



SIGITA KAŠĖTAITĖ

**BIOSKAIDŪS
TINKLINIAI GLICEROLIO
DIGLICIDILETERIO
POLIMERAI IR
POLIMERINIAI
KOMPOZITAI**

DAKTARO DISERTACIJOS
SANTRAUKA

TECHNOLOGIJOS
MOKSLAI, CHEMIJOS
INŽINERIJA (05T)

Kaunas
2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

SIGITA KAŠĖTAITĖ

**BIOSKAIDŪS TINKLINIAI GLICEROLIO DIGLICIDILETERIO
POLIMERAI IR POLIMERINIAI KOMPOZITAI**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2014–2018 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinė vadovė:

Prof. dr. Jolita OSTRAUSKAITĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Redagavo: Jonas Jonušas (Užsienio kalbų centras, Kauno technologijos universitetas)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, 05T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Saulutė BUDRIENĖ (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Doc. dr. Rima KLIMAVIČIŪTĖ (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, 05T);

Doc. dr. Sergei Victorovich KOSTJUK (Baltarusijos valstybinis universitetas, Baltarusija, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Doc. dr. Ramunė RUTKAITĖ (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. gruodžio 14 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. lapkričio 14 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

ĮVADAS

Temos aktualumas. 2017 m. pasaulyje pagaminta 400 milijonų t plastikų. Prognozuojama, kad plastikų produkcijos apimtys 2050 m. padidės iki 1800 milijonų t [1]. Šiuo metu plastikų gamybai daugiausiai naudojamos iš naftos gaunamos žaliavos [2], tačiau tokie plastikai yra stabilūs aplinkoje ilgą laiką ir tai gali tapti problema daugelyje plastikų panaudojimo sričių. Naudojant bioplastikus galima išvengti šio trūkumo. Bioplastikai yra arba gamtinės kilmės (gauti iš atsinaujinančių žaliavų), arba bioskaidūs, arba pasižymi abejomis savybėmis [3], todėl yra labiau ekologiški nei plastikai, gaunami iš naftos produktų. 2017 m. pasaulyje pagaminta 2,05 milijonų t bioplastikų ir manoma, kad bioplastikų produkcija iki 2022 m. padidės dar 20 % [3]. Europos Komisija inicijavo strategiją „Europa 2020“, kurioje nustatė, kad atsinaujinančių žaliavų naudojimas gaminant plastikus yra svarbus, siekiant inovatyvios ir tvarios ekonomikos plėtros [4]. Pasak Europos komisijos, plastikų gamyba iš atsinaujinančių žaliavų yra nepriklausoma nuo ribotų ir brangių iškastinių išteklių, šie plastikai yra netoksiški, pasižymi dideliu bioskaidumu ir yra perdirbami [4]. Glicerolis, šalutinis biodyzelino gamybos produktas [5], ir glicerolio dariniai galėtų būti naudojami kaip pradinė medžiaga bioplastikų gamybai.

Trimačio (3D) spausdinimo naudojimas gaminant plastikinius produktus yra vertas dėmesio dėl naudojamos lanksčios (lengvai pritaikomos) technologijos, tokia produktų gamyba vyksta greitai, palyginti su tradiciniais gamybos būdais, o tai paspartina produkto patekimą į rinką [6]. Gamybos laikas labai sutrumpėja dėl naudojamų technologijų, pavyzdžiui, ultravioletinės/regimosios (UV/Vis) spinduliuotės technologijos, kuri padidina gamybos greitį ir pajėgumą [7].

Iš naftos produktų gaunamas mulčiavimo dangas naudojant žemės ūkyje, susidaro dideli atliekų kiekiai [8]. Bioskaidžių mulčiavimo dangų naudojimas galėtų išspręsti šią problemą. Azoto ir fosforo turinčių pramonės atliekų, pavyzdžiui, rapsų išspaudų (RC), fosfogipso (PG) ir ragų miltų (HM) panaudojimas bioskaidžių mulčiavimo dangų gamybai gali padidinti bioskaidumą [9]. Tokios dangos gali būti naudojamos kaip mulčas arba lėto atpalaidavimo trąšų dangos [9].

Darbo tikslas – naujų bioskaidžių tinklinių glicerolio diglicidileterio polimerų ir polimerinių kompozitų gavimas ir savybių tyrimas, atsižvelgiant į jų galimą panaudojimą atliekant 3D optinį spausdinimą ir mulčiavimo dangoms.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1. Susintetinti naujus bioskaidžius tinklinius glicerolio diglicidileterio ir epoksidinių reaktyviųjų tirpiklių polimerus bei ištirti jų savybes.

2. Susintetinti naujus bioskaidžius tinklinius glicerolio diglicidileterio ir di- arba trihidroksilinių junginių polimerus bei ištirti jų savybes.
3. Įvertinti glicerolio diglicidileterio kompozicijų galimą taikymą atliekant 3D optinį spausdinimą.
4. Suformuoti naujus bioskaidžius tinklinius glicerolio diglicidileterio ir pramonės atliekų (rapsų išspaudų, fosfogipso, ragų miltų) kompozitus, ištirti jų savybes ir įvertinti pritaikymą mulčiavimo dangoms.

Mokslinis darbo naujumas

1. Susintetinti nauji bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir epoksidinių reaktyviųjų tirpiklių polimerai. Glicerolio diglicidileterio ir 3',4'-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksankarboksilato kompozicija yra tinkama optiniam 3D spausdinimui.
2. Susintetinti nauji bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir di- arba trihidroksilinių junginių polimerai. Di- arba trihidroksilinių junginių panaudojimas kompozicijose pagreitino glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimą.
3. Suformuoti nauji bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir pramonės atliekų (rapsų išspaudų, fosfogipso ir ragų miltų) kompozitai. Patvirtinta, kad kompozitai yra tinkami kaip bioskaidžios mulčiavimo dangos.

Praktinė darbo vertė. Sukurta glicerolio diglicidileterio ir 3',4'-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksankarboksilato kompozicija išbandyta dinaminėje projekcinėje litografijoje, naudojant optinį 3D spausdintuvą *Ember* ir 3D lazerinėje litografijoje, naudojant *Femtika* sukurtą įrenginį *Laser Nanofactory*. Kompozicija yra tinkama 3D mikrostruktūroms formavimuoti dinaminės projekcinės litografijos ir 3D lazerinės litografijos metodais.

Pagrindiniai disertacijos ginamieji teiginiai:

1. Sukurtos glicerolio diglicidileterio ir reaktyviųjų tirpiklių kompozicijos yra tinkamos optiniam 3D spausdinimui.
2. Di- arba trihidroksiliniai junginiai pagreitina glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimą ir pagerina gautų polimerų bioskaidumą.
3. Sukurti glicerolio diglicidileterio ir pramonės atliekų (rapsų išspaudų, fosfogipso ir ragų miltų) kompozitai yra tinkami kaip bioskaidžios mulčiavimo dangos.

Darbo rezultatų aprobavimas ir publikavimas. Disertacijos tema paskelbtos 4 publikacijos *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės referuojamuose žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą, 12 straipsnių paskelbta mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje.

Darbo apimtis. Daktaro disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentinė dalis, rezultatai ir jų aptarimas, išvados, literatūros sąrašas ir publikacijų disertacijos tema sąrašas. Pagrindinė darbo medžiaga išdėstyta 118 puslapiuose, kuriuose pateiktos 26 lentelės, 50 paveikslų ir 14 matematinių išraiškų ir lygčių. Literatūros sąrašą sudaro 289 šaltiniai.

Autorės indėlis

Autorė susintetino 3 glicerolio diglicidileterio polimerų ir polimerinių kompozitų serijas. Taip pat autorė atliko kompozicijų kietinimo realaus laiko fotoreometrijos eksperimentus, dinaminę-mechaninę terminę analizę, mechaninių savybių ir brinkumo eksperimentus, išmatavo vilgymo kampą, nustatė netirpios frakcijos kiekį, apskaičiavo tinklo tankį ir paviršiaus laisvąją energiją. Bandinių tyrimus infraraudonosios spektroskopijos, diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai. Dinaminės mechaninės analizės eksperimentai atlikti padedant dr. Egidijai Rainosalo (Ketek technologijų centras, Centria taikomųjų mokslų universitetas, Suomija). Bioskaidumo eksperimentus atliko dr. Danguolė Bridžiuvienė (Gamtos tyrimų centras, Lietuva). Rezultatus autorė išanalizavo pati. Edvinas Skliutas, padedant dr. Mangirdui Malinauskui (Lazerinių tyrimų centras, Vilniaus universitetas, Lietuva), atliko fotolitografijos ir dinaminės projekcinės litografijos eksperimentus ir išanalizavo rezultatus. Linas Jonušauskas (Femtika, Lietuva) atliko 3D lazerinės litografijos tyrimus ir išanalizavo rezultatus.

1. METODAI

Katijoninei fotopolimerizacijai skirtų kompozicijų paruošimas. Kompozicijos buvo paruoštos, sumaišant glicerolio diglicidileterį ir pasirinktą kiekį (10 mol.%, 20 mol.% ir 30 mol.%) epoksidinto reaktyvaus tirpiklio (3',4'-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksankarboksilato (RD1), 1,4-cikloheksandimetanolio diglicidileterio (RD2), bisfenolio A diglicidileterio (RD3), trimetilopropano triglicidileterio (RD4), bisfenolio F diglicidileterio (RD5)) arba di- arba trihidroksilinio junginio (1,4-cikloheksandimetanolio (A1), 1,1,1-tri(hidroksimetil)propano (A2), hidrochinono (A3), bisfenolio A (A4)), arba pasirinktą kiekį (5 masės %, 10 masės %, 15 masės %, 20 masės %) užpildo (pramonės atliekų) (rapsų išspaudų (RC), fosfogipso (PG), ragų miltų (HM)) ir 3 mol.% katijoninio fotoiniciatoriaus (triarilsulfonio heksafluorofosfato). Dichlormetanas buvo naudojamas kompozicijų su reaktyviaisiais tirpikliais paruošimui. Tetrahidrofuranas buvo naudojamas kompozicijų su di- arba trihidroksilininiais junginiais paruošimui. Kompozicijos buvo išlietos ant plastikinės plėvelės ir laikomos po UV/Vis 500 W *Helios Italquartz GR.E* lempa (spinduliuotės bangos ilgis – (250–450) nm, intensyvumas – 310 mW·cm⁻²), kol sukietės.

Katijoninei laisvųjų radikalų aktyvuotajai fotopolimerizacijai skirtų kompozicijų paruošimas. Kompozicijos buvo paruoštos, sumaišant glicerolio diglicidileterį ir 30 mol. % 3',4'-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksankarboksilato (RD1), 1-5 masės % radikalinio fotoiniciatoriaus fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino oksido (BAPO) arba difenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino oksido (TPO), 3 masės % aktyvatoriaus N-vinilkarbazolo ir 2 masės % katijoninio fotoiniciatoriaus difeniljodonio heksafluorofosfato.

Fotoreometrijos eksperimentai atlikti UV/Vis realaus laiko metodu, naudojant *Anton Paar MCR302* reometrą su *plokštelė/plokštelė* sistema. Po apatinė stiklo plokštele buvo įmontuota *OmniCure S2000* UV/Vis lempa. Ant stiklo plokštelės suformuotos 0,5 mm storio kompozicijos buvo veikiamos 250–450 nm bangos ilgio ir 9.3 W·cm⁻² intensyvumo UV/Vis spinduliuote. Visais atvejais atliktas šlyties tyrimo bandymas, naudojant 1 Hz dažnį ir 2 % plokštelės sukimosi amplitudę.

Netirpios frakcijos kiekis (Y) nustatytas atlikus ekstrakciją skysčiais, pasinaudojant Soksleto aparatu. **Tinklo tankis (N)** apskaičiuotas, remiantis gumos elastingumo teorija [10]. **Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija** atlikta *Perkin Elmer DSC 8500* kalorimetru. **Termogravimetrinė analizė** atlikta *Perkin Elmer TGA 4000* aparatu. **Mechaninės savybės** (santykinė ištįsa trūkio metu, tempiamasis stipris ir Jungo modulis) nustatytos iš 10 kaulo formos bandinių tempimo testo, atlikto aparatu *BDO-FB0.5TH (Zwick/Roell)*, naudojant modifikuotą ASTM metodą D882. **Dinaminė-mechaninė terminė analizė** atlikta *Anton Paar MCR302* reometru su *plokštelė/plokštelė* sistema. Atliktas

šlyties tyrimo bandymas esant 1 Hz dažniui ir 0,5 % plokštelės sukimosi amplitudei. **Dinaminė mechaninė analizė** atlikta *Netzsch DMA 242C* aparatu. Atliktas tempimo bandymas esant 1 Hz dažniui. **Brinkumo laipsnis** nustatytas, matuojant bandinių masės pokytį distiliuotame vandenyje, chloroforme ir toluene. **Vilgymo kampo matavimai ir laisvosios paviršiaus energijos skaičiavimas** atliktas *OneAttension Theta Lite* aparatu naudojant pastovaus lašo metodą. Distiliuotas vanduo ir dijudmetanas buvo naudojami matavimams. Laisvoji paviršiaus energija apskaičiuota remiantis būsenos lygtimi [11, 12], *Owens-Wendt-Rabel-Kaelble* [13, 14] ir *Wu* [15, 16] metodais. **Bioskaidumo užkasant dirvožemyje tyrimas** atliktas remiantis ISO 846:1997 standartu. **Fotolitografija ir selektyvi fotolitografija** atliktos 270 mW galios *Thorlabs UV CS2010* įrenginiu, naudojant 365 nm bangos ilgio ir 1,8 mW·cm⁻² intensyvumo spinduliuotę. **Dinaminė projekcinė litografija** atlikta *Autodesk Ember* optiniu 3D spausdintuvu, naudojant 405 nm bangos ilgio spinduliuotę. **3D lazerinė litografija** atlikta, naudojant *Femtika* sukurtą įrenginį *Laser Nanofactory*. Lazerio impulso trukmė – 200 fs, pasikartojimo dažnis – 200 kHz, 515 nm bangos ilgio spinduliuotė.

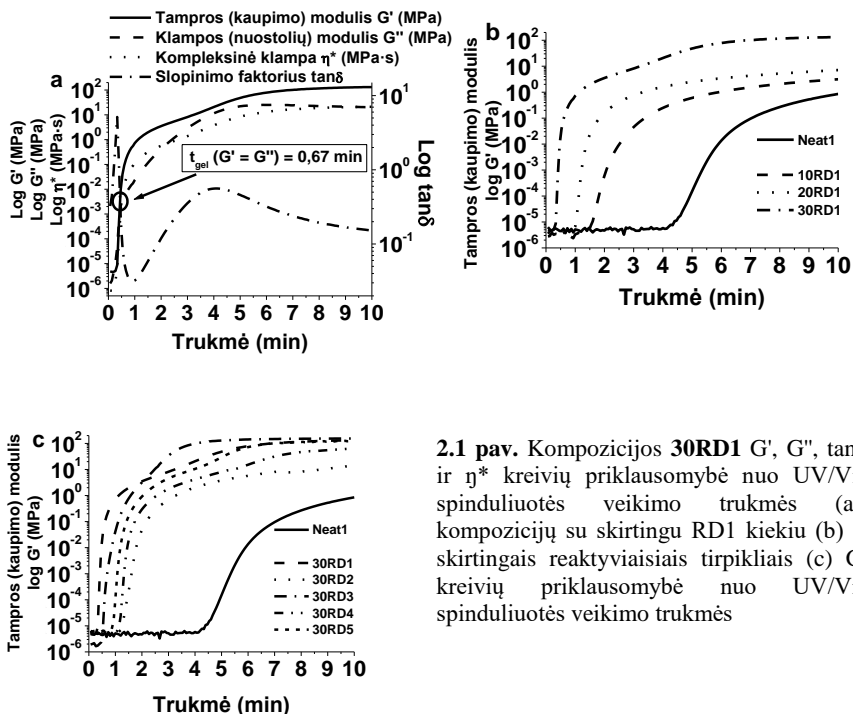
2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir epoksidinių reaktyviųjų tirpiklių polimerai

Penki skirtingi epoksidiniai reaktyvieji tirpikliai pasirinkti norint įvertinti jų struktūros ir kiekio poveikį glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimui ir gautų polimerų savybėms. Tinkliniai polimerai **Neat1–30RD5** gauti reaguojant glicerolio diglicidileteriui ir 10 mol.%, 20 mol.% ir 30 mol.% reaktyviųjų tirpiklių, naudojant 3 mol.% triarilsulfonio heksafluorofosfato, veikiant UV/Vis spinduliuotei. Kadangi triarilsulfonio heksafluorofosfatas neabsorbuoja 405 nm spinduliuotės, kuri yra naudojama dinaminėje projekcinėje litografijoje ir 3D lazerinėje litografijoje, katijoninė fotopolimerizacija pakeista laisvųjų radikalų aktyvuotąja katijonine polimerizacija. Tinkliniai polimerai **1BAPO–5TPO** gauti reaguojant glicerolio diglicidileteriui su 30 mol. % 3',4'-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksankarboksilato (RD1), naudojant 1–5 masės % fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino oksido (BAPO) arba difenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino oksido (TPO), 3 masės % N-vinilkarbazolo ir 2 masės % difeniljodonio heksafluorofosfato.

