. BORGES, A., BOURBAN, P., PIOLETTI, D. and MÅNSON, J. Curing Kinetics and Mechanical Properties of a Composite Hydrogel for the Replacement of the Nucleus Pulposus. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no. 13. pp. 1847-1853.
97. KREUTZER, J., et al. Variation of the Crosslinking Density in Cluster-Reinforced Polymers. *Materials Today Communications*, 2015, vol. 5. pp. 10-17.
98. GONZALEZ, G., et al. Development of 3D Printable Formulations Containing CNT with Enhanced Electrical Properties. *Polymer*, 2017, vol. 109. pp. 246-253.
99. QUIRK, R.P. *Triblock Polymers of a Monovinyl Aromatic Compound and Myrcene*, 1983.
100. PARK, J., LEE, Y., PARK, H. and KIM, H. Preparation and Properties of UV-curable Fluorinated Polyurethane Acrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 131, no. 16.
101. LIU, H., LIN, F., CHEN, M. and XU, K. Preparation and Properties of New UV-Curable Naphthyl Epoxy Acrylates, 2010.
102. LEE, T.Y., et al. The Kinetics of Vinyl Acrylate Photopolymerization. *Polymer*, 2003, vol. 44, no. 10. pp. 2859-2865.
103. VOET, V.S., et al. Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, no. 2. pp. 1403-1408.

104. LI, F. and LAROCK, R.C. Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil– Styrene– Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, no. 4. pp. 1018-1025.
105. ARINSTEIN, A., BURMAN, M., GENDELMAN, O. and ZUSSMAN, E. Effect of Supramolecular Structure on Polymer Nanofibre Elasticity. *Nature Nanotechnology*, 2007, vol. 2, no. 1. pp. 59.
106. Engineering ToolBox. *Young's Modulus - Tensile and Yield Strength for Common Materials*. , 2003 Available from: https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html.
107. FLORY, P.J. and REHNER JR, J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, no. 11. pp. 512-520.
108. ZHANG, C., YAN, M., COCHRAN, E.W. and KESSLER, M.R. Biorenewable Polymers Based on Acrylated Epoxidized Soybean Oil and Methacrylated Vanillin. *Materials Today Communications*, 2015, vol. 5. pp. 18-22.
109. SCHIZAS, C. and KARALEKAS, D. Mechanical Characteristics of an Ormocomp® Biocompatible Hybrid Photopolymer. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, vol. 4, no. 1. pp. 99-106.