Pradėjus kompoziciją veikti UV/Vis spinduliuote, klampos (nuostolių) modulis yra didesnis už tampros (kaupimo) modulį ($G'' > G'$), slopinimo faktorius $\tan\delta > 1$ ($\tan\delta = G''/G'$) ir kompozicija veikia kaip viskoelastinis skystis. Tampros (kaupimo) modulio (G'), klampos (nuostolių) modulio (G''), slopinimo faktoriaus ($\tan\delta$) ir kompleksinės klampos (η^*) kreivės kyla sparčiai, o

tai rodo polimero grandinės augimą ir tinklo formavimąsi esant pradinei fotopolimerizacijos stadijai (2.1a pav.). Kompozicija **30RD1** pasiekia gelio tašką (t_{gel}) po 0,67 min poveikio UV/Vis spinduliuote. G' modulio kreivė toliau kyla sparčiai ir viršija G'' modulio kreivės aukštį, kai tuo tarpu $\tan\delta$ kreivė pradeda leistis žemyn, $G'' < G'$ and $\tan\delta < 1$ (vidurinė fotopolimerizacijos stadija). Esant vėlyvajai fotopolimerizacijos stadijai G' ir G'' modulių kreivės kyla toliau, kol įgyja pastovias reikšmes. Tai rodo fotosusiuavimo proceso pabaigą. Tokia pati G' , G'' , $\tan\delta$ ir η^* kreivių tendencija būdinga visiems tinkliniams polimerams **Neat1–30RD5**.



2.1 pav. Kompozicijos **30RD1** G' , G'' , $\tan\delta$ ir η^* kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės (a), kompozicijų su skirtingu RD1 kiekiu (b) ir skirtingais reaktyviaisiais tirpikliais (c) G' kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės

Reaktyvieji tirpikliai pagreitina glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimą, nes gelio taškas (t_{gel}) pasiektas žymiai greičiau ir gautos didesnės G' , G'' , and η^* vertės negu polimero **Neat1** be reaktyvaus tirpiklio. Tai patvirtina netirpios frakcijos ir tinklo tankio duomenys (2.1 lent.). Didėjant reaktyvaus tirpiklio kiekiui, G' , G'' , η^* , netirpios frakcijos ir tinklo tankio vertės padidėja ir t_{gel} reikšmės sumažėja visais atvejais. Iš šio pastebėjimo matyti, kad glicerolio diglicidileterio ir reaktyviųjų tirpiklių fotopolimerizacija vyksta pagal aktyvuotos grandinės galo mechanizmą. Didinant reaktyviųjų tirpiklių kiekį kompozicijoje,

reakcijos greitis didėja ir gaunamas standesnis polimeras (2.1b pav.). Kadangi G' modulis charakterizuoja polimero standumą [17], galima teigti, kad standžiausias polimeras yra **30RD3**, kai naudojama 30 mol.% RD3 (2.1c pav.). Polimerai **30RD1**, **20–30RD3** ir **10–30RD5** yra standesni dėl didelio tinklo tankio (2.1 lent.).

2.1 lentelė. Tinklinių polimerų **Neat1–30RD5** realaus laiko fotoreometrijos, netirpios frakcijos kiekio ir tinklo tankio duomenys

| Tinklinis polimeras | G' ^a (MPa) | G'' ^b (MPa) | η^* ^c (MPa·s) | t_{gel} ^d (min) | Y^e (%) | N^f (mol/m ³) |
|---------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------|-----------------------------|
| Neat1 | 0,17 | 0,01 | 0,03 | 6,67 | 90 | 69 |
| 10RD1 | 3,15 | 0,04 | 0,50 | 1,83 | 92 | 1280 |
| 20RD1 | 7,12 | 1,40 | 1,15 | 1,00 | 93 | 2893 |
| 30RD1 | 131,00 | 20,00 | 21,1 | 0,67 | 98 | 53232 |
| 10RD2 | 7,74 | 5,30 | 1,49 | 2,25 | 84 | 3145 |
| 20RD2 | 8,34 | 6,58 | 1,69 | 1,83 | 85 | 3389 |
| 30RD2 | 14,20 | 11,70 | 2,93 | 1,25 | 87 | 5770 |
| 10RD3 | 7,07 | 6,74 | 1,55 | 1,67 | 93 | 2873 |
| 20RD3 | 128,00 | 16,40 | 20,60 | 0,75 | 94 | 52013 |
| 30RD3 | 154,00 | 16,60 | 27,70 | 0,50 | 99 | 62578 |
| 10RD4 | 27,00 | 18,40 | 5,20 | 1,83 | 85 | 10971 |
| 20RD4 | 56,30 | 32,70 | 10,40 | 1,58 | 86 | 22877 |
| 30RD4 | 63,50 | 37,50 | 11,70 | 1,25 | 88 | 25803 |
| 10RD5 | 119,00 | 24,30 | 19,30 | 1,25 | 91 | 48355 |
| 20RD5 | 122,00 | 25,10 | 19,80 | 1,08 | 94 | 49574 |
| 30RD5 | 128,00 | 26,60 | 20,30 | 0,92 | 97 | 52013 |

^a – tampros (kaupimo) modulis po 10 min veikimo UV/Vis spinduliuote; ^b – klampos (nuostolių) modulis; ^c – kompleksinė klampa; ^d – gelio taškas; ^e – netirpios frakcijos kiekis, nustatytas po ekstrahavimo chloroformu 24 val.; ^f – tinklo tankis, apskaičiuotas remiantis gumos elastingumo teorija.

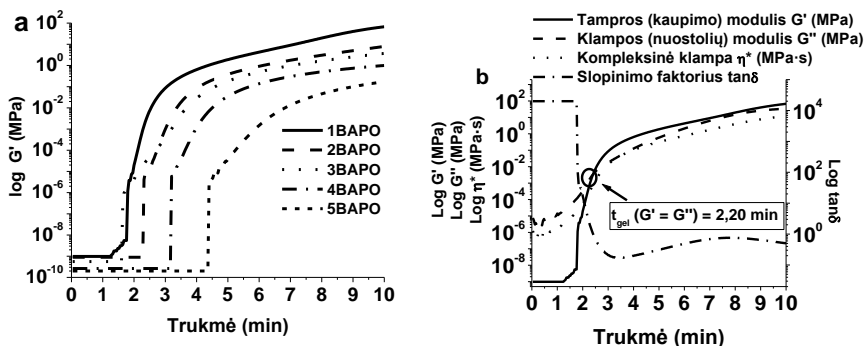
Naudojant radikalinių fotoiniciatorių fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi) fosfino oksidą (BAPO), glicerolio diglicidileterio ir 30 mol.% RD1 kompozicijos fotosusiuvimas vyksta greičiau ir gaunami geresnių reologinių savybių polimerai, palyginti su kompozicijomis, kuriose naudojamas difenil(2,4,6-trimetilbenzoi) fosfino oksidas (TPO). Šis pastebėjimas gali būti paaiškinamas mažesniu BAPO jonizacijos potencialu ir greitesniu oksidacijos procesu [18]. Kompozicijos, kurioms naudojama 4 masės % ir 5 masės % TPO, per 10 min nesukietėja. Mažėjant BAPO koncentracijai reakcijos mišinyje, fotosusiuvimas vyksta greičiau ir gaunami standesni polimerai (2.2a pav.). Naudojant 1 masės % BAPO, reakcija įvyksta greičiausiai ($t_{gel} = 2,20$ min) ir gaunamas standžiausias tinklinis polimeras ($G' = 10,3$ MPa) (2.2b pav.). Vykstant katijoninei polimerizacijai, kompozicija **30RD1** sukietėja greičiau ($t_{gel} = 0,67$ min) ir polimerui būdingos geresnės reologinės savybės ($G' = 131$ MPa, $G'' = 20$ MPa, $\eta^* = 21,1$ MPa·s) (2.1 lent.) negu polimerui **1BAPO**, kuris gaunamas vykdant

laisvųjų radikalų aktyvuotąją kationinę polimerizaciją ($t_{\text{gel}} = 2,20$ min, $G' = 10,3$ MPa, $G'' = 6,66$ MPa, $\eta^* = 1,95$ MPa·s) (2.2 lent.).

2.2 lentelė. Tinklinių polimerų **1BAPO–5TPO** realaus laiko fotoreometrijos duomenys

| Tinklinis polimeras | G'^a (MPa) | G''^b (MPa) | η^{*c} (MPa·s) | t_{gel}^d (min) |
|---------------------|--------------|---------------|---------------------|--------------------------|
| 1BAPO | 10,30 | 6,66 | 1,95 | 2,20 |
| 2BAPO | 7,91 | 5,25 | 1,51 | 3,24 |
| 3BAPO | 3,72 | 1,78 | 0,66 | 3,36 |
| 4BAPO | 1,00 | 0,24 | 0,16 | 4,16 |
| 5BAPO | 0,17 | 0,04 | 0,03 | 6,48 |
| 1TPO | 3,03 | 1,50 | 0,54 | 3,80 |
| 2TPO | 0,39 | 0,07 | 0,06 | 5,52 |
| 3TPO | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 9,16 |
| 4TPO | - | - | - | - |
| 5TPO | - | - | - | - |

^a – tampros (kaupimo modulis) po 10 min veikimo UV/Vis spinduliuote; ^b – klampos (nuostolių) modulis; ^c – kompleksinė klampa; ^d – gelio taškas.



2.2 pav. Kompozicijų su skirtingu fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi) fosfino oksido (BAPO) kiekiu G' priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės (a), kompozicijos **1BAPO** G' , G'' , $\tan \delta$ ir η^* kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės (b)

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad polimerai yra amorfinės medžiagos, kadangi termogramose matomas tik endoterminis laiptelis, atitinkantis stiklėjimo temperatūrą (T_s) (2.3a pav.). Polimerų **10RD1–30RD5** stiklėjimo temperatūros, nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu, yra nuo 20 °C iki 68 °C, o polimero be reaktyvaus tirpiklio – 33 °C (2.3 lent.). Dinaminės-mechaninės terminės analizės metodas polimerų stiklėjimo temperatūros nustatymui yra tinkamesnis, nes $\tan \delta$ priklausomybės nuo temperatūros kreivėse yra aiškiai matomas maksimumas (2.3b pav.). Polimerų **10RD1–30RD5** stiklėjimo temperatūros, nustatytos dinaminės-mechaninės terminės analizės metodu, yra nuo 20 °C iki 45 °C, o

polimero be reaktyvaus tirpiklio – 18 °C. Tinkliniai polimerai **10–30RD1**, turintys alifatinio reaktyvaus tirpiklio RD1 fragmentus, ir polimerai **10–30RD3**, **10–30RD5**, turintys aromatinių reaktyviųjų tirpiklių RD3 ir RD5 fragmentus, pasižymi aukščiausiomis stiklėjimo temperatūromis (35–43 °C, 29–45 °C ir 27–37 °C, atitinkamai) dėl didesnio nustatyto netirpios frakcijos kiekio (Y) (2.1 lent.). Šios stiklėjimo temperatūros yra žemesnės negu komercinių SL5170, SU8 2000 ir SOMOS® prekinio ženklo epoksidinių polimerų, gautų stereolitografijos metodu (53–210 °C) [19–23], tačiau panašios į SOMOS® NeXt ir SOMOS® WaterShed XC 11122 stiklėjimo temperatūras (43–47 °C) [22]. Aukščiausia nustatyta stiklėjimo temperatūra yra polimero **30RD3** (45 °C).

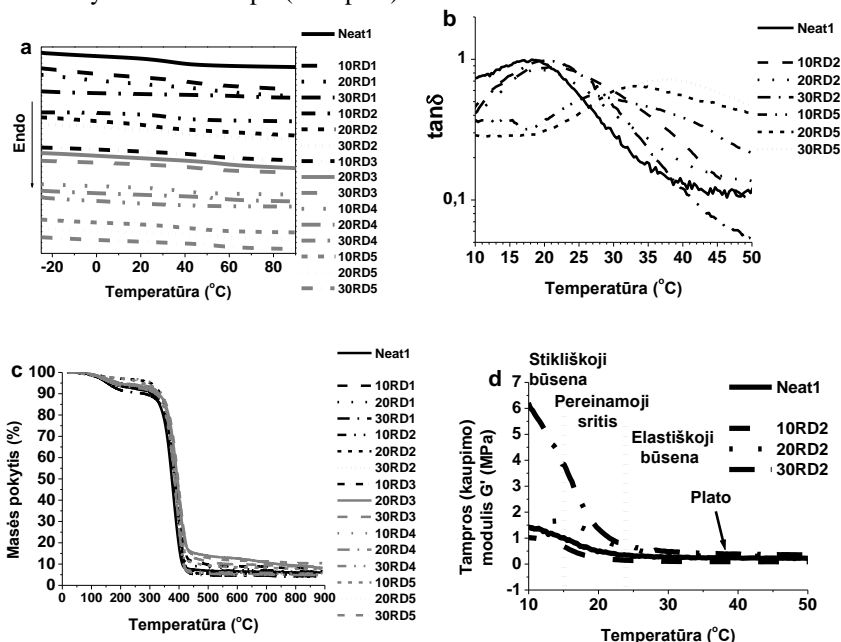
2.3 lentelė. Tinklinių polimerų **Neat1–30RD5** terminės ir termomechaninės charakteristikos

| Tinklinis polimeras | T _s ^a (°C) | T _s ^b (°C) | T _{des.-10%} ^c (°C) | G ^d (MPa) | G ^e (MPa) | G ^f (MPa) |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Neat1 | 33 | 18 | 308 | 1,42 | 0,51 | 0,22 |
| 10RD1 | 43 | 35 | 316 | 0,27 | 0,25 | 0,06 |
| 20RD1 | 52 | 38 | 320 | 0,54 | 0,53 | 0,23 |
| 30RD1 | 68 | 43 | 281 | 1,47 | 1,20 | 0,65 |
| 10RD2 | 34 | 22 | 330 | 1,00 | 0,23 | 0,09 |
| 20RD2 | 27 | 20 | 336 | 1,85 | 1,04 | 0,29 |
| 30RD2 | 34 | 20 | 336 | 6,00 | 1,36 | 0,36 |
| 10RD3 | 49 | 29 | 335 | 0,70 | 0,46 | 0,10 |
| 20RD3 | 56 | 30 | 330 | 0,74 | 0,50 | 0,15 |
| 30RD3 | 47 | 45 | 331 | 1,17 | 1,08 | 0,23 |
| 10RD4 | 36 | 29 | 339 | 0,35 | 0,28 | 0,07 |
| 20RD4 | 35 | 31 | 320 | 0,62 | 0,43 | 0,09 |
| 30RD4 | 20 | 28 | 325 | 0,67 | 0,38 | 0,04 |
| 10RD5 | 41 | 27 | 328 | 0,44 | 0,48 | 0,11 |
| 20RD5 | 56 | 33 | 345 | 0,60 | 0,53 | 0,06 |
| 30RD5 | 54 | 37 | 336 | 1,00 | 0,79 | 0,08 |

^a – stiklėjimo temperatūra, nustatyta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu; ^b – stiklėjimo temperatūra, nustatyta dinaminės-mechaninės terminės analizės metodu; ^c – terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams, nustatyta remiantis termogravimetrinės analizės kreivėmis; ^d – stikliškos būsenos (10 °C) tampro (kaupimo) modulis; ^e – tampro (kaupimo) modulis esant 20 °C temperatūrai; ^f – elastiškos būsenos (50 °C) tampro (kaupimo) modulis.

Tinklinių polimerų **Neat1–30RD5** terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams (T_{des.-10%}) yra (316–345) °C, o polimero be reaktyvaus tirpiklio terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams yra 308 °C ir šios vertės yra aukštesnės palyginus su epoksidinio linų sėmenų aliejaus ir analogiškų reaktyviųjų tirpiklių tinkliniais polimerais (300–325 °C) [24]. Aukščiausia nustatyta terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams yra polimero **20RD5** (345 °C). Aiškios stiklėjimo temperatūros ir

terminės destrukcijos temperatūros esant 10 % masės nuostoliams priklausomybės nuo reaktyvaus tirpiklio kiekio nusta-tyta. Polimerų terminis skilimas vyksta vienu etapu (2.3c pav.).

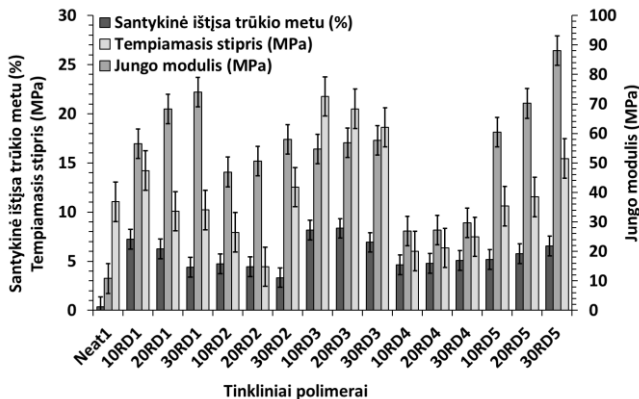


2.3 pav. Tinklinių polimerų Neat1–30RD5 diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės (a), tanδ kreivių priklausomybė nuo temperatūros (b), termogravimetrinės analizės kreivės (c) ir tinklinių polimerų 10–30RD2 tampros (kaupimo) modulio (G') kreivių priklausomybė nuo temperatūros (d)

Esant žemai temperatūrai (10–15 °C) polimerai yra standūs ir trapūs, kadangi polimerų grandinės segmentų judėjimas yra ribotas. Didėjant temperatūrai, polimerų grandinės segmentų judėjimas intensyvėja, tampros (kaupimo) modulio (G') kreivė pradeda leisti žemyn [25] ir polimerų stikliškoji būseną pasikeičia į elastišką (15–23 °C) (2.3d pav.). Esant aukštesnei negu stiklėjimo temperatūrai (23–50 °C) polimerai yra minkšti ir elastiški. Šioje būsenoje tampros (kaupimo) modulio (G') kreivės įgyja pastovias reikšmes (Plato) dėl fotosusiuavimo [26]. Tinklinių polimerų 10RD1–30RD5 tampros (kaupimo) modulio (G') reikšmės stikliškojoje būsenoje (10 °C) yra (0,27–6,00) MPa, o polimero be reaktyvaus tirpiklio – 1,42 MPa (2.3 lent.). Kambario temperatūroje (20 °C) polimerų standumas yra (0,25–1,36) MPa, o elastiškos būsenos (50 °C) – (0,04–0,65) MPa. Didžiausias standumas esant 50 °C temperatūrai būdingas polimerui 30RD1 dėl didelio tinklo tankio ir nustatytos

didelės tampros (kaupimo) modulio (G') reikšmės, atliekant realaus laiko fotoreometrijos tyrimą. Didėjant reaktyvaus tirpiklio fragmentų kiekiui polimero struktūroje, polimerų standumas yra didesnis beveik visais atvejais.

Reaktyvieji tirpikliai pagerina mechanines savybes beveik visais atvejais (2.4 pav.).

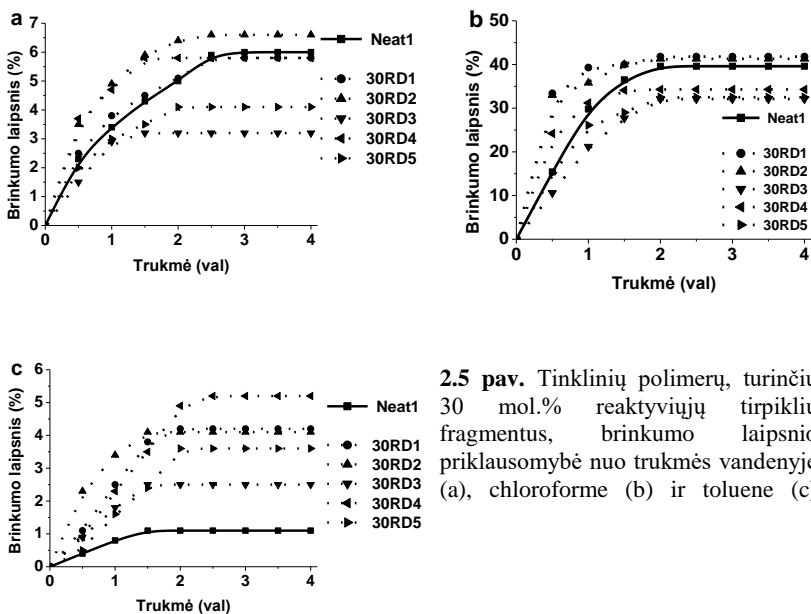


2.4 pav. Tinklinių polimerų Neat1–30RD5 mechaninės charakteristikos

Tinklinių polimerų su reaktyviųjų tirpiklių fragmentais santykinės ištįsos vertės yra (3,3–8,3) %, o gryno glicerolio diglicidileterio polimero – 0,4 %. Šios vertės yra panašios į epoksidinio linų sėmenų aliejaus ir analogiškų reaktyviųjų tirpiklių polimerų santykinės ištįsos vertes (1,29–6,27 %) [24] ir komercinio akrilinio polimero PR48, gauto stereolitografijos metodu – (3–5 %) [27] bei SL5170, SU8 2000, ir SOMOS® prekinio ženklo epoksidinių polimerų (1,4–25,0 %) [19–23] santykinės ištįsos vertes. Tai rodo, kad polimerų **Neat1–30RD5** elastingumas yra panašus į epoksidinio linų sėmenų aliejaus polimerų bei komercinių akrilinio ir epoksidinių polimerų, gautų stereolitografijos būdu, elastingumą. RD1, RD3 ir RD5 fragmentai padidina polimerų stiprumą (11,5–21,7) MPa dėl suformuoto didesnio polimerų tinklo tankio, o RD2 ir RD4 fragmentai sumažina tempiamojo stiprio vertes (4,4–7,9) MPa, palyginus su gryno glicerolio diglicidileterio polimeru – 11,0 MPa. Šios vertės yra šiek tiek didesnės negu epoksidinio linų sėmenų aliejaus ir analogiškų reaktyviųjų tirpiklių polimerų (0,67–6,21 MPa) [24] ir panašios į akrilinio polimero PR48 (16–28 MPa) [27] tempiamojo stiprio vertes, tačiau mažesnės palyginus su SL5170, SU8 2000 ir SOMOS® (30,0–68,1 MPa) [19–23]. Polimerų su reaktyviaisiais tirpikliais Jungo modulis yra (27–88) MPa, o gryno glicerolio diglicidileterio polimero – 10,8 MPa. Komercinio akrilinio polimero PR48 Jungo modulis yra didesnis (600–1400 MPa) [27], o SL5170, SU8 2000 ir SOMOS® yra žymiai didesnis palyginus su tinkliniais glicerolio diglicidileterio ir

reaktyviųjų tirpiklių polimerais (1227–11700 MPa) [19-23]. Polimerui **30RD5** būdinga didžiausia Jungo modulio vertė (88 MPa), taip pat polimerui **30RD1** būdinga panaši, šiek tiek mažesnė vertė (74 MPa). Didėjant reaktyvaus tirpiklio fragmentų kiekiui polimero struktūroje, Jungo modulis didėja, tačiau nėra aiškios santykinės ištiesos ir tempiamojo stiprio priklausomybės nuo reaktyvaus tirpiklio kiekio.

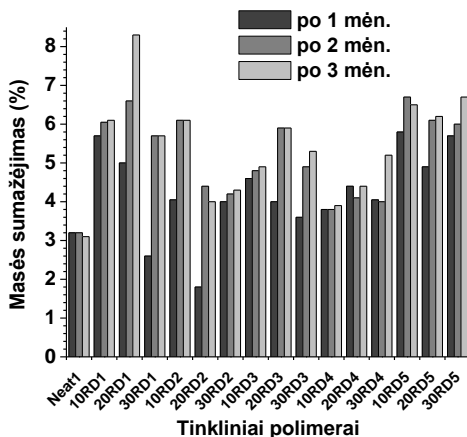
Polimerų brinkimo laipsnis vandenyje ir toluene yra mažas dėl silpnos polimero-tirpiklio sąveikos (2.5 pav.). Brinkimo pusiausvra vandenyje ir toluene pasiekta po 1,5–2,5 val., o chloroforme – po 1,5–2,0 val.



Didžiausias brinkimo laipsnis vandenyje po 4 val. (brinkimo pusiausvra) yra 6,6 %, o toluene – 5,2 %. Polimerų brinkimo laipsnis chloroforme yra žymiai didesnis. Didžiausias brinkimo laipsnis chloroforme po 4 val. yra 41,8 %. Tinklinių polimerų **10RD1–30RD5** brinkimo laipsnis vandenyje yra (0,9–6,6) %, o polimero be reaktyviojo tirpiklio **Neat1** – 6,0 %. Polimero **10RD3** brinkimo laipsnis (0,9 %) yra panašus į SU8 2000 ir SOMOS® polimerų brinkimo laipsnius (0,35–0,75 %) [20, 21]. Polimerų **10RD1–30RD5** brinkimo laipsnis chloroforme yra (26,1–41,8) %, o polimero be reaktyviojo tirpiklio **Neat1** – 39,6 %. Reaktyviųjų tirpiklių fragmentai padidina brinkimo laipsnio vertes toluene (1,2–5,2 %) palyginus su grynu glicerolio diglicidileterio polimeru (1,1 %). Beveik visi polimerai, turintys alifatinių reaktyviųjų tirpiklių

fragmentus, dėl lanksčių makromolekulių brinksta labiau palyginus su polimerais, turinčiais aromatinis fragmentus. Didėjant reaktyvaus tirpiklio fragmentų kiekiui polimero struktūroje, brinkimo laipsnis didėja. Tai gali būti paaiškinama didesnių tinklo akučių susidarymu.

Tinklinių polimerų **Neat1–30RD5** masės sumažėjimas po 3 mėn. dirvožemyje pateiktas 2.6 pav. Didžioji dalis bandinių masės sumažėjo per 1 mėn. palyginti su kitais mėn. Polimerų **10RD1–30RD5** masės sumažėjimas po 3 mėn. yra (3,9–8,3) %, o polimero be reaktyviųjų tirpiklių – 3,1 %. Tai rodo, jog reaktyviųjų tirpiklių fragmentai padidina glicerolio diglicidileterio polimero bioskaidumą. Aiškios masės sumažėjimo priklausomybės nuo reaktyviųjų tirpiklių kiekio nenustatyta, nes bioskaidumas priklauso ne tik nuo polimero struktūros, bet ir nuo mikroorganizmų, esančių dirvožemyje. Didžiausias nustatytas bioskaidumas yra polimero **20RD1** (8,3 %). Nepaisant to, kad RD3 ir RD5 struktūroje yra du aromatiniai žiedai, polimerų, turinčių RD3 ir RD5 fragmentus, bioskaidumas yra didesnis negu polimero be reaktyviųjų tirpiklių. Iš ankstesnių tyrimų matyti, jog mikroorganizmų rūšys *Pycnoporus sanguineus* ir *Trametes versicolor* gali skaidyti bisfenolį A [28]. Mikroorganizmas *SpHINGIUM YANOIKUYAE* gali skaidyti bifenolį F [29].



2.6 pav. Tinklinių polimerų **Neat1–30RD5** masės sumažėjimas po 1–3 mėn. dirvožemyje

2.2. Bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir di- arba trihidroksilinių junginių polimerai

Keturi skirtingi di- arba trihidroksiliniai junginiai pasirinkti norint įvertinti jų struktūros ir kiekio poveikį glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimui ir gautų polimerų savybėms. Tinkliniai polimerai **Neat2–30A4** gauti reaguojant glicerolio diglicidileteriui su 10 mol.%, 20 mol.% ir 30 mol.% di- arba trihidroksilinais junginiais po UV/Vis spinduliute, naudojant 3 mol.% triarilsulfonio heksafluorofosfato. Gautas skaidrios ir lygios tinklinių polimerų **Neat2–30A4** plėvelės (storis – $300 \pm 60 \mu\text{m}$).

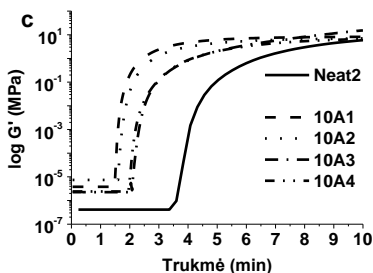
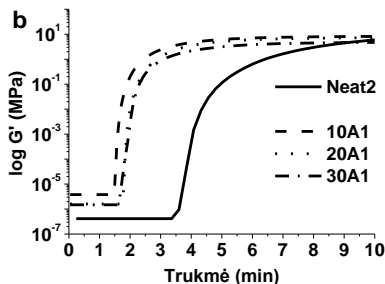
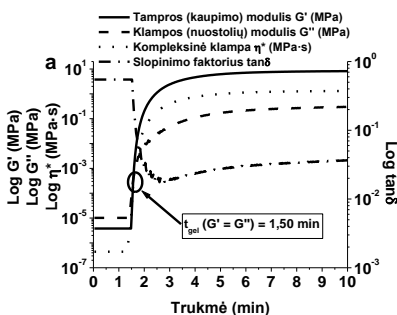
Di- arba trihidroksiliniai junginiai pagreitina glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimą, nes gelio taškas (t_{gel}) pasiektas žymiai greičiau negu polimero **Neat2** be di- arba trihidroksilinių junginių (2.4 lent.). Mažėjant di- arba trihidroksilinio junginio kiekiui, G' , G'' , η^* , netirpios frakcijos ir tinklo tankio vertės padidėja ir t_{gel} reikšmės sumažėja visais atvejais. Šis pastebėjimas rodo, kad glicerolio diglicidileterio ir di- arba trihidroksilinių junginių fotopolimerizacija vyksta pagal aktyvuotojo monomero mechanizmą, kai mažinant di- arba trihidroksilinių junginių kiekį kompozicijoje, reakcijos greitis didėja ir gaunamas standesnis polimeras. Kompozicijos, kurių sudėtyje yra aromatinių diolių A3 ir A4, gelio tašką (t_{gel}) pasiekė vėliau palyginus su kompozicijomis su dioliu A1 ir trioliu A2 dėl mažesnio reaktyvumo. Hidroksiliniai junginiai, turintys aromatinius fragmentus, turi mažesnes disociacijos konstantas (pK_a) vertes, dėl to yra mažiau reaktyvūs ir sumažina epoksidinių grupių konversiją [30]. Kompozicijos, kurių sudėtyje yra bisfenolio A (A4) ($pK_a = 9,6$ [31]), pasiekė gelio tašką (t_{gel}) vėliau ir gautų polimerų G' , G'' , η^* , netirpios frakcijos ir tinklo tankio vertės yra mažesnės palyginus su kompozicijomis, kurių sudėtyje yra hidrochinono (A3) ($pK_a = 10,35$ [32]). Naudojant 10 mol.% A3, gaunamas standžiausias polimeras **10A3** (15,40 MPa) dėl didžiausio tinklo tankio (6258 mol/m^3). Glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimo reakcija įvyksta greičiausiai ($t_{\text{gel}} = 1,50 \text{ min}$) naudojant 10 mol.% A1 (2.7a pav.).

Po inducijos periodo (1,49 min), G' , G'' , η^* kreivės kyla sparčiai dėl polimero grandinės augimo ir tinklo formavimosi (1,49–2,50 min). G' modulio kreivė toliau kyla sparčiai ir viršija G'' modulio kreivės aukštį (1,50 min), kai tuo tarpu $\tan\delta$ kreivė pradeda leisti žemyn. Toliau G' ir G'' modulių kreivės kyla tol, kol įgyja pastovias reikšmes. Tokia pati G' , G'' , $\tan\delta$ ir η^* kreivių tendencija būdinga visiems tinkliniams polimerams **Neat2–30A4**. Tinklinio polimero **Neat2** be di- arba trihidroksilinio junginio indukcijos periodas yra žymiai ilgesnis palyginus su polimerų, turinčių diolių arba triolio fragmentus (2.7b, c pav.), nes dioliai ir triolis sutrumpina indukcijos periodą ir pagreitina GDGE fotosusiuvimą dėl greitesnio aktyvuoto monomero mechanizmo palyginus su aktyvuotos grandinės galo mechanizmu [33].

2.4 lentelė. Tinklinių polimerų Neat2–30A4 realaus laiko fotoreometrijos, netirpios frakcijos ir tinklo tankio duomenys

| Tinklinis polimeras | G'^a (MPa) | G''^b (MPa) | η^{*c} (MPa·s) | t_{gel}^d (min) | Y^e (%) | N^f (mol/m ³) |
|---------------------|--------------|---------------|---------------------|-------------------|-----------|-----------------------------|
| Neat2 | 6,04 | 0,11 | 0,96 | 3,84 | 99 | 2454 |
| 10A1 | 8,21 | 0,30 | 1,31 | 1,50 | 99 | 3336 |
| 20A1 | 7,26 | 0,20 | 1,16 | 1,80 | 97 | 2950 |
| 30A1 | 4,46 | 0,05 | 0,71 | 1,88 | 96 | 1812 |
| 10A2 | 7,01 | 0,12 | 1,12 | 1,60 | 99 | 2849 |
| 20A2 | 5,18 | 0,04 | 0,82 | 1,90 | 97 | 2105 |
| 30A2 | 4,74 | 0,039 | 0,76 | 2,30 | 96 | 1926 |
| 10A3 | 15,40 | 10,20 | 2,94 | 2,29 | 94 | 6258 |
| 20A3 | 7,39 | 0,32 | 1,18 | 2,45 | 92 | 3003 |
| 30A3 | 5,56 | 0,14 | 0,89 | 2,60 | 91 | 2259 |
| 10A4 | 6,45 | 1,45 | 1,04 | 2,10 | 94 | 2621 |
| 20A4 | 5,53 | 1,18 | 0,90 | 2,70 | 88 | 2247 |
| 30A4 | 3,63 | 0,05 | 0,58 | 3,00 | 85 | 1475 |

^a – tampros (kaupimo modulis) po 10 min veikimo UV/Vis spinduliute; ^b – klamos (nuostolių) modulis; ^c – kompleksinė klampa; ^d – gelio taškas; ^e – netirpios frakcijos kiekis, nustatytas po ekstrakavimo chloroformu 24 val.; ^f – tinklo tankis, apskaičiuotas remiantis gumos elastingumo teorija.



2.7 pav. Kompozicijos 10A1 G' , G'' , η^* kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliutės veikimo trukmės (a), kompozicijų su skirtingu diolio A1 kiekiu (b) ir skirtingais di- arba trihidroksiliniiais junginiais (c) tampros (kaupimo) modulio (G') kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliutės veikimo trukmės

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir dinaminės-mechaninės terminės analizės metodais nustatyta, kad polimerai yra amorfinės medžiagos, kadangi termogramose matomas tik endoterminis laiptelis (2.8a pav.) ir tanđ kreivės maksimumas (2.8b pav.), kurie atitinka stiklėjimo temperatūrą. Polimerų stiklėjimo temperatūra, terminis stabilumas, standumas didėja mažėjant di- arba trihidroksilinio junginio kiekiui dėl didesnio polimero tinklo tankio. Polimerų **10A1–30A4** stiklėjimo temperatūros, nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu, yra (6–22) °C, o polimero be di- arba trihidroksilinio junginio – 8 °C. Polimerų **10A1–30A4** stiklėjimo temperatūros, nustatytos dinaminės-mechaninės terminės analizės metodu, yra (0–18) °C, o polimero be di- arba trihidroksilinio junginio – 13 °C. Šios stiklėjimo temperatūros yra žemesnės negu komercinių SL5170, SU8 2000 ir SOMOS® prekinio ženklo epoksidinių polimerų, gautų stereolitografijos būdu (43–210 °C) [19-23]. Diolio A1 ir triolio A2 fragmentai sumažino polimerų **10–30A1** ir **10–30A2** stiklėjimo temperatūrą (7–11 °C ir 0–10 °C, atitinkamai) dėl plastifikavimo efekto [34]. Dioliai A3 ir A4, turintys aromatinius fragmentus, padidino polimerų **10–20A3** ir **10–30A4** stiklėjimo temperatūrą (16–18 °C ir 15–18 °C, atitinkamai). Tinkliniams polimerams **30A3** ir **30A4** būdingos aukščiausios stiklėjimo temperatūros (18 °C) (2.5 lent.).

2.5lentelė. Tinklinių polimerų **Neat2–30A4** terminės ir termomechaninės charakteristikos

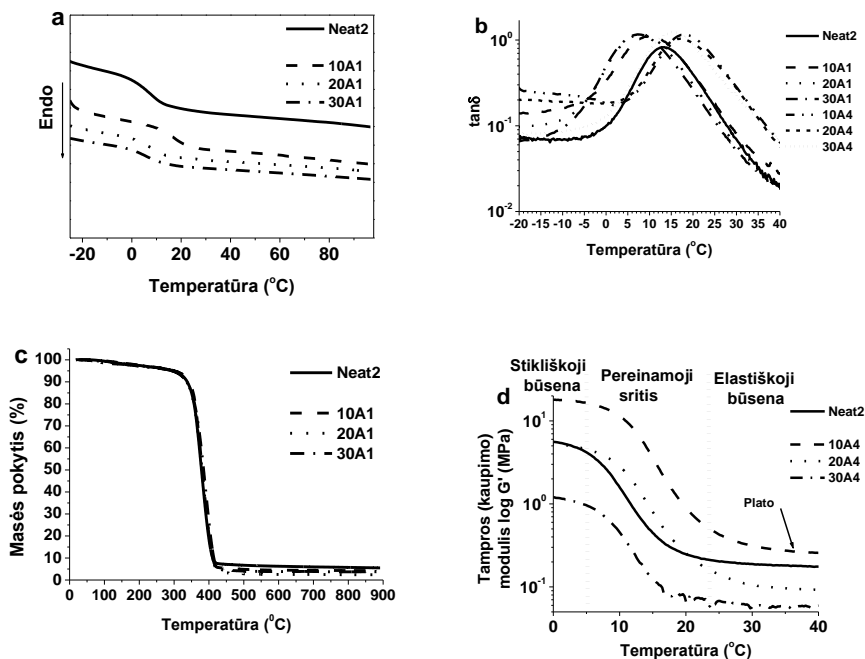
| Tinklinis polimeras | T _s ^a (°C) | T _s ^b (°C) | T _{des.-10%} ^c (°C) | G' ^d (MPa) | G'' ^e (MPa) | G'' ^f (MPa) |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Neat2 | 8 | 13 | 338 | 5,59 | 0,25 | 0,18 |
| 10A1 | 17 | 11 | 343 | 5,48 | 0,16 | 0,13 |
| 20A1 | 7 | 8 | 336 | 4,78 | 0,16 | 0,13 |
| 30A1 | 6 | 7 | 335 | 2,79 | 0,18 | 0,07 |
| 10A2 | 13 | 10 | 342 | 6,05 | 0,18 | 0,13 |
| 20A2 | 11 | 5 | 336 | 3,33 | 0,17 | 0,16 |
| 30A2 | 9 | 0 | 328 | 0,32 | 0,06 | 0,06 |
| 10A3 | 18 | 18 | 312 | 10,51 | 0,49 | 0,19 |
| 20A3 | 12 | 16 | 306 | 6,08 | 0,26 | 0,13 |
| 30A3 | 10 | 12 | 270 | 5,90 | 0,35 | 0,26 |
| 10A4 | 22 | 18 | 305 | 17,92 | 0,86 | 0,26 |
| 20A4 | 20 | 17 | 279 | 5,22 | 0,26 | 0,09 |
| 30A4 | 18 | 15 | 274 | 1,20 | 0,07 | 0,06 |

^a – stiklėjimo temperatūra, nustatyta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu; ^b – stiklėjimo temperatūra, nustatyta dinaminės-mechaninės terminės analizės metodu; ^c – terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams, nustatyta remiantis termogravimetrinės analizės kreivėmis; ^d – stikliškos būsenos (0 °C) tampros (kaupimo) modulis; ^e – tampros (kaupimo) modulis esant 20 °C temperatūrai; ^f – elastiškos būsenos (40 °C) tampros (kaupimo) modulis.

Tinklinių polimerų **10A1–30A4** terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams yra (270–343) °C, o polimero be di- arba trihidroksilinio junginio terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės

nuostoliams yra 338 °C. Aukščiausia nustatyta terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams yra polimero **10A1** (343 °C). Polimerų terminis skilimas vyksta vienu etapu (2.8c pav.).

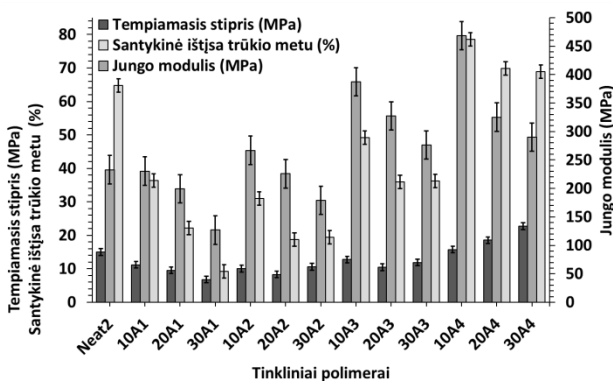
Tinklinių polimerų **10A1–30A4** G' modulio reikšmės, kai būseną stikliška (0 °C) yra (0,32–17,92) MPa, o polimero be di- arba trihidroksilinio junginio – 5,59 MPa (2.5 lent.). Kambario temperatūroje (20 °C) polimerų standumas yra (0,06–0,86) MPa, o elastiškos būsenos (40 °C) – (0,06–0,26) MPa. Didžiausias standumas esant 40 °C temperatūrai būdingas polimerui **10A3** dėl didelio tinklo tankio ir nustatytos didelės tampros (kaupimo) modulio (G') reikšmės, atliekant realaus laiko fotoreometrijos tyrimą. Tinklinių polimerų **10–30A4** standumo pokyčiai didėjant temperatūrai pavaizduoti 2.8d pav. Elastiškojoje būsenoje tampros (kaupimo) modulio (G') kreivės įgyja pastovias reikšmes (Plato) dėl fotosusivimo [26].



2.8 pav. Tinklinių polimerų **Neat2–30A1** diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės (a), tanδ kreivių priklausomybė nuo temperatūros (b), termogravimetrinės analizės kreivės (c) ir tinklinių polimerų **10–30A4** tampros (kaupimo) G' modulio kreivių priklausomybė nuo temperatūros (d)

Tinklinių polimerų **Neat2–30A4** mechaninės charakteristikos pateiktos 2.9 pav. Tinklinių polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais

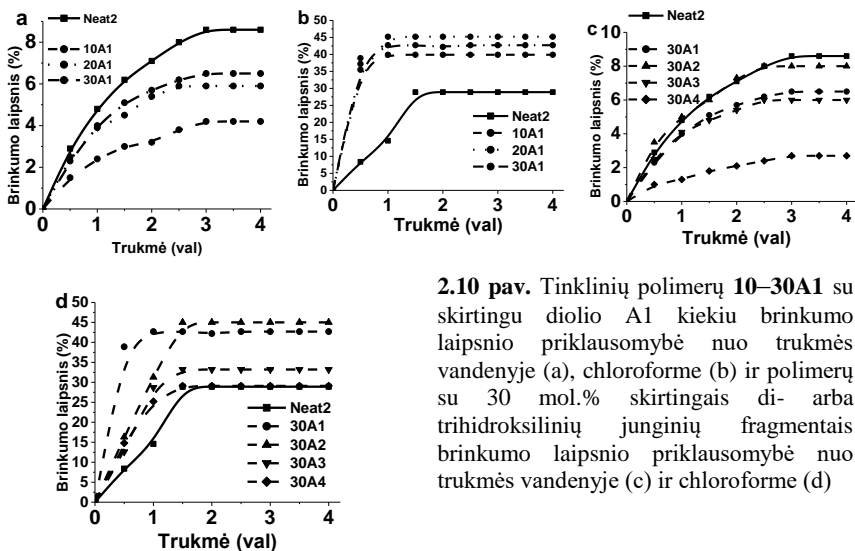
santykinės ištiesos vertės yra (9,2–49,2) %, o gryno glicerolio diglicidileterio polimero – 64,7 %. Polimerams **10–30A4** būdingos didžiausios santykinės ištiesos vertės (69,9–78,6 %). Tinklinių polimerų **Neat2–30A4** elastingumas yra didesnis palyginus su komercinio akrilinio polimeru PR48 (3–5 %) [27], SL5170, SU8 2000 ir SOMOS® prekinio ženklo epoksidiniais polimerais (1,4–25,0 %) [19–23]. Polimerų **10A1–30A3** tempiamasis stipris yra (6,8–12,8) MPa ir yra mažesnis negu polimero **Neat2** (14,9 MPa). Di- arba trihidroksilinių junginių fragmentai sumažina tempiamąjį stiprį dėl plastifikavimo efekto [35]. Polimerų **10–30A4** tempiamasis stipris yra (15,7–22,7) MPa. Diolio A4 fragmentai sumažina polimero grandinių judėjimą ir padidino stiprumą. Polimerų **10A1–30A4** tempiamasis stipris yra mažesnis negu komercinio akrilinio polimero PR48, SL5170, SU8 2000 ir SOMOS® prekinio ženklo epoksidinių polimerų (16–28 MPa, (30,0–68,1 MPa) [19–23, 27], atitinkamai). Polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais Jungo modulis yra (127–468) MPa, o gryno glicerolio diglicidileterio polimero – 233 MPa. Šios vertės yra mažesnės palyginus su PR48 (600–1400 MPa) [27] ir SL5170, SU8 2000 bei SOMOS® (1227–11700 MPa) [19–23] Jungo moduliui. Didžiausia Jungo modulio vertė yra polimero **10A4** (468 MPa). Didėjant di- arba trihidroksilinio junginio fragmentų kiekiui polimero struktūroje, Jungo modulis ir santykinė ištiesa didėja dėl didesnio polimero tinklo tankio, tačiau nėra aiškios tempiamojo stiprio priklausomybės nuo di- arba trihidroksilinio junginio kiekio.



2.9 pav. Tinklinių polimerų **Neat2–30A4** mechaninės charakteristikos

Tinklinių polimerų **10–30A1** su skirtingu diolio A1 kiekiu ir polimerų su 30 mol.% skirtingais di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės vandenyje ir chloroforme pateikta 2.10 pav. Visi polimerai brinkimo pusiausvyrą vandenyje pasiekia po 3,5 val., o chloroforme – po 2,5 val. Polimerai nebrinksta toluene dėl silpnos polimero–

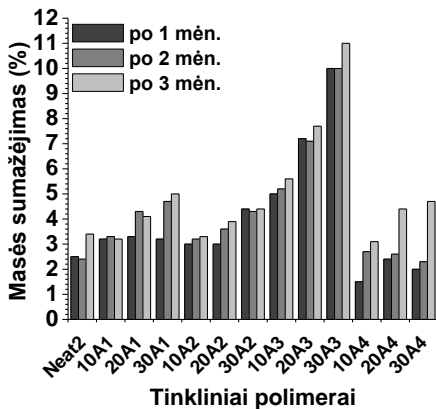
tirpiklio sąveikos. Didžiausias brinkumo laipsnis vandenyje po 4 val. (brinkumo pusiausvyra) yra 8,6 %, o toluene – 45,2 %. Tinklinių polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais brinkumo laipsnis vandenyje yra (1,8–8,0) %, o polimero be di- arba trihidroksilinio junginio – 8,6 %. SU8 2000 ir SOMOS® polimerų brinkumo laipsnis (0,35–0,75 %) [20, 21] yra mažesnis negu polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais. Di- arba trihidroksilinių junginių fragmentai sumažina polimerų brinkumą vandenyje ir padidina brinkumą chloroforme. Polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais brinkumo laipsnis chloroforme yra (23,3–45,2) %, o polimero be di- arba trihidroksilinio junginio – 28,9 %). Polimerai, turintys alifatinius di- arba trihidroksilinių junginių fragmentus, dėl lanksčių makromolekulių brinksta labiau palyginus su polimerais, turinčiais aromatinius fragmentus. Didėjant di- arba trihidroksilinių junginių fragmentų kiekiui polimerų struktūroje, brinkumo laipsnis didėja. Tai gali būti paaiškinama mažesniu polimero tinklo tankiu ir didesniu tinklo akučių susidarymu.



2.10 pav. Tinklinių polimerų 10–30A1 su skirtingu diolio A1 kiekiu brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės vandenyje (a), chloroforme (b) ir polimerų su 30 mol.% skirtingais di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės vandenyje (c) ir chloroforme (d)

Tinklinių polimerų Neat2–30A4 masės sumažėjimas po 3 mėn. dirvožemyje pateiktas 2.11 pav. Di- arba trihidroksiliniai junginiai padidina bioskaidumą, nes daugeliu atvejų polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais masės sumažėjimas po 3 mėn. yra didesnis (3,1–11,0 %) palyginus su polimeru be di- arba trihidroksilinių junginių fragmentų (3,4 %). Didėjant di- arba trihidroksilinių junginių fragmentų kiekiui polimerų struktūroje, masės sumažėjimas didėja dėl mažesnio tinklo tankio. Didžiausias bioskaidumas

būdingas polimerui **30A3** su hidrochinono fragmentais (11 %). Iš ankstesnių tyrimų matyti, jog mikroorganizmų rūšys *Candida parapsilosis*, *Tyromyces palustris*, *Gloeophyllum trabeum*, *Penicillium chrysogenum* ir *Phanerochaete chrysosporium* gali skaidyti hidrochinoną [36-39].



2.11 pav. Tinklinių polimerų Neat2–30A4 masės sumažėjimas po 1–3 mėn. dirvožemyje

2.3. Glicerolio diglicidileterio kompozicijų naudojimas atliekant optinį 3D spausdinimą

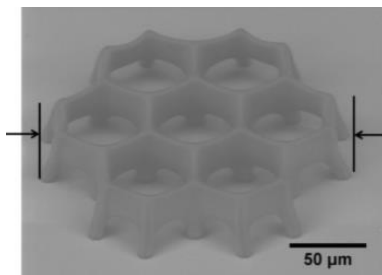
Prieš pasirenkant glicerolio diglicidileterio kompoziciją 3D optinio spausdinimo eksperimentams, buvo palygintos kompozicijų ir gautų polimerų su reaktyviųjų tirpiklių bei di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais savybės. Įvertinta trukmė, kai kompozicija pasiekė gelio tašką (t_{gel}), gautų polimerų standumas ir stiklėjimo temperatūra. Kompozicijos su reaktyviaisiais tirpikliais gelio tašką pasiekė greičiau (po 0,50–2,25 min) negu kompozicijos su di- arba trihidroksilinais junginiais (po 1,50–3,00 min). Polimerams su reaktyviųjų tirpiklių fragmentais būdingas didesnis standumas (3,15–15,40 MPa palyginus su 3,63–15,40 MPa) bei aukštesnė stiklėjimo temperatūra negu polimerų su di- arba trihidroksilinių junginių fragmentais (20–45 °C palyginus su 0–18 °C). Kompozicija **30RD1** pasirinkta fotolitografijos ir selektyvios fotolitografijos tyrimams, nes RD1 yra labai reaktyvus junginys ir jam būdingas didelis polimerizacijos greitis [40]. Tinkliniam polimerui **30RD1** būdingas didelis netirpios frakcijos kiekis, tinklo tankis, standumas, stiklėjimo temperatūra, Jungo modulis ir bioskaidumas. Be to, kai kurios iš šių reikšmių yra panašios į epoksidinių polimerų, gautų stereolitografijos būdu, reikšmes.

Komercinė kompozicija PR48 sukietinta po 2 s ir polimerizacijai reikalingas UV/Vis spinduliuotės energijos kiekis yra 6 mJ·cm⁻². Kompozicija **30RD1** sukietinta po 150 s ir polimerizacijai reikalingas UV/Vis spinduliuotės

energijos kiekis yra $270 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Atliekant selektyviosios fotolitografijos eksperimentus ir naudojant kaukę, kompozicijai **30RD1** sukietinti prirėikė daugiau laiko ir didesnio energijos kiekio – 260 s ir $396 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nepaisant to, selektyviai polimerizuotos struktūros buvo suformuotos. Eksperimentas parodė, kad kompozicija **30RD1** gali būti naudojama fotolitografijoje.

Kompozicijai **3BAPO** sukietinti reikia mažiausio UV/Vis spinduliuotės energijos kiekio ($16 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Suformuoti sluoksniai yra tiesūs ir tęstiniai. Kompozicijoms **1–2BAPO** ir **4–5BAPO** sukietinti reikia didesnio UV/Vis spinduliuotės energijos kiekio ($>24 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Kompozicijų **1–5TPO** nepavyko sukietinti per UV/Vis spinduliuotės energijos kiekio ($16\text{--}32 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) intervalą. Tinklinio polimero **3BAPO**, gauto optiniu 3D spausdintuvu *Ember*, 50 ir $400 \mu\text{m}$ storio ir $100\text{--}130 \mu\text{m}$ aukščio polimero sluoksniai, suformuoti naudojant $18 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ spinduliuotės energijos per 11 min , yra nelygūs, neprikibę prie formuojamo paviršiaus. 100 ir $400 \mu\text{m}$ storio ir $250\text{--}280 \mu\text{m}$ aukščio polimero sluoksniai, suformuoti naudojant $24 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ per 15 min ., yra lygūs, tiesūs ir tęstiniai. Eksperimentas parodė, kad kompozicijos **1–5BAPO** gali būti naudojamos dinaminėje projekcinėje litografijoje.

3D heksagoninė struktūra suformuota 3D lazerinės litografijos būdu (2.12 pav.). Gauta apvaliais kraštais struktūra su nelygia viršutine dalimi. Struktūros susitraukimas – 11% . Eksperimentas parodė, kad kompozicija **30RD1** gali būti naudojama optinio 3D spausdinimo 3D lazerinėje technologijoje.



2.12 pav. 3D struktūros, suformuotos iš kompozicijos **3BAPO**, SEM nuotrauka

2.4. Bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir pramonės atliekų kompozitai

Trys skirtingi pramoninių atliekų užpildai (rapsų išspaudos (RC), fosfogipsas (PG), ragų miltai (HM)) pasirinkti norint įvertinti jų struktūros ir kiekio poveikį glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimui ir gautų kompozitų savybėms. Tinkliniai kompozitai **5RC–20HM** gauti sumaišant glicerolio diglicidileterį su 5 masės %, 10 masės %, 15 masės % ir 20 masės % skirtingais užpildais ir kietinant UV/Vis spinduliuote, naudojant $3 \text{ mol.}\%$ triarilsulfonio

heksafluorofosfato. Tokios koncentracijos pasirinktos, norint nepabloginti kietinimo proceso ir gautų kompozitų savybių. Gautos kompozitų **5RC – 20HM** $445 \pm 85 \mu\text{m}$ storio plėvelės.

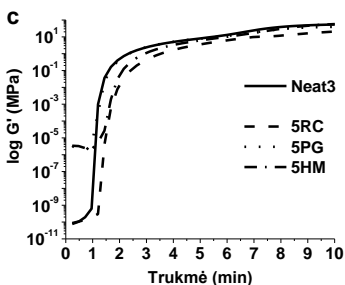
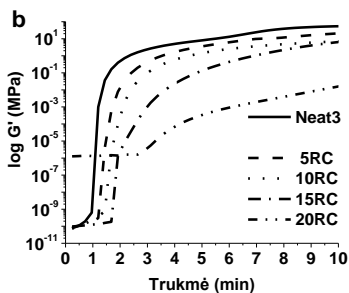
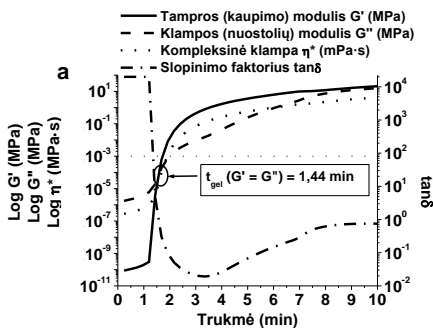
Kompozicijų **Neat3–20HM** realaus laiko fotoreometrijos, netirpios frakcijos kiekio ir tinklo tankio duomenys pateikti 2.6 lent. Reakcija įvyko greičiau ir gautos didesnės G' , G'' , η^* ir tinklo tankio vertės naudojant mažesnę kiekį užpildo, t. y. esant didesniai glicerolio diglicidileterio kiekiui reakcijos mišinyje. Tai rodo, kad užpildo dalelės sulėtina polimero grandinių mobilumą [41]. Polimerinių kompozitų su fosfogipso dalelėmis **5–20PG** netirpios frakcijos vertės yra didesnės negu kitų kompozitų. Naudojant 5 masės % ragų miltų, gaunamas standžiausias polimeras **5HM** (54,80 MPa) esant didžiausiam tinklo tankiui (34336 mol/m^3).

2.6 lentelė. Tinklinio polimero **Neat3** ir kompozitų **5RC–20HM** realaus laiko fotoreometrijos, netirpios frakcijos kiekio ir tinklo tankio duomenys

| Tinklinis kompozitas | G'^a (MPa) | G''^b (MPa) | η^{*c} (MPa·s) | t_{gel}^d (min) | Y^e (%) | N^f (mol/m ³) |
|----------------------|--------------|---------------|---------------------|--------------------------|-----------|-----------------------------|
| Neat3 | 58,30 | 19,10 | 9,77 | 0,92 | 96,9 | 35596 |
| 5RC | 21,10 | 15,08 | 4,20 | 1,44 | 98,5 | 26941 |
| 10RC | 7,18 | 0,59 | 1,15 | 1,92 | 96,9 | 23081 |
| 15RC | 6,65 | 2,43 | 1,13 | 2,40 | 90,2 | 21211 |
| 20RC | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 3,12 | 88,8 | 15685 |
| 5PG | 39,70 | 15,10 | 6,76 | 1,20 | 99,9 | 29420 |
| 10PG | 32,60 | 13,00 | 5,59 | 1,44 | 99,8 | 22837 |
| 15PG | 17,30 | 11,20 | 3,28 | 1,20 | 99,7 | 22512 |
| 20PG | 14,40 | 4,96 | 2,42 | 1,44 | 99,6 | 21293 |
| 5HM | 54,80 | 14,30 | 9,02 | 1,44 | 98,9 | 34336 |
| 10HM | 48,40 | 14,00 | 8,02 | 1,44 | 96,9 | 26209 |
| 15HM | 40,70 | 13,00 | 6,81 | 1,92 | 96,1 | 25234 |
| 20HM | 24,90 | 9,54 | 4,24 | 2,15 | 95,0 | 24096 |

^a – tampros (kaupimo modulis) po 10 min veikimo UV/Vis šviesa; ^b – klampos (nuostolių) modulis; ^c – kompleksinė klampa; ^d – gelio taškas; ^e – netirpios frakcijos kiekis, nustatytas po ekstrahavimo chloroformu 24 val.; ^f – tinklo tankis, apskaičiuotas remiantis gumos elastingumo teorija.

Kompozicijos **5RC** G' , G'' , $\tan\delta$ ($\tan\delta = G''/G'$) ir η^* kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės pateikta 2.13a pav. Po indukcijos periodo (1 min), G' , G'' , $\tan\delta$ ir η^* kreivės kyla sparčiai, o tai rodo polimero grandinės augimą ir tinklo formavimąsi (1–2,5 min). G' modulio kreivė toliau kyla sparčiai ir viršija G'' modulio kreivės aukštį. G' ir G'' modulių kreivės kyla tol, kol įgyja pastovias reikšmes. Tokia pati G' , G'' , $\tan\delta$ ir η^* kreivių tendencija būdinga visiems tinkliniams kompozitams **Neat3–20HM** (2.13b ir c pav.). Kompozicijos be užpildų **Neat3** indukcijos periodas yra trumpesnis ir reakcija vyksta greičiau palyginus su kompozicijomis, kuriose yra užpildų. Užpildai neturi didelės įtakos glicerolio diglicidileterio fotosusiuvimui ir kompozitų reologinėms savybėms.



2.13 pav. Kompozicijos **5RC** G' , G'' , $\tan\delta$ ir η^* kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės (a), kompozicijų su skirtingu rapsų išspaudų (RC) kiekiu (b) ir skirtingais užpildais (c) tampros (kaupimo) modulio (G') kreivių priklausomybė nuo UV/Vis spinduliuotės veikimo trukmės

Kompozitų **5RC–20HM** stiklėjimo temperatūros, nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu, yra nuo 21 °C iki 38 °C, o polimero be užpildų – 36 °C (2.7 lent.). Mažėjant užpildo kiekiui kompozite, stiklėjimo temperatūra didėja dėl didesnio polimero tinklo tankio. Kompozitų su skirtingu rapsų išspaudų kiekiu diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos termogramos pateiktos 2.14a pav. Kompozitų su užpildais stiklėjimo temperatūros, nustatytos dinaminės mechaninės analizės metodu, yra nuo 30 °C iki 44 °C, o polimero be užpildo – 40 °C. Užpildo dalelės sulėtina polimero grandinių mobilumą ir padidina stiklėjimo temperatūrą. Kompozitų su skirtingu rapsų išspaudų kiekiu dinaminės mechaninės analizės termogramos pateiktos 2.14b pav.

Užpildai sumažina polimerų terminį stabilumą. Kompozitų **5RC–20HM** terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams yra (302–331) °C, o polimero be užpildo – 337 °C. Terminis stabilumas didėja, didėjant netirpios frakcijos kiekiui ir stiklėjimo temperatūrai. Kompozitų terminis skilimas vyksta vienu etapu. Kaip pavyzdys pateiktos kompozitų su rapsų išspaudomis termogravimetrinės analizės kreivės (2.14c pav.).

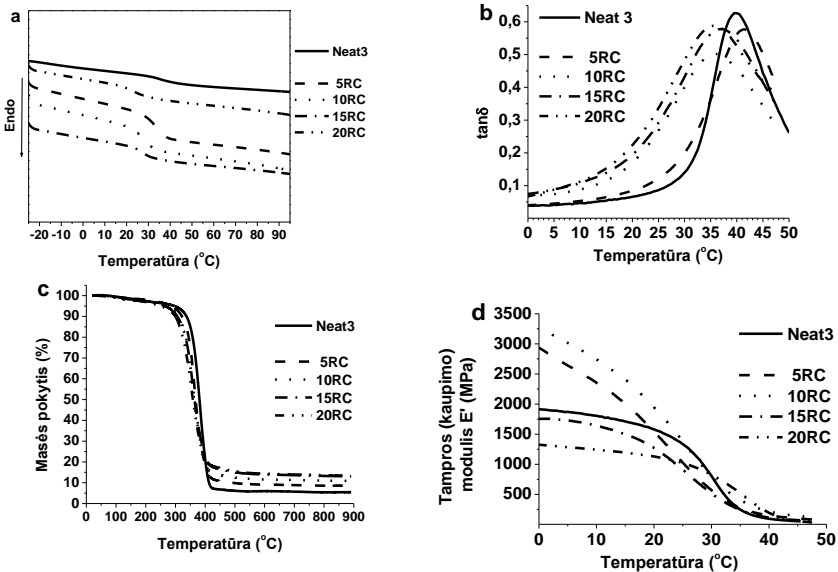
Kompozitų **5RC–20RC** tampros (kaupimo) modulio E' reikšmės, kai būseną stikliška (0 °C) yra (1326–3247) MPa, o polimero be užpildo – 1942 MPa

(2.7 lent.). Esant kambario temperatūrai (20 °C) kompozitų standumas yra (1079–1759) MPa, o elastiškos būsenos (45 °C) – (52–255) MPa. Didžiausias nustatytas standumas, esant 45 °C temperatūrai, yra kompozito **10PG** (255 MPa). Tinklinių kompozitų **5–20RC** standumo pokyčiai didėjant temperatūrai pavaizduoti 2.14d pav.

2.7 lentelė. Tinklinio polimero **Neat3** ir kompozitų **5RC–20HM** terminės ir termomechaninės charakteristikos

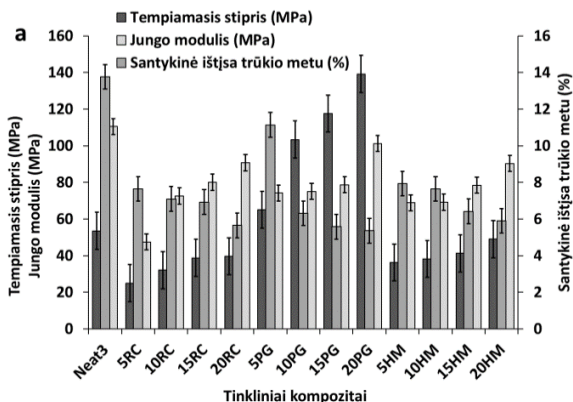
| Tinklinis kompozitas | T _s ^a (°C) | T _s ^b (°C) | T _{des.-10%} ^c (°C) | E ^d (MPa) | E ^e (MPa) | E ^f (MPa) |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Neat3 | 36 | 40 | 337 | 1942 | 1700 | 90 |
| 5RC | 33 | 41 | 322 | 1326 | 1129 | 59 |
| 10RC | 28 | 36 | 310 | 1755 | 1270 | 73 |
| 15RC | 27 | 37 | 306 | 3247 | 1946 | 143 |
| 20RC | 23 | 36 | 300 | 2934 | 1540 | 101 |
| 5PG | 38 | 42 | 331 | 1920 | 1596 | 135 |
| 10PG | 37 | 44 | 324 | 1867 | 1603 | 255 |
| 15PG | 36 | 35 | 322 | 2100 | 1620 | 81 |
| 20PG | 35 | 34 | 315 | 2657 | 1992 | 52 |
| 5HM | 25 | 42 | 317 | 2211 | 1759 | 135 |
| 10HM | 23 | 32 | 309 | 2125 | 1195 | 81 |
| 15HM | 22 | 35 | 305 | 2610 | 1424 | 135 |
| 20HM | 21 | 30 | 302 | 2750 | 1079 | 112 |

^a – stiklėjimo temperatūra, nustatyta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu; ^b – stiklėjimo temperatūra, nustatyta dinaminės mechaninės analizės metodu; ^c – terminės destrukcijos temperatūra esant 10 % masės nuostoliams, nustatyta remiantis termogravimetrinės analizės kreivėmis; ^d – stikliškos būsenos (0 °C) tampros (kaupimo) modulis; ^e – tampros (kaupimo) modulis esant 20 °C temperatūrai; ^f – tampros (kaupimo) modulis, kai būseną elastišką (45 °C).



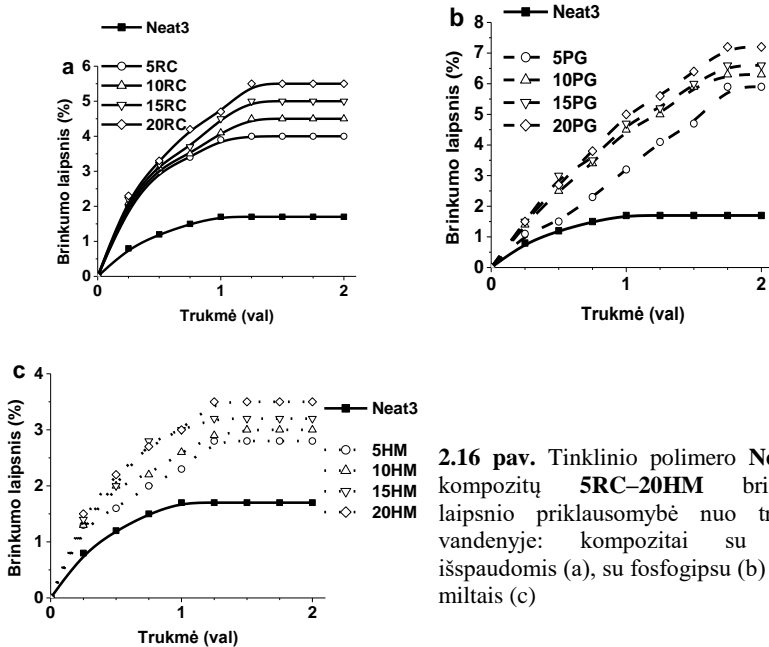
2.14 pav. Tinklinių kompozitų 5–20RC diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės (a), $\tan\delta$ kreivių priklausomybė nuo temperatūros (b), termogravimetrinės analizės kreivės (c) ir tinklinių kompozitų tampros (kaupimo) modulio E' kreivių priklausomybė nuo temperatūros (d)

Užpildai beveik visais atvejais sumažino santykinės ištisos ir Jungo modulio vertes ((4,5–11,1) % ir (48–101) MPa) palyginus su polimeru be užpildo (atitinkamai, 13,8 % ir 111 MPa) (2.15 pav.). Kompozitų santykinės ištisos vertės panašios į polivinilo alkoholio, techninio glicerolio plėvelių su rapsų išspaudomis, fosfogipsu ir ragų miltais santykinės ištisos vertes (3,45–4,62 %) [42], tačiau kompozitų Jungo modulio vertės yra mažesnės negu polivinilo alkoholio ir techninio glicerolio plėvelių ((152–539) MPa) [42]. Kompozitų **5RC–20HM** tempiamasis stipris yra (25,0–139,2) MPa, o polimero **Neat3** – 53,6 MPa. Fosfogipsas padidino tempiamojo stiprio vertes. Kompozitų **5–20PG** tempiamasis stipris yra (74,2–101,2) MPa. Šios vertės yra didesnės negu polivinilo alkoholio ir techninio glicerolio kompozitų su rapsų išspaudomis, fosfogipsu ir ragų miltais (4,95–35,40 MPa) [42] ir didesnės negu stabilaus mažo tankio polietileno (LDPE), naudojamo kaip mulčo plėvelė (15,37 MPa) [43]. Mažėjant užpildo kiekiui kompozite, santykinė ištisa didėja dėl didesnio polimero tinklo tankio. Jungo modulis ir tempiamasis stipris didėja didėjant užpildo kiekiui kompozite. Įvertinus kompozitų mechanines savybes, galima teigti, kad kompozitai gali būti naudojami kaip mulčiavimo dangos.



2.15 pav. Tinklinių kompozitų **Neat3–20HM** mechaninės charakteristikos

Užpildai padidino polimerų brinkumo laipsnį vandenyje (1,1–5,5) % (2.16 pav). Kompozitai su rapsų išspaudomis brinkumo pusiausvyrą vandenyje pasiekė po 1,25 val., o kompozitai su fosfogipsu ir ragų miltais – po 1,75 val. Kompozitų **5RC–20HM** brinkumo laipsnis vandenyje yra (2,8–7,2) %, o polimero be užpildo – 1,7 %. Didžiausias brinkumo laipsnis vandenyje būdingas kompozitui **20PG** (7,2 %). Kompozitų brinkumo laipsnis vandenyje yra mažas, nes hidrofobiniai polimero fragmentai yra linkę atstumti vandens molekules. Didėjant užpildo kiekiui kompozite, brinkumo laipsnis didėja dėl mažesnio polimero tinklo tankio.



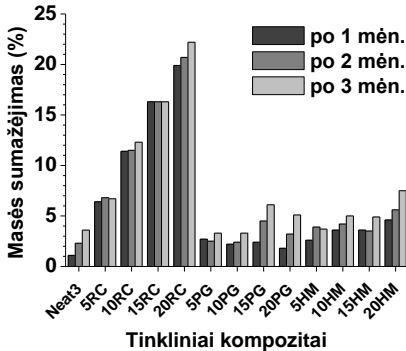
2.16 pav. Tinklinio polimero **Neat3** ir kompozitų **5RC–20HM** brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės vandenyje: kompozitai su rapsų išspaudomis (a), su fosfogipsu (b) ir ragų miltais (c)

Kompozitų vilgymo kampas vandeniu yra (31,31–70,19)°, o polimero be užpildų – 73,51° (2.8 lent.). Kompozitų laisvoji paviršiaus energija, apskaičiuota remiantis būsenos lygtimi (40,15–53,55) mN/m, yra didesnė negu polimero be užpildo (34,36 mN/m). *Owens-Wendt-Rabel-Kaelble* metodas yra skirtas polimerų, dangų ir lakų laisvosios paviršiaus energijos skaičiavimui, tačiau palyginus su būsenos lygties metodu, jis pateikia informaciją apie polinę ir dispersinę dalis [44]. *Wu* metodas yra skirtas mažo paviršiaus įtempimo sistemoms, pavyzdžiui, polimerams, organiniams tirpalams ir organiniams pigmentams [44]. Kompozitų vilgymo kampas dijudmetanu yra (28,21–51,44)° ir yra mažesnis negu polimero be užpildų – 62,66°. Kompozitų laisvoji paviršiaus energija, apskaičiuota remiantis *Owens-Wendt-Rabel-Kaelble* metodu yra (42,72–68,15) mN/m, o apskaičiuota remiantis *Wu* metodu – (48,69–72,13 mN/m) ir yra didesnė negu polimero be užpildo – (36,93 mN/m) ir (43,02 mN/m), atitinkamai. Kompozitų laisvosios paviršiaus energijos vertės, apskaičiuotos remiantis skirtingais metodais, yra panašios. Didėjant užpildo kiekiui kompozite, vilgymo kampas mažėja ir laisvoji paviršiaus energija didėja. Tai atspindi didėjančią kompozitų vilgomumą. Laisvosios paviršiaus energijos skaičiavimui naudoti metodai pagrindė prielaidą, kad užpildų panaudojimas

glicerolio diglicidileterio kompozicijose padidino kompozitų vilgomumą, nes vilgymo kampas sumažėjo, o laisvosios paviršiaus energijos reikšmės padidėjo palyginus su polimeru be užpildo. Laisvosios paviršiaus energijos reikšmės, apskaičiuotos skirtingais metodais, skiriasi dėl vilgymo kampo matavimo paklaidų.

2.8 lentelė. Tinklinio polimero **Neat3** ir kompozitų **5RC–20HM** vilgymo kampas ir laisvoji paviršiaus energija, apskaičiuota skirtingais metodais

| Tinklinis kompozitas | Vilgymo kampas vandeniui (°) | Vilgymo kampas dijudmetanu (°) | Laisvoji paviršiaus energija (mN/m) | | | | | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------|------------------|--------------|--------|------------------|
| | | | Būsenos lygtis | Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metodas | | | Wu metodas | | |
| | | | | Bendra | Bendra | Dispersinė dalis | Polinė dalis | Bendra | Dispersinė dalis |
| Neat3 | 73,51 ± 0,23 | 62,66 ± 0,27 | 34,36 | 36,93 | 27,05 | 9,88 | 43,02 | 29,18 | 13,84 |
| 5RC | 63,09 ± 0,30 | 37,57 ± 0,02 | 43,93 | 51,23 | 40,81 | 10,42 | 57,25 | 41,26 | 15,99 |
| 10RC | 60,29 ± 0,00 | 34,54 ± 0,16 | 44,20 | 53,63 | 42,24 | 11,39 | 59,66 | 42,57 | 17,10 |
| 15RC | 57,67 ± 0,39 | 31,79 ± 0,08 | 46,87 | 55,82 | 43,47 | 12,35 | 61,87 | 43,71 | 18,16 |
| 20RC | 55,34 ± 0,46 | 28,21 ± 0,20 | 48,28 | 57,99 | 44,94 | 13,05 | 64,12 | 45,10 | 19,02 |
| 5PG | 68,82 ± 1,77 | 46,26 ± 0,04 | 40,15 | 45,32 | 36,33 | 8,99 | 51,29 | 37,22 | 14,07 |
| 10PG | 64,24 ± 0,08 | 44,13 ± 0,03 | 42,10 | 48,44 | 37,48 | 10,96 | 54,32 | 38,24 | 16,08 |
| 15PG | 48,13 ± 0,02 | 41,82 ± 0,07 | 47,83 | 58,33 | 38,68 | 19,65 | 63,33 | 39,32 | 24,01 |
| 20PG | 31,31 ± 0,04 | 39,74 ± 0,01 | 53,55 | 68,15 | 39,74 | 28,41 | 72,13 | 40,28 | 31,85 |
| 5HM | 70,19 ± 0,06 | 51,44 ± 0,42 | 38,43 | 42,72 | 33,46 | 9,26 | 48,69 | 34,70 | 13,99 |
| 10HM | 67,11 ± 0,01 | 47,90 ± 0,02 | 40,28 | 45,60 | 35,46 | 10,16 | 51,51 | 36,42 | 15,09 |
| 15HM | 63,03 ± 0,31 | 42,88 ± 0,06 | 42,78 | 49,51 | 38,14 | 11,37 | 55,38 | 38,83 | 16,55 |
| 20HM | 60,17 ± 1,05 | 39,29 ± 0,22 | 44,29 | 51,85 | 39,96 | 11,89 | 57,75 | 40,48 | 17,26 |



2.17 pav. Tinklinio polimero Neat3 ir kompozitų 5RC–20HM masės sumažėjimas po 1–3 mėn. dirvožemyje

Ragų miltuose esanti cisteino aminorūgštis gali formuoti tarpmolekulinius ryšius [47], todėl kompozitų, į kurių sudėtį įeina ragų miltai, bioskaidumas yra mažas.

IŠVADOS

1. Susintetinti nauji bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir epoksidinių reaktyviųjų tirpiklių polimerai bei ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad reaktyviųjų tirpiklių panaudojimas kompozicijose sumažino reakcijos trukmę ir pagerino glicerolio diglicidileterio polimero reologines, termines ir mechanines savybes dėl susidariusio didesnio tinklo tankio. Taip pat reaktyviųjų tirpiklių fragmentai padidino tinklinių polimerų bioskaidumą.
2. Susintetinti nauji bioskaidūs tinkliniai glicerolio diglicidileterio ir di- arba trihidroksilinių junginių polimerai bei ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad di- arba trihidroksilinių junginių panaudojimas kompozicijose sumažino reakcijos trukmę. Mažinant di- arba trihidroksilinių junginių kiekį kompozicijoje, pagerintos terminės ir mechaninės polimerų savybės. Didinant di- arba trihidroksilinių junginių kiekį kompozicijoje, pagerintas polimerų bioskaidumas.
3. Patvirtintas glicerolio diglicidileterio ir 3',4'-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksankarboksilato kompozicijos tinkamumas optiniam 3D spausdinimui. Naudojant 3D lazerinę litografiją, suformuota 3D heksagoninė struktūra.

Pramoninių atliekų (rapsų išspaudų, fosfogipso, ragų miltų) naudojimas glicerolio diglicidileterio kompozicijose daugeliu atveju padidina bioskaidumą, nes polimerų su užpildais masės sumažėjimas po 3 mėn. yra (3,3–22,2 %) palyginus su polimeru be užpildų (3,6 %) (2.17 pav.). Didžiausias nustatytas bioskaidumas yra kompozito **20RC**, nes rapsų išspaudose yra lizino [45], kuris reikalingas mikroorganizmų augimo procesui. Fosfogipsas taip pat padidino bioskaidumą, nes dirvožemio mikroorganizmai gali suskaidyti gipsą į vandenilio sulfido dujas [46].

4. Suformuoti nauji bioskaidūs tinkliniai glicerolio digicidileterio ir pramoninių atliekų (rapsų išspaudų, fosfogipso, ragų miltų) kompozitai ir iširtos jų savybės. Nustatyta, kad užpildai neturi didelės įtakos reakcijos trukmei, tačiau užpildų panaudojimas kompozicijose pagerino kompozitų brinkumą, vilgomumą ir bioskaidumą. Kompozitų mechaninės savybės yra panašios į bioskaidžių plastikinių mulčiavimo plėvelių savybes. Kompozitai gali būti naudojami kaip mulčiavimo dangos.

LITERATŪRA

1. QUALMAN, D. (2017). *Global plastics production, 1917 to 2050* [žiūrėta 2018-05-12]. Prieiga per internetą: <https://www.darrinqualman.com/global-plastics-production/>
2. REDDY, M. M., S. VIVEKANANDHAN, M. MISRA, S. K. BHATIA, A. K. MOHANTY. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*. 2013, 38(10-11), 1653-1689. ISSN: 0079-6700.
3. EUROPEAN BIOPLASTICS, NOVA-INSTITUTE. (2017). *Bioplastics facts and figures*. [žiūrėta 2018-05-17]. Prieiga per internetą: http://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf
4. *EUROPE 2020*. [žiūrėta 2018-05-17]. Prieiga per internetą: <https://www.european-bioplastics.org/policy/europe-2020/>
5. MONTEIRO, M. R., C. L. KUGELMEIER, R. S. PINHEIRO, M. O. BATALHA, A. DA SILVA CESAR. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 88, 109-122. ISSN: 1364-0321.
6. *GLOBAL Plastic Products Manufacturing Market Briefing 2018-2023*. (2018). [žiūrėta 2018-05-12]. Prieiga per internetą: <https://www.businesswire.com/news/home/20180130006255/en/Global-Plastic-Products-Manufacturing-Market-Briefing-2018-2023>
7. HERAEUS NOBLELIGHT AMERICA LLC UV LEARNING CENTER. [žiūrėta 2018-05-12]. Prieiga per internetą: <http://www.fusionuv.com/uvlearningcenter.aspx?id=206>
8. VOX, G., G. SANTAGATA, M. MALINCONICO, B. IMMIRZI, G. SCARASCIA MUGNOZZA, E. SCHETTINI. Biodegradable films and spray coatings as eco-friendly alternative to petro-chemical derived mulching films. *Journal of Agricultural Engineering*. 2013, 44, 221-225. ISSN: 1974-7071.
9. TREINYTE, J., V. GRAZULEVICIENE, R. PALECKIENE, J. OSTRAUSKAITE, L. CESONIENE. Biodegradable Polymer Composites as Coating Materials for Granular Fertilizers. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018, 26(2), 543-554. ISSN: 1566-2543.
10. FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, United States: Cornell University Press, 1953. ISBN-0801401348.

11. MOY, E., NEUMANN, A. W. Solid/liquid interfacial tensions from contact angle data and direct force measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987, 119(1), 296-297. Prieiga per doi: 10.1016/0021-9797(87)90273-6.
12. LI, D., A. W. NEUMANN. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1992, 39, 299-345. Prieiga per doi: 10.1016/0001-8686(92)80064-5.
13. OWENS, D. K., R. C. WENDT. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1969, 13(8), 1741-1747. Prieiga per doi: 10.1002/app.1969.070130815.
14. KAELBLE, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *Journal of Adhesion*. 1970, 2(2), 66-81. Prieiga per doi: 10.1080/0021846708544582.
15. WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science*. 1971, 34(1), 19-30. Prieiga per doi: 10.1002/polc.5070340105.
16. WU, S. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *Journal of Adhesion*. 1973, 5(1), 39-55. Prieiga per doi: 10.1080/00218467308078437.
17. CANDAN, Z., D. J. GARDNER, S. M. SHALER. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of cellulose nanofibril/nanoclay/pMDI nanocomposites. *Composites Part B*. 2016, 90, 126-132. ISSN: 1359-8368.
18. LALEVEE, J., M. A. TEHFE, A. ZEIN-FAKIH, B. BALL, S. TELITEL, F. MORLET-SAVARY, B. GRAFF, J. P. FOUASSIER. N-Vinylcarbazole: An Additive for Free Radical Promoted Cationic Polymerization upon Visible Light. *ACS Macro Letters*. 2012, 1(7), 802-806. ISSN: 2161-1653.
19. *RenShape® SL 5170 (Technical Data Sheet)*. (2002). [žiūrēta 2018-03-29]. Prieiga per internetā: [http://www-eng.lbl.gov/~dw/projects/DW4219_RP_Materials_Testing/Project_final/Material%20data%20sheets/SL%205170%20\(US\)_250_final.pdf](http://www-eng.lbl.gov/~dw/projects/DW4219_RP_Materials_Testing/Project_final/Material%20data%20sheets/SL%205170%20(US)_250_final.pdf)
20. *SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist (Processing guidelines)*. [žiūrēta 2018-03-29]. Prieiga per internetā: http://www.microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf
21. *SOMOS® Products*. [žiūrēta 2018-03-29]. Prieiga per internetā: https://www.dsm.com/products/somos/en_US/products.html
22. *MATERIALS for Stereolithography*. (2016). [žiūrēta 2018-03-29]. Prieiga per internetā: <https://proto3000.com/sla-photopolymer-materials.php>
23. *3D Printing and Additive Manufacturing*. (2018). [žiūrēta 2018-03-29]. Prieiga per internetā: <https://www.paragon-rt.com/Stereolithography-SLA>
24. REMEIKYTE, A., J. OSTRAUSKAITE, V. GRAZULEVICIENE. Synthesis and properties of photocross-linked polymers of epoxidized linseed oil with different reactive diluents. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, 129(3), 1290-1298. ISSN: 0021-8995.
25. KEMEI, S. K., M. S. K. KIRUI, F. G. NDIRITU, P. M. ODHIAMBO, R. G. NGUMBU, D. M. G. LEITE, A. L. J. PEREIRA. Storage moduli, loss moduli and

- damping factor of GaAs and GaMnAs thin films using DMA 2980. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014, 20, 23-27. ISSN: 13698001.
26. POLYMER PROPERTIES DATABASE. (2015). *Rubbery Plateau and Entanglements* [žiūrēta 2018-04-17]. Prieiga per internetą: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/RubberyPlateau.html>
 27. *PR48-Clear Clear Prototyping Material (Technical Data Sheet)*. [žiūrēta 2018-03-28]. Prieiga per internetą: <http://cpspolymers.com/PR48%20TDS.pdf>
 28. BARRIOS-ESTRADA, C., M. D. J. ROSTRO-ALANIS, A. L. PARRA, M. P. BELLEVILLE, J. SANCHEZ-MARCANO, H. M. N. IQBAL, R. PARRA-SALDIVAR. Potentialities of active membranes with immobilized laccase for Bisphenol A degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, 108, 837-844. ISSN: 0141-8130.
 29. TOYAMA, T., Y. SATO, D. INOUE, K. SEI, Y. C. CHANG, S. KIKUCHI, M. IKE. Biodegradation of bisphenol A and bisphenol F in the rhizosphere sediment of *Phragmites australis*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2009, 108(2), 147-150. ISSN: 1389-1723.
 30. DILLMAN, B., J. L. P. JESSOP. Chain transfer agents in cationic photopolymerization of a bis-cycloaliphatic epoxide monomer: Kinetic and physical property effects. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2013, 51(9), 2058-2067. ISSN: 0887-624X.
 31. STAPLES, C. A., P. B. DOME, G. M. KLECKA, S. T. OBLOCK, L. R. HARRIS. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*. 1998, 36(10), 2149-2173. ISSN: 0045-6535.
 32. *DISSOCIATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS AND BASES*. [žiūrēta 2018-04-23]. Prieiga per internetą: <https://www.zirchrom.com/organic.htm>
 33. ARNEBOLD, A., K. THIEL, E. KENTZINGER, A. HARTWIG. Morphological adjustment determines the properties of cationically polymerized epoxy resins. *RSC Advances*. 2015, 5(53), 42482-42491. ISSN: 2046-2069.
 34. ARNEBOLD, A., S. WELLMANN, A. HARTWIG. Covalent integration of differently structured polyester polyols improves the toughness and strength of cationically polymerized, amorphous epoxy networks. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 133(38), 1-11. ISSN: 0021-8995.
 35. LIM, H., S. HOAG. Plasticizer Effects on Physical–Mechanical Properties of Solvent Cast Soluplus® Films. *AAPS PharmSciTech*. 2013, 14(3), 903-910. E-ISSN: 1530-9932.
 36. EPPINK, M. H. M., E. CAMMAART, D. VAN WASSENAAR, W. J. MIDDELHOVEN, W. J. H. VAN BERKEL. Purification and properties of hydroquinone hydroxylase, a FAD-dependent monooxygenase involved in the catabolism of 4-hydroxybenzoate in *Candida parapsilosis* CBS604. *European Journal of Biochemistry*. 2000, 267(23), 6832-6840. ISSN: 0014-2956.
 37. KAMADA, F., S. ABE, N. HIRATSUKA, H. WARIISHI, H. TANAKA. Mineralization of aromatic compounds by brown-rot basidiomycetes - mechanisms

- involved in initial attack on the aromatic ring. *Microbiology*. 2002, 148 (6), 1939-1947. ISSN: 0026-2617.
38. LEITAO, A. L., M. P. DUARTE, J. S. OLIVEIRA. Degradation of phenol by a halotolerant strain of *Penicillium chrysogenum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007, 59(3), 220-225. ISSN: 0964-8305.
 39. NAKAMURA, T., H. ICHINOSE, H. WARIISHI. Flavin-containing monooxygenases from *Phanerochaete chrysosporium* responsible for fungal metabolism of phenolic compounds. *Biodegradation*. 2012, 23(3), 343-350. ISSN: 0923-9820.
 40. LALEVEE, J., A. DIRANI, M. EL-ROZ, X. ALLONAS, J. P. FOUASSIER. Germanes as efficient coinitiators in radical and cationic photopolymerizations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008, 46(9), 3042-3047. ISSN: 0887-624X.
 41. CHEVIGNY, C., N. JOUAULT, F. DALMAS, F. BOUE, J. JESTIN. Tuning the mechanical properties in model nanocomposites: Influence of the polymer-filler interfacial interactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2011, 49, 781-791. ISSN:1099-0488.
 42. TREINYTE, J., V. GRAZULEVICIENE, J. OSTRAUSKAITE. Biodegradable polymer composites with nitrogen- and phosphorus-containing waste materials as the fillers. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2014, 21(3), 515-528. ISSN: 1898-6196.
 43. AZLIN-HASIM, S., M. C. CRUZ-ROMERO, E. CUMMINS, J. P. KERRY, M. A. MORRIS. The potential use of a layer-by-layer strategy to develop LDPE antimicrobial films coated with silver nanoparticles for packaging applications. *Journal of Colloid And Interface Science*. 2016, 461, 239-248. ISSN: 0021-9797.
 44. *CALCULATION OF SURFACE FREE ENERGY (SFE) FROM CONTACT ANGLE RESULTS*. [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per internetą: <http://www.surface-tension.org/article/65.html>
 45. WIAZ, M., W. MROCZYK, D. JOZEFIAK, A. RUTKOWSKI. Composition of rapeseed cakes and meals manufactured under different technological conditions. *Journal of Animal and Feed Sciences*. 2005, 14(1), 507-510.
 46. WOLICKA, D. Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry. *Bioresource Technology*. 2008, 99(13), 5666-5672. ISSN: 0960-8524.
 47. KORNILLOWICZ-KOWALSKA, T., J. BOHACZ. Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects. *Waste Management*. 2011, 31(8), 1689-1701. ISSN: 0956-053X.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai, susiję su disertacijos tema, paskelbti *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą

1. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta; Svedienė, Jurgita; Bridžiuvienė, Danguolė. Photocross-linking of glycerol diglycidyl ether with reactive diluents // *Polymer bulletin*. Berlin : Springer. ISSN 0170-0839. 2015, vol. 72, iss. 12, p. 3191-3208.
2. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta; Bridžiuvienė, Danguolė; Rainosalas, Egidija. Biodegradable glycerol-based polymeric composites filled with industrial waste materials // *Journal of Composite Materials*. London : SAGE. ISSN 0021-9983. 2017, vol. 51, iss. 29, p. 4029-4039.
3. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta; Bridžiuvienė, Danguolė; Budreckienė, Rūta; Rainosalas, Egidija. Biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and structurally different alcohols // *Reactive and Functional Polymers*. Amsterdam : Elsevier. ISSN 1381-5148. 2018, vol. 122, p. 42-50.
4. Skliutas, Edvinas; **Kašėtaitė, Sigita**; Jonušauskas, Linas; Ostrauskaitė, Jolita; Malinauskas, Mangirdas. Photosensitive naturally derived resins toward optical 3-D printing // *Optical Engineering*. Bellingham : SPIE. ISSN 0091-3286. 2018, vol. 57, iss. 4, p. 1-9.

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbtos tezės

1. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičius, Juozas Vidas. Photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether // *Baltic polymer symposium 2014 : Laulasmaa, Estonia, September 24-26, 2014 : program and abstracts / Tallinn University of Technology*. Tallinn: Tallinn University of Technology. 2014, p. 98.
2. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta. Glycerol-based polymeric composites reinforced with production wastes // *Chemistry and chemical technology 2015 : programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology*. [S.l. : s.n.], 2015. ISBN 9786094594618. p. 299-300.
3. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta. Glycerol-based polymeric composites filled with industrial waste materials // *Baltic polymer symposium 2015: Sigulda, Latvia, September 16-18 : programme and proceedings / Riga Technical University. Institute of Polymer Materials*. Riga : [s.n.], 2015. ISBN9789934542121. p. 146.

4. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta. Photorheometrical study of compositions based on glycerol diglycidyl ether and di- or trihydroxylic alcohols // Chemistry and chemical technology : international conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. 2016, p. 181.
5. Skliutas, Edvinas; **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Malinauskas, Mangirdas. 3D optical printing and custom made resins // Open readings 2016 : 59th scientific conference for students of physics and natural sciences : programme and abstracts. Vilnius : Vilniaus universiteto leidykla. ISSN 2029-4425. 2016, p. 197.
6. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta. Photorheometrical study of compositions based on glycerol diglycidyl ether and industrial waste materials // BiPoCo 2016 : 3rd international conference "Bio-based polymers and composites, August 28 - September 1, 2016, Szeged, Hungary : abstract book. [Budapest] : [BiPoCo]. 2016, p. 332-333.
7. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta. Photocurable glycerol-based polymers with structurally different alcohols // Baltic polymer symposium 2016 : Klaipeda, September 21-24, 2016 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipeda University. Kaunas : Kaunas University of Technology, 2016. ISBN 9786090212356, p. 71.
8. Skliutas, Edvinas; **Kašėtaitė, Sigita**; Grigalevičiūtė, Giedrė; Jonušauskas, Linas; Rekštytė, Sima; Ostrauskaitė, Jolita; Malinauskas, Mangirdas. Bioresists from renewable resources as sustainable photoresins for 3D laser microlithography: material synthesis, cross-linking rate and characterization of the structures // Proceedings of SPIE : Advanced fabrication technologies for micro/nano optics and photonics X, Jan 28 - Feb 2, 2017, San Francisco, California, United States / Editors: Georg von Freymann, Winston V. Schoenfeld, Raymond C. Rumpf. Bellingham, WA : SPIE. ISSN 0277-786X. 2017, vol. 10115, article 1011514, p. 1-11. DOI: 10.1117/12.2249600.
9. Malachovskienė, Eglė; Bridžiuvienė, Danguolė; **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita. Degradative impact of fungi on newly synthesized copolymers of glycerol diglycidyl ether and different diols // COINS : international conference of Life sciences : abstract book. [S.l.] : s.n. 2017, p. 82-84.
10. Skliutas, Edvinas; **Kašėtaitė, Sigita**; Jonušauskas, Linas; Rekštytė, Sima; Ostrauskaitė, Jolita; Malinauskas, Mangirdas. Bioresists from renewable resources as sustainable photoresins for 3d laser microlithography: material

- synthesis, cross-linking rate and characterization of the structures // Open readings 2017 : 60 scientific conference for students of physics and natural sciences, March 14-17, 2017 Vilnius, Lithuania : programme and abstracts. Vilnius : Vilnius University. ISSN 2029-4425. 2017, p. 228.
11. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta. DMTA analysis of glycerol diglycidyl ether based photocross-linked polymers // Proceedings of the 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering, MCM'17, Rome, Italy, June 8–10, 2017. Ottawa : International ASET Inc. ISSN 2369-8136. 2017, article ICCPE106, p. 1-5. DOI: 10.11159/iccpe17.106.
 12. Skliutas, Edvinas; **Kašėtaitė, Sigita**; Jonušauskas, Linas; Ostrauskaitė, Jolita; Malinauskas, Mangirdas. Link 3D gamtinės kilmės dervų fotostruktūrinimo dinaminės projekcinės litografijos būdu = Towards 3D photostructuring of naturally derived resins employing dynamic projection lithography // 42-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2017 m. spalio 4-6 d., Vilnius : programa ir pranešimų tezės. Vilnius : Vilniaus universitetas, 2017. ISBN 9786094598807. p. 260. DOI: 0.15388/proceedings/LNFK.42.

Kitos publikacijos ir konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbtos tezės

1. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičienė, Violeta; Švedienė, Jurgita; Bridžiuvienė, Danguolė. Camelina oil- and linseed oil-based polymers with bisphosphonate crosslinks // Journal of applied polymer science. Malden : Wiley-Blackwell. ISSN 0021-8995. 2014, vol. 131, iss. 17, p.1-8.
2. **Kašėtaitė, Sigita**; De la Flor, Silvia; Serra, Angels; Ostrauskaitė, Jolita. Effect of selected thiols on cross-linking of acrylated epoxidized soybean oil and properties of resulting polymers // Polymers. Basel : MDPI AG. ISSN 2073-4360. 2018, Vol. 10, iss. 4, p. 1-13.
3. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Pečiulytė, Laura; Juknienė, Indrė; Grigonis, Aidis; Matusevičius, Algimantas Petras. Polymeric composites for reconstruction of hooves // Baltic polymer symposium 2016 : Klaipėda, September 21-24, 2016 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipėda University. Kaunas : Kaunas University of Technology, 2016. ISBN 9786090212356. p. 72.
4. Miežinytė, Greta; **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita. Photorheometrical study of cross-linking kinetics of acrylated soybean oil and aromatic dithiols // Chemistry and chemical technology 2017 : proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 62.

5. Miežinytė, Greta; **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita. Photocross-linked polymers of acrylated soybean oil and aromatic dithiols as promising materials for optical 3D printing // *Frontiers in Polymer Science* in association with the journal *Polymer*: 17-19 May, 2017, Seville, Spain / organised by Elsevier. [S.l.] : [s.n.]. 2017, P3.043, p. 1.
6. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Serra, A.; De la Flor, S. Bio-based polymers from acrylated epoxidized soybean oil and structurally different thiols // *Baltic polymer symposium 2017*: Tallinn, Estonia, 20-22 September, 2017 / Co-organized by Tallinn University of Technology and COST action CA15107. Tallinn : TTU. 2017, p. 90.
7. Valaitytė, Deimantė; **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita. Photorheometrical study of cross-linking kinetics of acrylated soybean oil and squalene hexathiol // *Open readings 2018*: 61st international conference for students of physics and natural sciences, March 20-23, 2018, Vilnius, Lithuania : programme and abstracts. [S.l.] : [s.n.]. 2018, p. 274.
8. **Kašėtaitė, Sigita**; Ostrauskaitė, Jolita; Serra, Angels; De la Flor, Silvia. Cross-linked polymers of acrylated epoxidized soybean oil and different thiols // *Chemical sciences journal*: 8th European chemistry congress, June 21-23, 2018, Paris, France. London : OMICS International. ISSN 2150-3494. 2018, 9, p. 67.

INFORMACIJA APIE AUTORE

Sigita Kašėtaite gimė 1989 m. lapkričio 4 d.

Kontaktai: sigita.kasetaitė@ktu.lt, kasetaitė.sigita@gmail.com

Išsilavinimas:

- 1996–2004 8 klasių išsilavinimas Pravieniškių Stasio Tijūnaičio pagrindinėje mokykloje
- 2004–2008 Vidurinis išsilavinimas Kauno „Saulės“ gimnazijoje
- 2008–2012 Taikomosios chemijos bakalauro studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
- 2012–2014 Chemijos inžinerijos magistro studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
- 2014–2018 Chemijos inžinerijos doktorantūros studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete

Darbo patirtis:

- 2012-04-02–2014-12-31 Projekto „Nauji polimerai ir jų kompozitai iš vietinių atsinaujinančių žaliavų (Biokompozitai)“ jaunesnioji laborantė
- 2015-05-14–2015-12-11 UAB „Valentis“ kokybės kontrolės skyriaus chemikė–analitikė
- 2015-04-07–2018-04-02 Projekto „Bioskaidūs polimeriniai kompozitai iš organinių gamybos atliekų (Polikomp)“ jaunesnioji mokslo darbuotoja
- 2016-03-07–2016-12-31 Projekto „Polimerinių kompozitų nagų ir kanopų rekonstrukcijai kūrimas (Polimernagas)“ jaunesnioji mokslo darbuotoja
- nuo 2017-06-01 Projekto „Optinis bioplastikų 3D mikro- ir nanoformavimas (Optibioform)“ jaunesnioji mokslo darbuotoja

SUMMARY

Relevance of the work. The estimated world production of plastics for 2017 was 400 million tons and is expected to increase to 1800 million tons by the year 2050 [1]. Petroleum resources are extensively used for the production of these plastics [2], which are typically stable in the environment for a long time and in many application fields this could be a disadvantage. This could be avoided by using bioplastics. Bioplastics are either biobased, biodegradable, or feature both properties [3], therefore they are more environmentally friendly compared to petroleum-based plastics. The world production of bioplastics for 2017 was 2.05 million tons and is expected to increase 20 % by the year 2022 [3]. The European Commission initiated the “*Europe 2020*” strategy which determines the exploitation of materials from renewable resources as the main direction towards innovative and sustainable development of the economy [4]. Such materials have features including less dependency on limited and increasingly expensive fossil resources, low toxicity and high biodegradability, potentially better recovery and recycling options. Glycerol, as a by-product of biodiesel production [5], or glycerol derivatives can be used as starting materials for the preparation of biodegradable plastics.

The usage of three-dimensional (3D) printing technology in the production of plastics attracts attention due to flexibility of the process and fast production compared to the traditional manufacturing methods, which reduces time-to-market [6]. The production time is reduced by applying ultraviolet/visible (UV/Vis) light irradiation technology, which increases production speed involving less direct labor and higher production capacity [7]. This leads to increased productivity and better exploitation of equipment [7].

The use of petroleum-based plastic mulching films in agriculture produces a huge amount of wastes to be disposed of at the end of their lifetime [8]. Biodegradable plastic mulching films could solve this environmental pollution problem. The incorporation of nitrogen and phosphorus containing waste materials, e.g. rapeseed cake (RC), phosphogypsum (PG), and horn meal (HM) into biodegradable plastic mulching films can increase their biodegradability and act as mulch or slow-release fertilizers for plants [9].

The aim of this work was the synthesis of novel biodegradable glycerol diglycidyl ether-based photocross-linked polymers, formation of polymeric biocomposites, characterization, and exploring of their potential applications in optical 3D printing and mulching coatings.

The tasks proposed for the achievement of the aim were as follows:

1. Synthesis of novel biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and epoxy reactive diluents and investigation of their properties.
2. Synthesis and properties investigation of novel biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and di- or trihydroxyl compounds.
3. Evaluation of compositions based on glycerol diglycidyl ether on applicability in optical 3D printing.
4. Formation and properties investigation of novel biodegradable photocross-linked polymer composites of glycerol diglycidyl ether and biobased industrial waste materials (rapeseed cake, phosphogypsum, and horn meal), as well as the evaluation of their potential application for mulching coatings.

Scientific novelty of the work

1. Novel biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and epoxy reactive diluents were synthesized. The composition of glycerol diglycidyl ether and 3',4'-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate was found to be suitable for optical 3D printing.
2. Novel biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and di- or trihydroxyl compounds were synthesized. The addition of di- or trihydroxyl compounds into the compositions accelerated photocross-linking of glycerol diglycidyl ether.
3. Novel biodegradable composites of glycerol diglycidyl ether-based photocross-linked polymer and biobased industrial waste materials (rapeseed cake, phosphogypsum, and horn meal) were produced. The composites are suitable as biodegradable mulching coatings.

Practical value of the work. Novel photocurable system based on glycerol diglycidyl ether and 3',4'-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate was selected and tested by dynamic projection lithography (DPL) and direct femtosecond 3D laser lithography (3DLL) by using 3D optical printer *Ember* and *Laser Nanofactory* setup. The selected photoresin was found to be suitable for producing 3D microstructures by DPL and 3DLL.

The main statements of the dissertation

1. Novel photocurable systems based on glycerol diglycidyl ether and epoxy reactive diluents are applicable as renewable biodegradable photoresins for rapid optical 3D printing on demand.

2. The addition of di- or trihydroxyl compounds accelerates the photocross-linking of glycerol diglycidyl ether and improves biodegradability of the resulting polymers.
3. Novel biocomposites of glycerol diglycidyl ether-based photocross-linked polymer and biobased industrial waste materials (rapeseed cake, phosphogypsum, and horn meal) are applicable as biodegradable mulching coatings.

Approval and publication of research results. The results on the topic of this dissertation have been published in 4 scientific articles in the journals indexed in *Clarivate Analytics Web of Science* database and 12 papers presented in the proceedings of international scientific conferences.

Structure and content of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, literature review, experimental part, results and discussion, conclusions, a list of references, and a list of publications. The dissertation consists of 118 pages, 26 tables and 50 figures, 14 mathematical expressions and equations. The list of references consists of 289 bibliographic sources.

Contribution of the author. The author has designed, synthesized, and characterized 3 different series of glycerol diglycidyl ether-based photocross-linked polymers and polymeric composites. The author has also performed the real time photorheometry curing tests, mechanical testing, dynamic-mechanical thermal analysis, swelling experiments, measurements of contact angle, determined the yield of insoluble fraction, calculated the cross-linking density and surface free energy. Infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis were performed by the corresponding technicians of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology. Dynamic mechanical analysis was performed with the assistance of Dr. Egidija Rainosalo (Technology Center Ketek Ltd. and Centria University of Applied Sciences, Finland). Biodegradability experiments were performed by Dr. Danguolė Bridžiuvienė (Biodeterioration Research Laboratory, Nature Research Center, Lithuania). The author has analyzed and described all the data of the investigations mentioned above. Photolithography and dynamic projection lithography were performed and the data were analyzed by Edvinas Skliutas with the assistance of Dr. Mangirdas Malinauskas (Laser Research Center, Vilnius University, Lithuania). 3D laser lithography was performed and the data were analyzed by Linas Jonušauskas (Femtika, UAB, Lithuania).

CONCLUSIONS

1. Novel biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and epoxy reactive diluents were synthesized and their properties were studied. The addition of reactive diluents into the compositions reduced reaction duration and improved the rheological, thermal, and mechanical properties of the resulting polymers due to the increased cross-linking density. Biodegradability of photocross-linked polymers was increased by the introduction of reactive diluents fragments.
2. Novel biodegradable photocross-linked polymers of glycerol diglycidyl ether and di- or trihydroxyl compounds were synthesized and their properties were studied. The addition of di- or trihydroxyl compounds into the compositions reduced reaction duration. The thermal and mechanical properties of the resulting polymers were improved by decreasing the amount of di- or trihydroxyl compound. By increasing the amount of di- or trihydroxyl compound in the compositions the biodegradability of resulting polymers was increased.
3. The suitability of the composition of glycerol diglycidyl ether and 3',4'-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate for the formation of 3D structures by optical 3D printing was confirmed. 3D hexagonal structure was formed by 3D laser lithography.
4. Novel biodegradable composites of glycerol diglycidyl ether-based photocross-linked polymer and biobased industrial waste materials (rapeseed cake, phosphogypsum, horn meal) were produced and their properties were studied. The incorporation of various industrial waste fillers did not have any significant effect on the reaction duration. The swelling capacity, wettability, and biodegradability were improved by incorporating the selected industrial waste fillers. The mechanical properties of biocomposites were similar to biodegradable plastic mulching films. The obtained biocomposites could be used as mulching coatings.

PADEKA

Nuoširdžiai dėkoju mokslinio darbo vadovei prof. dr. Jolitai Ostrauskaitei už pagalbą, patarimus ir skatinimą visų studijų metu.

Esu dėkinga prof. habil. dr. Juozui Vidui Gražulevičiui už suteiktą galimybę dirbti jo mokslo grupėje.

Dėkoju dr. Egidijai Rainosalo (Ketek technologijų centras, Centria taikomųjų mokslų universitetas, Suomija) už pagalbą, atliekant dinaminės mechaninės analizės eksperimentus, dr. Danguolei Bridžiuienei (Gamtos tyrimų centras, Lietuva) už atliktus bioskaidumo eksperimentus, Edvinui Skliutui ir dr. Mangirdui Malinauskui (Lazerių tyrimų centras, Vilniaus universitetas, Lietuva) už atliktus fotolitografijos ir dinaminės projekcinės litografijos eksperimentus, Linui Jonušauskui (Femtika, Lietuva) už atliktus 3D lazerinės litografijos tyrimus.

Taip pat dėkoju šeimai už jų paramą ir palaikymą visų studijų metu.

UDK 547.426.1(043.3)

SL344. 2018-10-26, 3 leidyb. apsk. l. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas