



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Vanilino akrilatų fotopolimerizacijos ir gautų polimerų savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Auksė Navaruckienė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Jolita Ostrauskaitė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Vanilino akrilatų fotopolimerizacijos ir gautų polimerų savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Auksė Navaruckienė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Jolita Ostrauskaitė**

Vadovė

**M. d. dr. Sigita Kašėtaitė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Auksė Navaruckienė

## **Vanilino akrilatų fotopolimerizacijos ir gautų polimerų savybių tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Auksės Navaruckienės, baigiamasis projektas tema „Vanilino akrilatų fotopolimerizacijos ir gautų polimerų savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedros  
vedėja prof. dr. J. Bendoraitienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03 2019 m. 04 mėn. 24 d. 2019 m. kovo mėn. 19 d.

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Vanilino akrilatų fotopolimerizacijos ir gautų polimerų savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas – susintetinti tinklinius vanilino akrilatų polimerus radikalinės ir tiol-eno fotopolimerizacijos metodais ir ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. ištirti vanilino dimetakrilato arba vanilino diakrilato fotosusiuavimo reakcijos kinetiką, naudojant radikalinės ir tiol-eno fotopolimerizacijos metodus;
2. charakterizuoti gautus tinklinius polimerus;
3. ištirti gautų polimerų termines ir mechanines savybes;
4. pagal eksperimentinių tyrimų duomenis pateikti rekomendacijas vanilino akrilatų tinklinių polimerų plėvelių gamybos fotopolimerizacijos būdu technologinei linijai.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė Prof. dr. Jolita Ostrauskaitė 2019-02-04  
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Auksė Navaruckienė 2019-02-04  
(studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Navaruckienė, Auksė. Vanilino akrilatų fotopolimerizacijos ir gautų polimerų savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė prof. dr. Jolita Ostrauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Chemijos inžinerija (05T), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: vanilino akrilatai, fotopolimerizacija, fotoreometrija.

Kaunas, 2019. 58 p.

### **Santrauka**

Vanilino akrilatų tinklinių polimerų sintezė atlikta radikalinės ir tiol-eno fotopolimerizacijos būdu, fotoiniciatoriumi naudojant etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatą. Fotosusiuavimo reakcijos kinetika ištirta realaus laiko fotoreometrijos metodu. Nustatyta, kad tiolio ir tirpiklio naudojimas didina fotopolimerizacijos trukmę ir blogina gautų polimerų termines ir mechanines savybes. Vanilino akrilatų fotosusiuavimas vyksta greičiausiai ir gaunami geriausių savybių polimerai radikalinės fotopolimerizacijos metodu, nenaudojant tirpiklio reakcijos mišinyje. Polimerų sintezei naudojant vanilino diakrilatą be tirpiklio, gaunamas didesnis polimero tinklo tankis, netirpios frakcijos kiekis ir geresnės mechaninės bei terminės savybės, nei naudojant vanilino dimetakrilatą. Pagal eksperimentų duomenis pateiktos rekomendacijos vanilino akrilatų tinklinių polimerų plėvelių gamybos fotopolimerizacijos būdu technologinei linijai, aprašyta joje dirbančių darbuotojų sauga ir sveikata.

Navaruckienė, Auksė. Investigation of the Photopolymerization of Vanillin Acrylates and the Properties of the Obtained Polymers. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Jolita Ostrauskaitė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemical Engineering (05T), Engineering Sciences.

Keywords: vanillin acrylates; photocross-linking; real-time photorheometry.

Kaunas, 2019. 58.

### **Summary**

Cross-linked polymers of vanillin acrylates were synthesized by radical and thiol-ene photopolymerisation using ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinate as photoinitiator. Photocross-linking kinetics was investigated by the real-time photorheometry. The reaction rate was the highest and the most rigid polymers were obtained from vanillin acrylate-based resins without any solvent and thiol. The vanillin diacrylate-based polymers without solvent possessed the higher values of cross-linking density, yield of insoluble fraction, better thermal stability and mechanical properties in comparison to the vanillin dimethacrylate-based polymers. According to the experimental data, recommendations for the technology line of production of vanillin acrylate photocross-linked polymer films, as well as description of safety and health of the employees are presented.

## Turinys

<b>Santrumpų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>10</b>
1.1. Gamtinės kilmės tinkliniai polimerai, gaunami fotopolimerizacijos būdu .....	10
1.2. Vanilino darinių panaudojimas polimerų sintezėje .....	13
1.3. Radikaliniai fotoiniciatoriai .....	15
1.4. Tiol-eno fotopolimerizacijos metodas .....	17
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	20
<b>2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....</b>	<b>21</b>
2.1. Medžiagos ir metodai .....	21
2.1.1. Reakcijos mišinių sudėtis ir fotopolimerizacija .....	22
2.1.2. Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija.....	22
2.1.3. Netirpios frakcijos kiekio nustatymas .....	23
2.1.4. Brinkumo laipsnio nustatymas .....	23
2.1.5. Fotopolimerizacijos kinetika .....	24
2.1.6. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija .....	24
2.1.7. Termogravimetrinė analizė.....	24
2.1.8. Mechaninių savybių tyrimai .....	24
2.1.9. Paklaidų nustatymas .....	25
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	26
2.2.1. Fotopolimerizacijos kinetika .....	26
2.2.2. Polimerų struktūra .....	35
2.2.3. Terminės polimerų savybės .....	40
2.2.4. Mechaninės polimerų savybės.....	44
2.2.5. Tyrimo rezultatų apibendrinimas .....	47
<b>3. Rekomendacijos .....</b>	<b>48</b>
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>50</b>
4.1. Profesinės rizikos veiksniai .....	50
4.2. Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės .....	50
4.3. Priešgaisrinės saugos priemonės .....	50
4.4. Pirmosios pagalbos priemonės .....	51
4.5. Pavojaus ir atsargumo fazės, įspėjamieji ženklai .....	51
<b>Išvados .....</b>	<b>53</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>54</b>

## Santrumpų sąrašas

13BDT – 1,3-benzenditiolis;

3D spausdinimas – trimatis spausdinimas;

DCM – dichlormetanas;

DSC – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

FT-IR – Furje transformacijos infraraudonoji spektroskopija;

$G'$  – tampros (kaupino) modulis;

$G''$  – klampos (nuostolių) modulis;

$T_g$  – stiklėjimo temperatūra;

$\tan\delta$  – slopinimo faktorius;

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

TGA – termogravimetrinė analizė;

UV – ultravioletinė spinduliuotė;

VD – vanilino diakrilatas;

VDM – vanilino dimetakrilatas;

Vis – regimoji šviesos spektro dalis.



## Įvadas

Pastaruoju metu polimerinės medžiagos yra vienos plačiausiai naudojamų tiek buityje, tiek ir pramonėje. Polimerai plačiai naudojami polimerinėms dangoms, pakavimo plėvelėms, vienkartiniams indams ir buteliams gaminti. Dėl didelio polimerų poreikio susiduriama su taršos problema. Didžioji dalis polimerų yra gaminama iš naftos produktų ir jiems gamtoje suirti prireikia daugybės metų. Šią problemą būtų galima išspręsti sukūrus naujus, bioskaidžius, gamtinės kilmės polimerus.

Limonenas, kardanolas, sojų aliejus, vanilinas ar modifikuoti jų dariniai jau yra pritaikyti polimerų gamyboje. Iš šių medžiagų pagaminti polimerai yra bioskaidūs ir manoma, jog galėtų pakeisti polimerus, gaminamus iš naftos produktų. Gamtinių monomerų pritaikymas fotopolimerizacijos reakcijose padėtų sukurti polimerines medžiagas, kurių gamyba užtruktų tik kelias sekundes. Sukūrus gamtinės kilmės polimerus, kurių savybės atitiktų sintetinių naftos polimerų savybes, būtų galima išspręsti aplinkos taršos plastikų atliekomis problema.

**Darbo tikslas** – susintetinti tinklinius vanilino akrilatų polimerus radikalinės ir tiol-eno fotopolimerizacijos metodais ir ištirti jų savybes.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti uždaviniai:

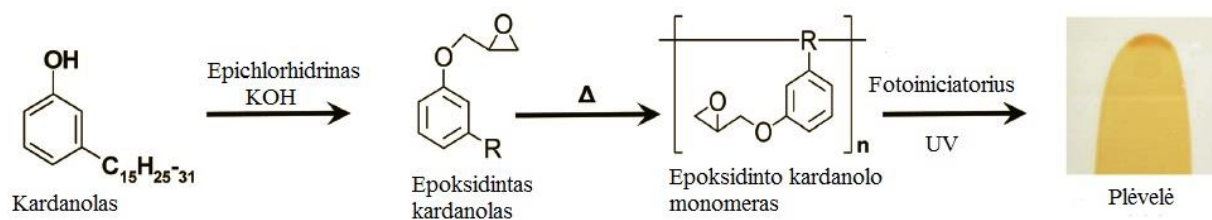
1. ištirti vanilino dimetakrilato arba vanilino diakrilato fotosusiuavimo reakcijos kinetiką, naudojant radikalinės ir tiol-eno fotopolimerizacijos metodus;
2. charakterizuoti gautus tinklinius polimerus;
3. ištirti gautų polimerų termines ir mechanines savybes;
4. pagal eksperimentinių tyrimų duomenis pateikti rekomendacijas vanilino akrilatų tinklinių polimerų plėvelių gamybos fotopolimerizacijos būdu technologinei linijai.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Gamtinės kilmės tinkliniai polimerai, gaunami fotopolimerizacijos būdu

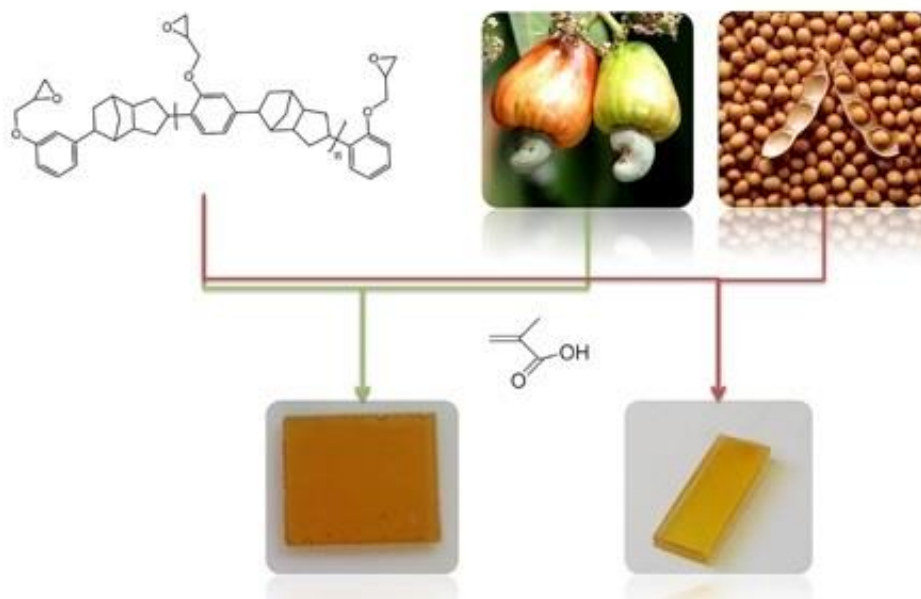
Fotopolimerizacija yra vienas iš būdų, skirtų skystą monomerų mišinį paversti kietu tinkliniu polimeru, jį veikiant šviesos šaltiniu (UV/Vis lempa, lazerio šviesa). Šio metodo pranašumas lyginant su kitais metodais yra didelis reakcijos greitis ir galimybė valdyti reakciją, apšviečiant ne visą bandinį, o tik reikiamas jo dalis [1]. Sparčiai augant polimerinių medžiagų poreikiui ir siekiant sumažinti aplinkai kenksmingų neatsinaujinančių medžiagų naudojimą [2], bandoma pakeisti sintetinius polimerus gamtinės kilmės polimerais. Gamtinės medžiagos pradedamos naudoti kaip monomerai polimerų sintezėje. Pastaruoju metu tinklinių polimerų sintezėje fotopolimerizacijos būdu bandomi gamtinės kilmės monomerai: metakrilatai, randami anakardžių riešutų kevalų skystyje [3], akrilintas sojų aliejus [4], pieno rūgštis [5], citrusinių vaisių aliejus [6].

Kardanolas, gaunamas iš anakardžių riešutų kevalų skysčio, panaudotas fotopolimerizacijos reakcijose, kurių metu gauti tinkliniai polimerai (1.1.1 pav.). Fotopolimerizacija vykdyta naudojant Handy UV 800 sistemą su aukšto slėgio gyvsidabrio lempa ( $800 \text{ W/cm}^2$ , bangos ilgis 254 nm). Nustatyta, jog esant 82,5 mm atstumui tarp šviesos šaltinio ir polimerizuojamo mišinio, reakcija įvyksta per 20 s (sluoksnio storis 25  $\mu\text{m}$ ). Gauti polimerai yra stabilūs aukštoje temperatūroje (250–300  $^{\circ}\text{C}$ ) ir gali būti naudojami kaip karščiui atsparios medžiagos [7].



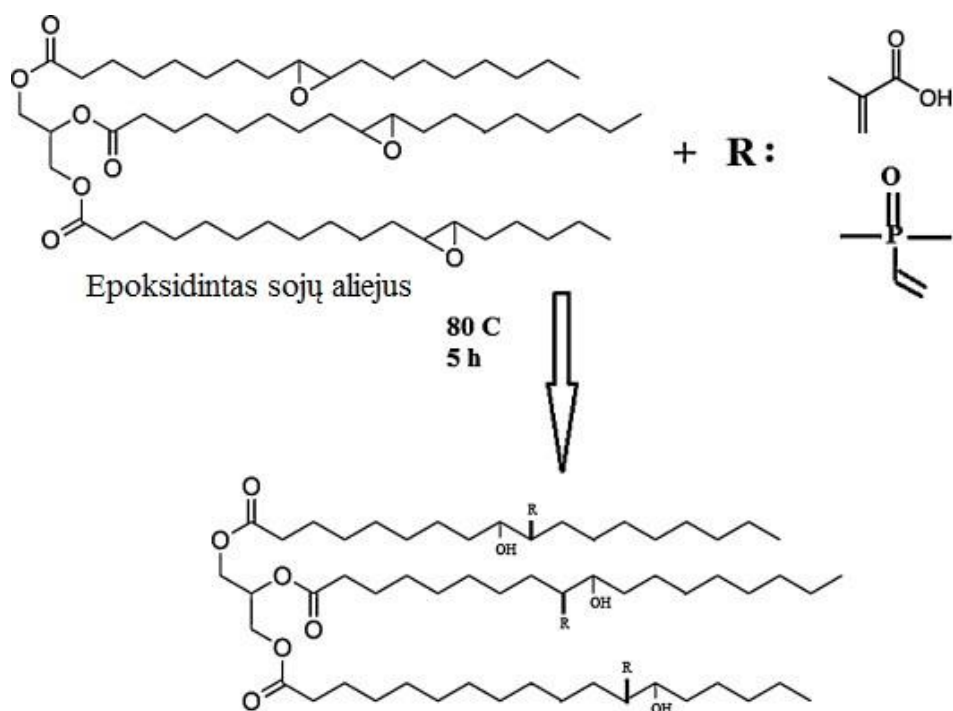
1.1.1 pav. Principinė polimero sintezės iš kardanolo schema [7]

Anakardžių riešutų kevalų skystyje esantys metakrilatai gali dalyvauti polimerizacijos reakcijose su diciklopentadieno polimero pirmtaku Tactix (1.1.2 pav.). Gaunamas iš dalies sintetinis polimeras, galintis pakeisti diglicidileterį bisfenolio A-stireno vinilesterio gaminiuose [8].



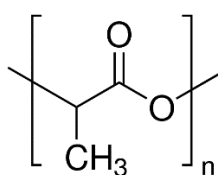
**1.1.2 pav.** Vinilesterio sintezė iš Tactix, anakardžių riešutų kevalo skysčio ir sojų pupelių aliejaus [8]

Sojų aliejus neseniai pradėtas naudoti fotopolimerizacijos būdu gaunamų tinklinių polimerų gamyboje. Šie polimerai yra gamtinės kilmės, bioskaidūs ir gali pakeisti polimerus, gaunamus iš naftos produktų [9]. Akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir tanino rūgšties hiperšakoto metakrilato kopolimeras yra naudojamas polimerinių dangų gamyboje [10]. Akrilintas epoksidintas sojų aliejus taip pat gali būti naudojamas gamtinių pluoštų kompozitų dangų, apsaugančių nuo drėgmės, gamyboje [11]. Epoksidintas sojų aliejus naudojamas gauti metakrilintą ir fosforintą epoksidinį sojų aliejų (MFSA) (1.1.3 pav.). MFSA kopolimero fotopolimerizacija vykdoma teflono formoje (10 mm x 5 mm x 1 mm). Siekiant išvengti neigiamo deguonies poveikio (deguonis veikia kaip reakcijos inhibitorius) sluoksnis uždengtas 100  $\mu\text{m}$  storio skaidria teflono plėvele. Fotopolimerizacijai naudota *Osram 300 W* lempa, reakcija vykdyta 180 s ir gauta 100  $\mu\text{m}$  storio polimero plėvelė. Gautas polimeras naudojamas polimerinių dangų, atsparių ugniai ir apsaugančių nuo drėgmės, gamyboje. Nustatyta, kad pagamintos polimerinės dangos sugeria iki 3 m.% vandens, termogravimetrinė analizė parodė, jog dangos yra termiškai atsparios, jos praranda 5 masės %, esant 287  $^{\circ}\text{C}$  temperatūrai [2].



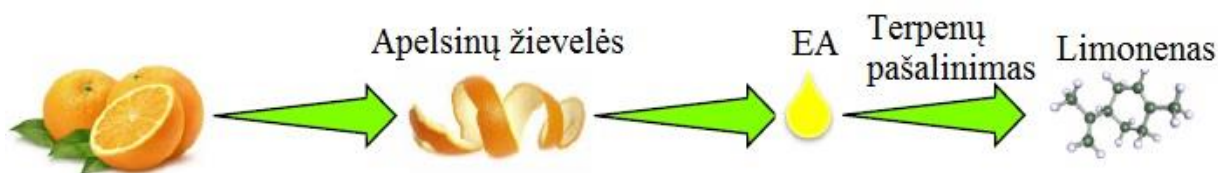
**1.1.3 pav.** Metakrilinto ir fosforinto epoksidinto sojų aliejaus sintezė [2]

Poli(pieno rūgštis) (PLA) yra gaunama, polimerizuojant pieno rūgštį (1.1.4 pav.) [12]. PLA sumaišyta su grafenu yra naudojama 3D spausdinime. Dėl šio polimero kintamo stangrumo ir laidumo šilumai, jis gali būti naudojamas gaminant šildomus ortopedinius įtvarus. Šiuo metu jau yra sukurti tokių gaminių prototipai [13]. PLA ir hidroksiapatito kopolimerai taip pat yra naudojami kaip įtvurai. Komponentų polimerizacija vykdoma, naudojant 172 nm bangos ilgio UV lempą. 0,5 mm storio bandinys veikiamas UV spinduliuote 8 min. Gautas kopolimeras yra atsparus lenkimui 14 N jėga, hidrofilinis, vilgymo kampas po 1 savaitės yra 1,8°, o po metų 8,0°. Produkto lenkiamasis stipris yra ~270 MPa, o stiprumo modulis ~12 GPa [14]. Tinkliniai PLA kopolimerai pasižymi bioskaidumu [15].



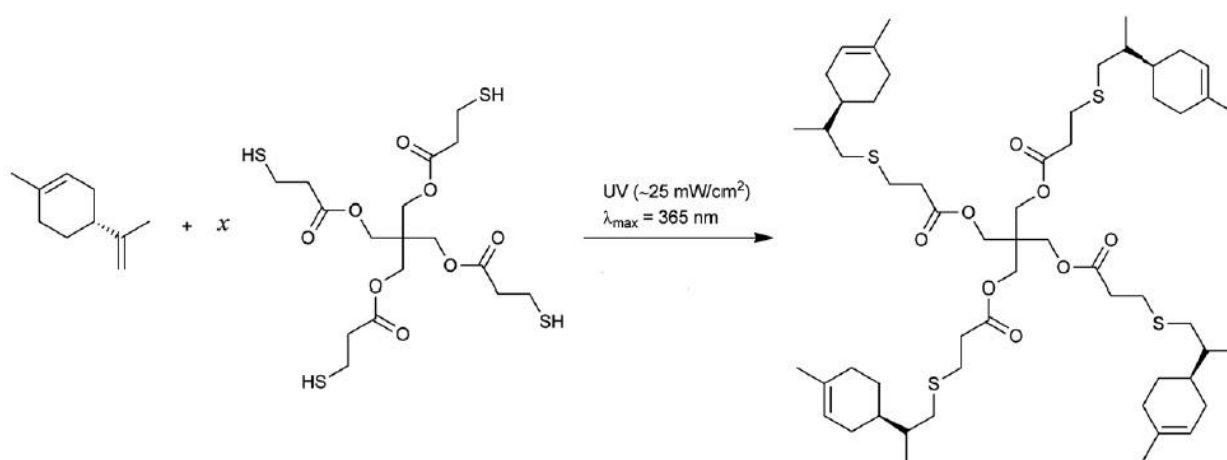
**1.1.4 pav.** Poli(pieno rūgšties) cheminė struktūra [16]

Limonenas yra randamas daugelyje citrusinių vaisių ir yra pagrindinė citrusinių aliejų sudedamoji dalis [17]. Šis aliejus gaunamas kaip citrusinių vaisių sulčių gamybos antrinis produktas [18] (1.1.5 pav.). Limoneno mišinio su dien-ditioliu fotopolimerizacijos metu gaunami pusiau sintetiniai polimeriniai lateksai [19]. Fotopolimerizacijos metu gauti limoneno kopolimerai naudojami kaip dangos, klijai ir medžiagos 3D spausdinimui [20], o limoneno 1,2-oksidas taip pat naudojamas ir kaip greitiklis fotopolimerizacijos reakcijoms [21].



1.1.5 pav. Limoneno gavimo principinė schema [22]

Limoneno kopolimerai buvo gauti radikalinės tiol-eno fotopolimerizacijos būdu (1.1.6 pav.). Reakcijai sužadinti naudotas fotoiniatorius 2,2-dimetoksi-2-fenilacetilfenonas. Fotopolimerizacijai naudota 365 nm bangos ilgio UV lempa. Nustatyta, jog tiolio pasirinkimas lemia netirpios frakcijos kiekį: su ditioliu gaunama 98 %, o su tetratioliu – 93 %. Gautų limoneno kopolimerų stiklėjimo temperatūra yra 18°C. Šie kopolimerai gali būti naudojami kaip termiškai aktyvūs plastikai [23].

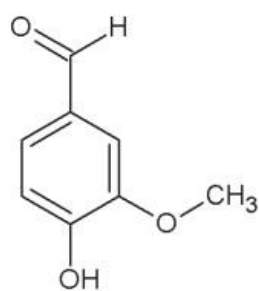


1.1.6 pav. Limoneno ir tetratiolio polimerizacijos principinė schema [23]

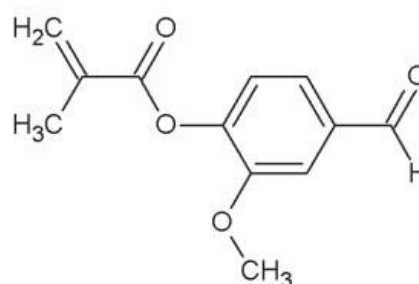
## 1.2. Vanilino darinių panaudojimas polimerų sintezėje

Vanilinas (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidus) yra vienas iš plačiausiai naudojamų organinių junginių, suteikiančių gaminiams vanilės kvapą bei skonį. Dėl šių savybių dideli kiekiai vanilino kasmet sunaudojami parfumerijos, kosmetikos ir maisto pramonėse. Natūralus vanilinas yra gaunamas iš orchidėjos *Vanilla planifolia* pupelių anksčių [24].

Vanilinas ir jo dariniai gali būti pritaikomi polimerų sintezėje dėl aromatinės struktūros [25]. Jis turi hidroksi- ir aldehido grupes, kurios gali būti chemiškai modifikuotos, o gauti dariniai panaudojami kaip monomerai įvairioms polimerizacijos reakcijoms [26]. Vanilino metakrilatą (VM) (1.2.1 pav.) yra bandyta polimerizuoti su akrilintu epoksidintu sojų aliejumi (AESA). Reakcijai sužadinti naudotas iniciatorius *N*-tert-butylperoksibenzoatas. Reakcija vykdyta silikono formoje, 90°C temperatūroje išlaikant 1 val., pakėlus temperatūrą iki 130°C išlaikoma 6 val. ir dar kartą pakėlus temperatūrą iki 150°C išlaikoma 2 val. Nustatyta, jog gautuose VM kopolimeruose didinant VM kiekį nuo 0 % iki 80 % ir atitinkamai mažinant AESA kiekį nuo 100 % iki 20 %, didėja Jungo modulis (nuo 3 iki 1206 MPa), tempiamasis stipris (nuo 0,3 iki 27,9 MPa) ir stiklėjimo temperatūra (nuo – 4 iki 102°C), tačiau mažėja terminis stabilumas (nuo 363 iki 268°C) [27].



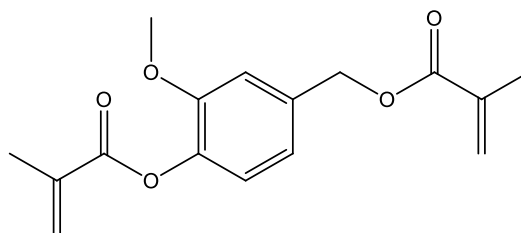
Vanilinas



Vanilino metakrilatas (VM)

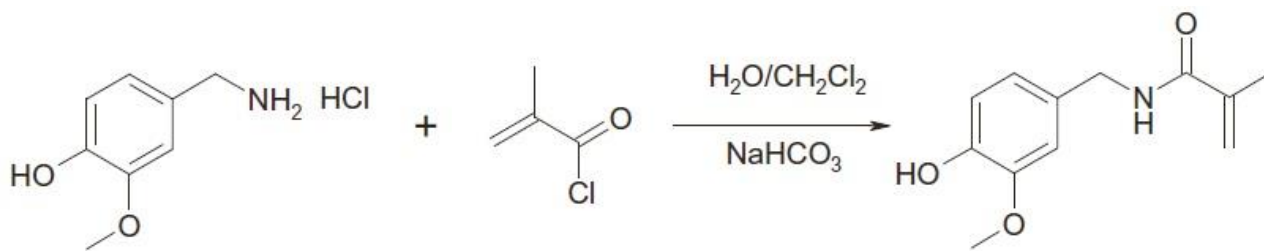
### 1.2.1 pav. Vanilino ir vanilino metakrilato cheminės struktūros [25]

VM ir vanilino dimetakrilatą (VDM) (1.2.2 pav.) bandyta polimerizuoti radikalinės polimerizacijos būdu, siekiant gauti atsinaujinančias polimerines medžiagas. Polimerizacija vykdyta silikoninėje formoje, 2 val. išlaikant 90°C temperatūroje ir 2 val. 130°C temperatūroje. Reakcijai sužadinti naudotas iniciatorius *N*-tert-butilperoksibenzoatas. Reakcija vykdyta azoto aplinkoje. Nustatyta, jog VDM kopolimerai pasižymi didesniu talpos moduliu (25°C temperatūroje VM – 4,2 GPa, o VDM – 4,7 GPa) ir stiklėjimo temperatūra (VM  $T_s = 90$  °C, o VDM  $T_s = 131$  °C) bei geresniu terminiu stabilumu (VM  $T_{des-10\%} = 280$  °C, o VDM  $T_{des-10\%} = 341$  °C). Gauti kopolimerai gali būti pritaikomi polimerų kompozitų gamyboje [28].



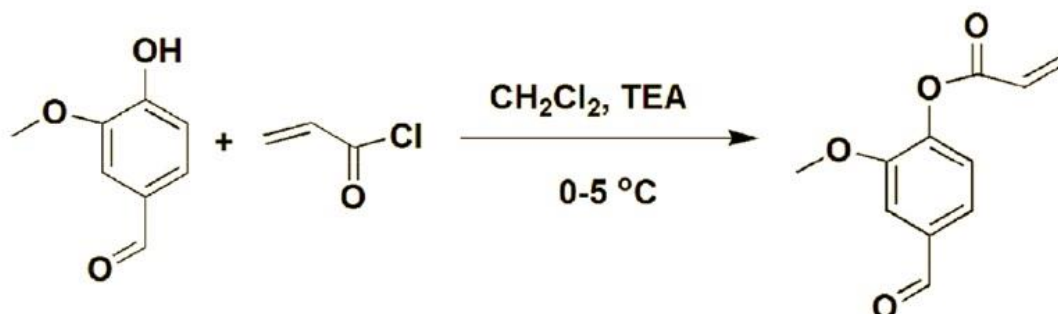
### 1.2.2 pav. Vanilino dimetakrilato cheminė struktūra [28]

Atlikus mokslinius tyrimus nustatyta, jog vanilinas ir jo dariniai pasižymi antimikrobinėmis savybėmis [29]. Remiantis šia savybe, sukurta antimikrobinė danga, kuri gaunama fotopolimerizuojant *N*-(4-hidroksi-3-metoksibenzil)akrilamido (VAN monomero) sluoksnį, užlietą ant polietilentereftalato (PET) plėvelių. VAN monomeras gaunamas, modifikuojant vanilinamino hidrochloridą (1.2.3 pav.). Reakcijos mišiniu, sudarytu iš 9,99 sv.% VAN, 90 sv.% acetonitrilo ir 0,01 sv.% fotoiniciatoriaus antrachinono, padengtos PET plėvelės buvo veikiamos 310 nm bangos ilgio UV spinduliuote 12 min. Taip padengtos PET plėvelės yra tinkamos maisto produktams pakuoti ir apsaugoti juos nuo mikroorganizmų poveikio. Nustatyta, jog padengus PET VAN monomero antimikrobinė danga, mikrobuų kiekis sumažėjo 50 – 97 %, priklausomai nuo jų rūšies [30].



**1.2.3 pav.** VAN monomero gavimas iš vanilnamino hidroklorido ir metakriloilchlorido [30]

Polimerizacijoje taip pat naudojamas vanilino akrilatas, arba 4-formil-2-metoksifenilakrilatas, (VA). Jis gaunamas vienos stadijos reakcijoje tarp vanilino ir akriloilchlorido (1.2.4 pav.). Polimerizacija trunka apie 12 val. ir jai vykti reikalinga pH 10 – 10,5 terpė. Vykdydami vanilino akrilato radikalinę polimerizaciją, gaunami kieti vanilino akrilato kopolimerai, kurių stiklėjimo temperatūra siekia 168°C. Ateityje jie planuojami pritaikyti gamtinės kilmės dangų gamyboje [31].



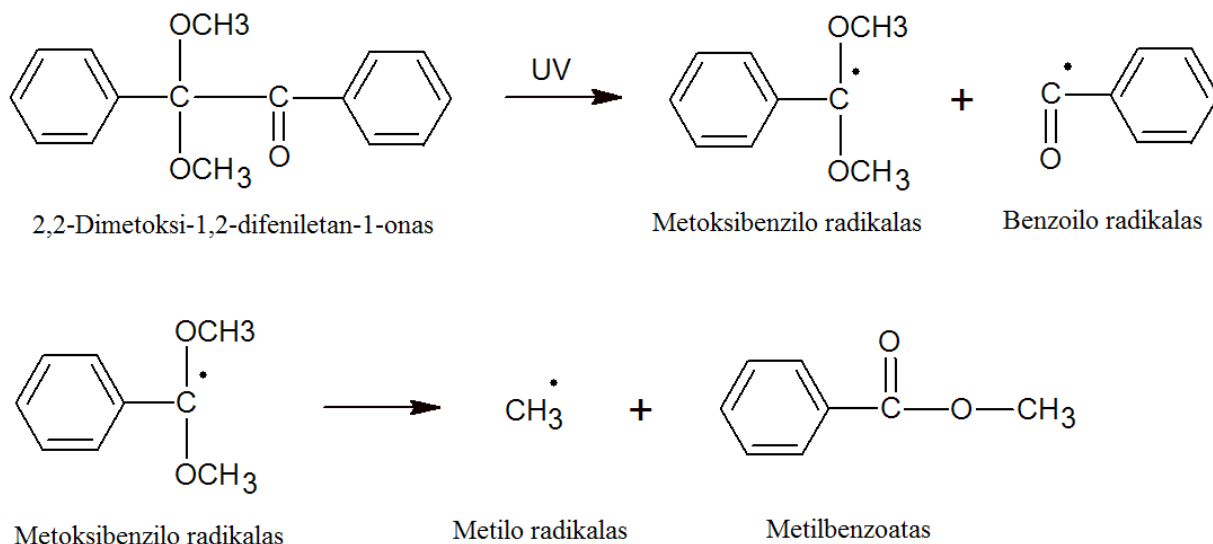
**1.2.4 pav.** Vanilino akrilato sintezė naudojant vaniliną ir akriloilchloridą [31]

### 1.3. Radikaliniai fotoiniciatoriai

Šviesos sukeliama radikalinė fotopolimerizacija yra plačiai taikoma plėvelių, dangų ir klijų gamyboje. Pastaruoju metu ši polimerizacija pradėta naudoti ir 3D spausdinime [32]. Siekiant inicijuoti polimerizaciją yra naudojami fotoiniciatoriai [33]. Fotoiniciatoriai absorbuoja šviesą ir paverčia ją chemine energija, reikalinga polimerizacijai [34]. Fotoiniciatoriai yra termiškai stabilūs, todėl gali būti laikomi polimerizacijos mišinyje ilgą laiką, nesukeldami nepageidaujamos išankstinės polimerizacijos [33].

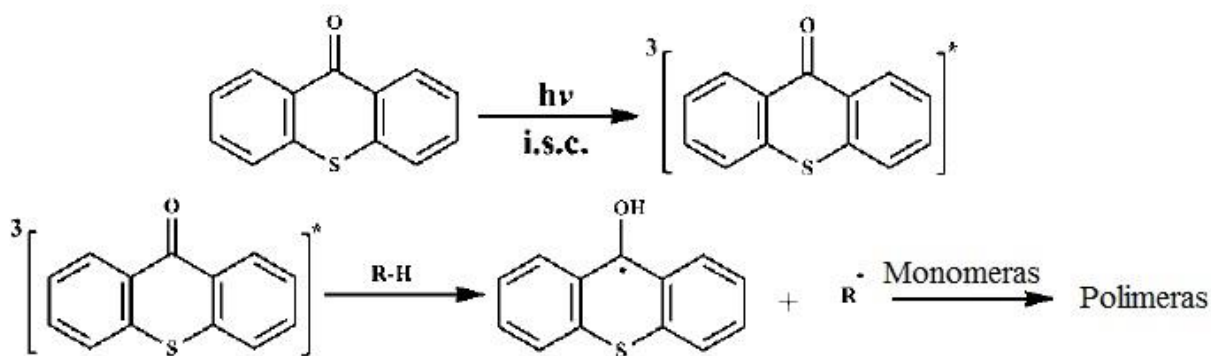
Radikaliniai fotoiniciatoriai yra skirstomi pagal radikalų susidarymo mechanizmą, juos paveikus šviesos šaltiniu. Išskiriamos dvi grupės – *I tipo* arba skilimo ir *II tipo* arba abstrakcijos fotoiniciatoriai [35]. *I tipo* fotoiniciatoriai skyla į du radikalus, kurie abu inicijuoja fotopolimerizaciją. Priešingai nei *I tipo*, *II tipo* fotopolimerizatorių skilimui, kurio metu susidaro radikalai, yra reikalingas papildomas junginys, elektronų donoras, kuriuo gali būti aminai, tioliai ar alkoholiai [36]. *II tipo* fotoiniciatoriai veikia lėčiau nei *I tipo* fotoiniciatoriai, nes jų veikimas pagrįstas bimolekulinėmis reakcijomis [37].

Prie *I tipo* fotoiniciatorių yra priskiriami benzoino dariniai, benzilo dariniai, organiniai peroksidai, halogeninti ketonai, organiniai sulfurilo dariniai [38]. Dažniausiai naudojami junginiai, turintys benzoilgrupes. Fotoiniciatoriaus karbonilgrupė absorbuoja fotoną ir pereina į sužadintą būseną. Įvyksta homolitinis skilimas, kurio metu susidaro du radikalai (1.3.1 pav.) [39].



**1.3.1 pav.** Radikalinės fotopolimerizacijos reakcija, naudojant *I tipo* fotoiniciatorių [39]

Prie *II tipo* fotoiniciatorių yra priskiriami aromatiniai ketonai [38], benzofenonas [40] ir tioksantono dariniai. Vieni iš dažniausiai naudojamų šio tipo radikalinių fotoiniciatorių yra tioksantonas (TX) ir jo dariniai. Jie pasižymi puikia šviesos absorbcija artimojoje UV spinduliuotės srityje. Radikalai susidaro iš trijų sužadintų TX struktūrų, joms prisijungiant protoną (1.3.2 pav.). Kaip protono donorai gali būti naudojami aminai, alkoholiai, eteriai ir tioliai. Dėl mažos molekulinės masės TX sistemoms dažniausiai naudojami aminai. Didžiausi jų trūkumai yra specifinis kvapas ir toksiškumas [41].



**1.3.2 pav.** Radikalinės fotopolimerizacijos reakcija, naudojant *II tipo* fotoiniciatorių – TX [41]

Fotoiniciatoriai, kurių struktūroje aptinkama aminų ar tiolių fragmentų, gali patys veikti kaip protonų donorai, todėl juos naudojant nebereikia pridėti papildomų protonų donorų [37].

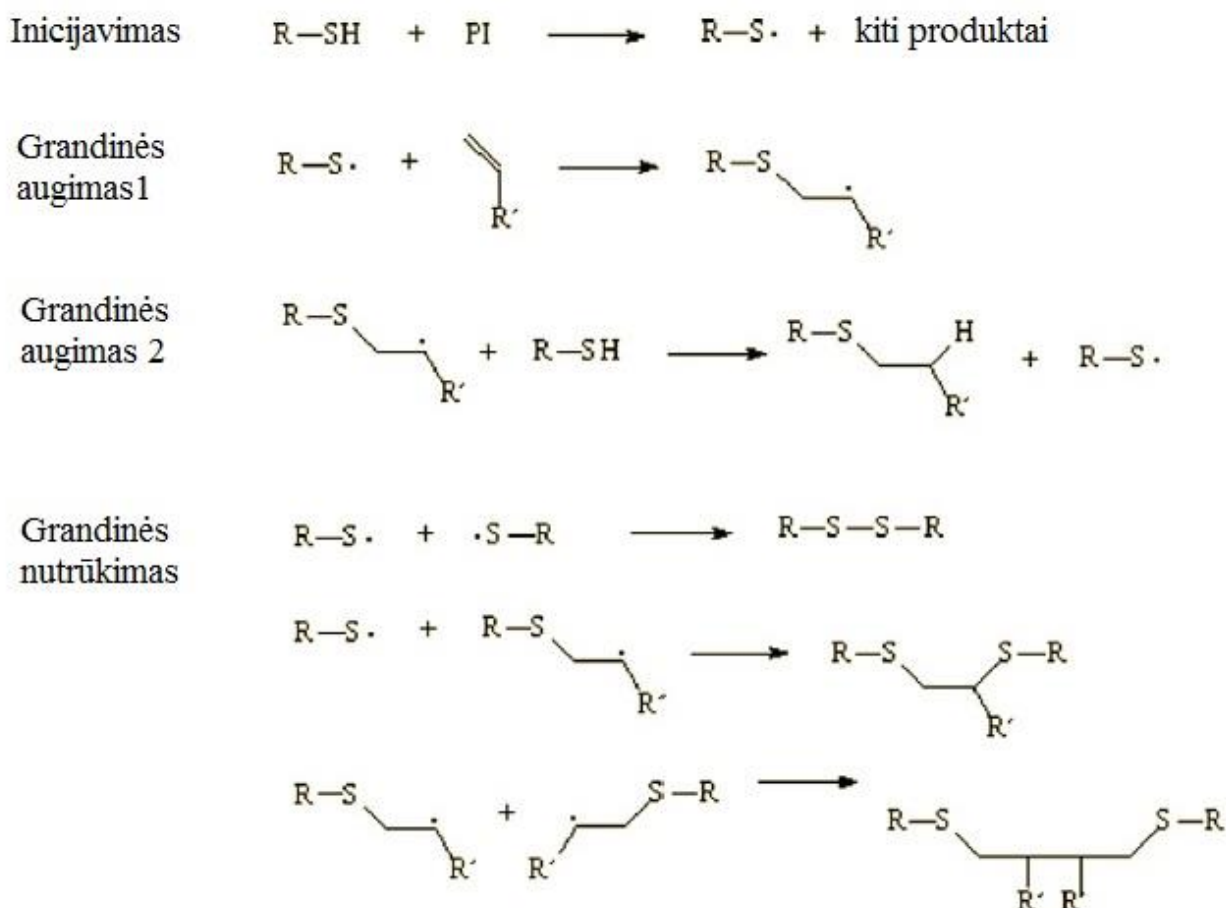
Pagrindinis radikalinės polimerizacijos trūkumas yra priklausomybė nuo deguonies. Deguonis veikia kaip inhibitorius, kuris slopina radikalus. Norint išvengti neigiamo deguonies poveikio, būtina izoliuoti bandinio paviršių, padengiant jį inertinėmis dujomis. Tokiu būdu reakcija vyks pilniau ir bus gaunamas nelipnus paviršius [42].



#### 1.4. Tiol-eno fotopolimerizacijos metodas

Tiol-eno fotopolimerizacijos metodas yra naudojamas gamtinės kilmės tinklinių polimerų sintezei [43]. Ši fotopolimerizacija vyksta greitai („klik“ reakcija), ją skatina šviesa, pagrindinis privalumas – deguonis nėra šios reakcijos inhibitorius [44], reakcijai reikalingas nedidelis kiekis arba visai nereikalingas fotoiniciatorius [45]. Tiol-eno fotopolimerizacijos reakcijose gali dalyvauti junginiai, turintys dvigubąjį C=C (anglis-anglis) ryšį. Tokiais junginiais gali būti: akrilatai, vinileteriai, alileteriai ir nesotieji angliavandeniliai [46].

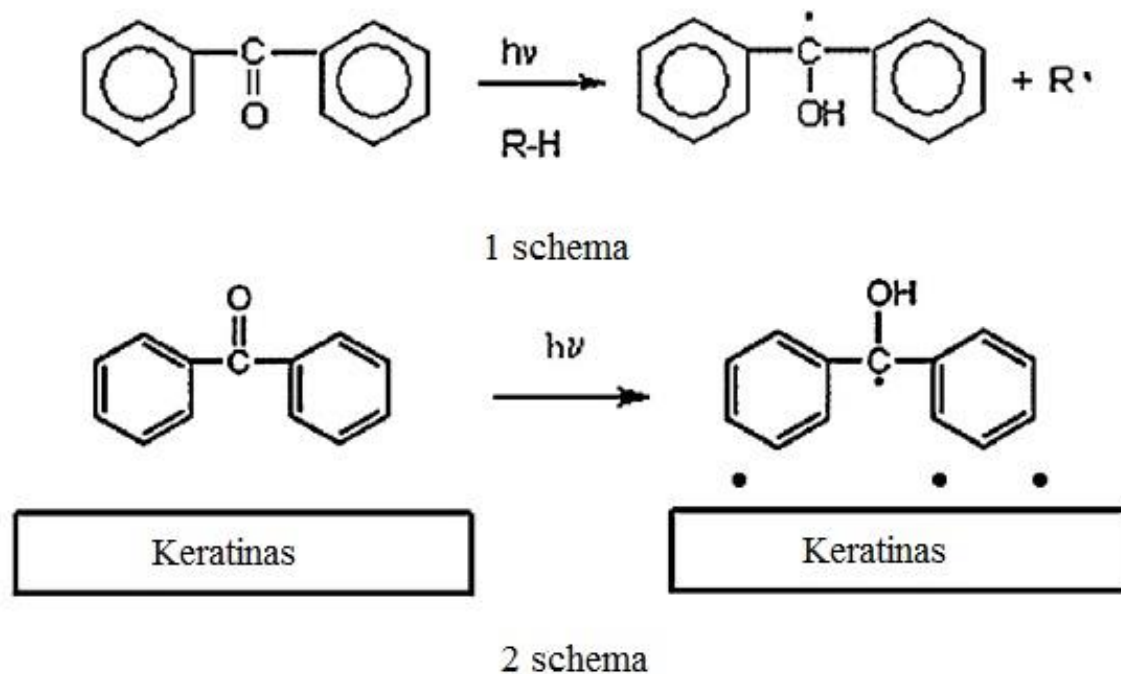
Būtina tiol-eno fotopolimerizacijos vykimo sąlyga – visi reakcijoje dalyvaujantys monomerai privalo turėti dvi arba daugiau funkcines grupes. Šios fotopolimerizacijos mechanizmas sudarytas iš inicijavimo, grandinės augimo I, grandinės augimo II ir grandinės nutrūkimo etapų (1.4.1 pav.). Inicijavimo metu fotoiniciatorius perima tiolgrupėje esantį protoną ir susidaro tiolradikalas. Šis radikalas, reaguodamas su nesočiojo monomero dvigubuoju ryšiu, sudaro antrąjį radikalą, kuris gali perimti kitos tiolgrupės protoną, susidarant naujam tiolradikalui, kuris gali pakartoti aprašytą ciklą. Grandinės nutrūkimas įvyksta, sureagavus tarpusavyje dviems radikalams [47].



1.4.1 pav. Tiol-eno fotopolimerizacijos mechanizmas [47]

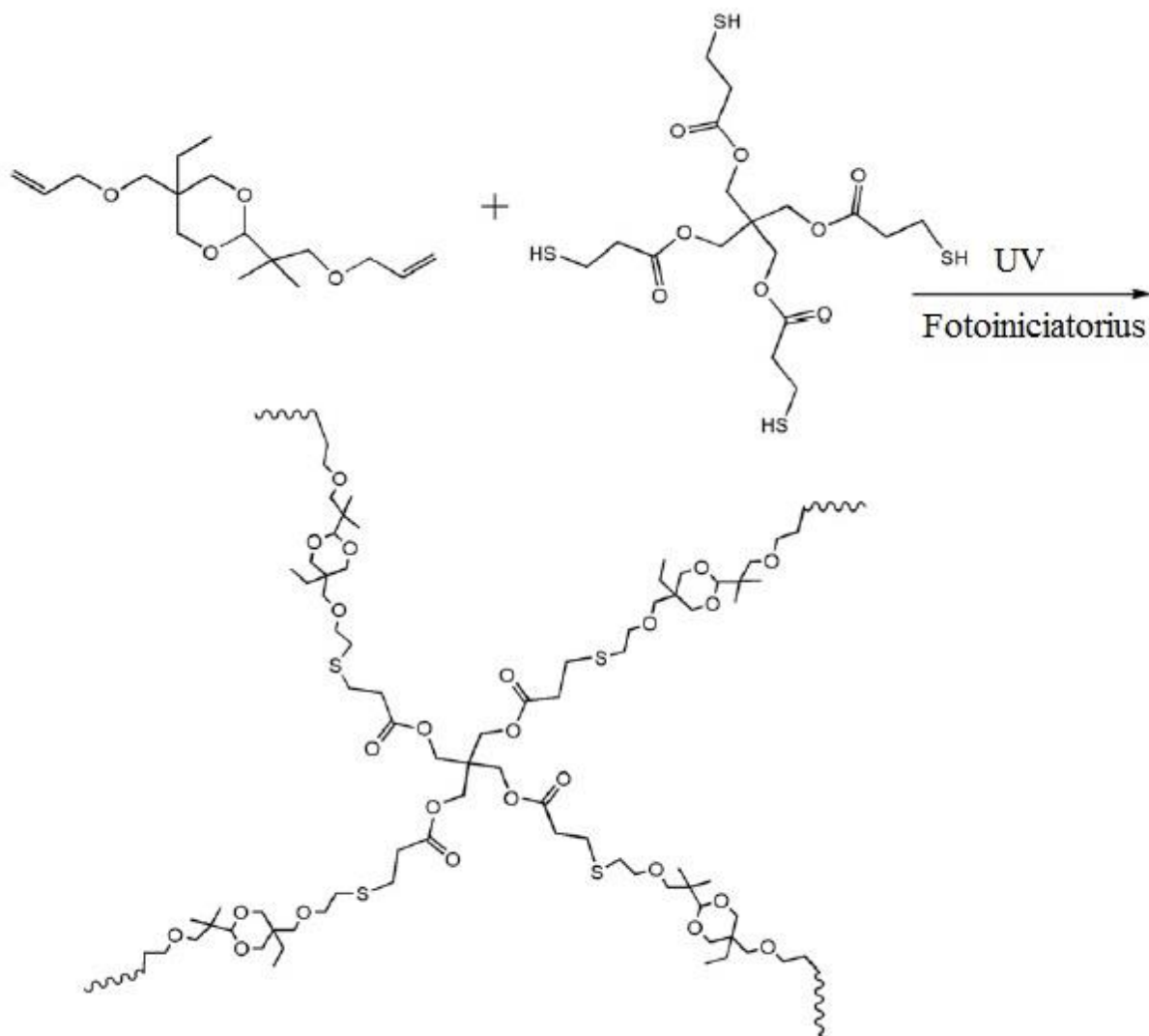
Tiol-eno fotopolimerizacijos metodu galima gauti tinklinius bioskaidžius polimerus. Vienas iš tokių polimerų pavyzdžių yra keratino kopolimeras. Atlikti eksperimentai su keratinu, susintetintu iš vilnos pluošto atliekų, naudojant baltymo nepažeidžiančią sulfitolizės reakciją. Polimerizacijai naudotas reakcijos mišinys iš trimetilolpropano tri(merkaptopropianato), sumaišyto vienodu santykiu su polietilenglikolio diakrilatu ir 15 sv.% keratino (1.4.2 pav.). Kaip fotoiniciatorius naudotas

benzofenonas (1 sv.%). Mišinys paskleidžiamas ant stiklinio paviršiaus 100  $\mu\text{m}$  sluoksniu. Fotopolimerizacija vykdoma azoto aplinkoje 2 min., naudojant 28  $\text{mW}/\text{cm}^2$  *Helios Italquartz* lempą. Gautas polimeras pasižymi geru terminiu stabilumu, netenka 5 % savo masės esant 302  $^{\circ}\text{C}$  temperatūrai, o stiklėjimo temperatūra -44  $^{\circ}\text{C}$ . Keratinas padidina tiol-eno kopolimerų bioskaidumą ir taip pat gali būti naudojamas kaip tiol-eno sistemų stipriklis [48].



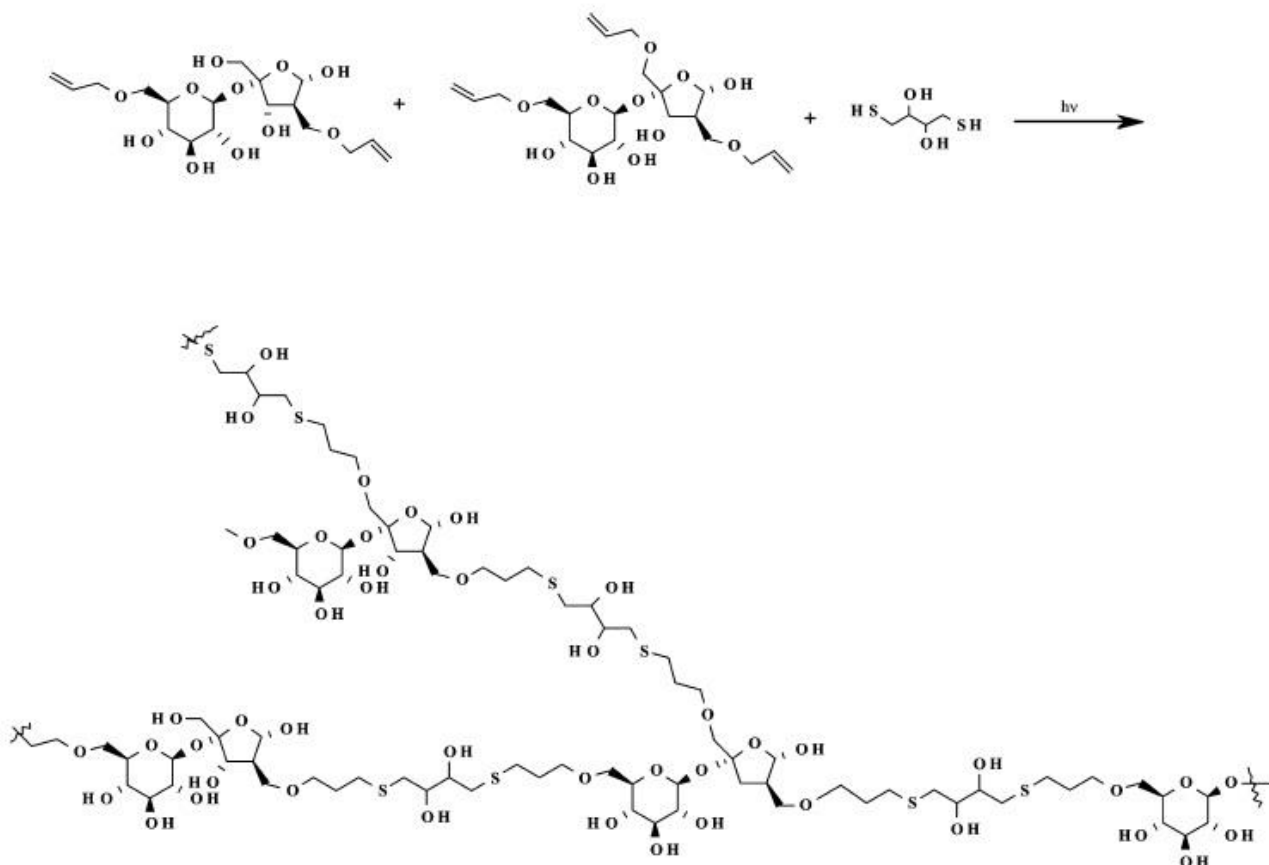
1.4.2 pav. Inicijavimo (1 schema) ir makroradikalų formavimosi keratine (2 schema) schemas [48]

Kitas pavyzdys yra 5-etil-5-(hidroksimetil)-b,b-dimetil-1,3-dioksan-2-etanoldialilo (EHDA), susintetinto naudojant ciklinius acetalus, panaudojimas tiol-eno fotopolimerizacijoje su tioliais, gaunant bioskaidžius gelius (1.4.3 pav.). Fotopolimerizacijos mišinys, sudarytas iš EHDA ir 3-merkaptopropionato (PETMP) mišinio su fotoiniciatoriumi 2-hidroksi-(4-(2-hidroksietoksi)fenil)-2-hidroksi-2-metil-propan-1-onu, supilamas į stiklinę formą 1,2 mm storio sluoksniu ir veikiamas UV spinduliuote. Nustatyta, jog netgi naudojant 10  $\text{mW}/\text{cm}^2$  UV šviesos šaltinį polimerizacija įvyksta per 45 s. Fotopolimerizacijos laipsnis didėja, didinant fotoiniciatoriaus koncentraciją ir šviesos intensyvumą. Gautas polimeras pasižymi puikiu terminiu stabilumu, jis praranda 3 sv.% esant 700  $^{\circ}\text{C}$  temperatūrai. Nustatyta, jog šis polimeras buferiniame tirpale, kurio pH yra 7,4 per 25 dienas netenka 16 % savo masės. Bandymai su pelių ląstelėmis parodė, jog gautas polimeras nėra toksiškas. Dėl šių priežasčių jis gali būti naudojamas ilgalaikių vaistų kapsulių apvalkalų ir implantų gamyboje [49].



**1.4.3 pav.** EHTMP ir PETMP fotopolimerizacijos reakcija [49]

Sacharozė taip pat gali būti pritaikoma tiol-eno fotopolimerizacijoje (1.4.4 pav.). Kadangi ji neturi aktyviųjų grupių, ji modifikuojama iki sacharozės polioeterio. Fotopolimerizacijai naudota 254 nm bangos ilgio UV lempa, reakcijos sužadinimui naudotas fotoiniciatorius 2,2-dimetoksi-2-fenilacetilfenonas. Nustatyta, jog reakcija gali vykti ir regimosios šviesos poveikyje, tačiau ženkliai pailgėja jos laikas (iki keliolikos valandų). Sacharozės kopolimero stiklėjimo temperatūra yra 58 °C, o 10 % savo masės netenka esant 250 °C temperatūrai. Šis polimeras pasižymi puikiomis absorbcinėmis savybėmis (esant pH 7 – 2 sugeria 25 – 40 % vandens per 48 val.) ir tirpumu rūgštyse, todėl gali būti naudojamas kaip vaistų apvalkalas [50].



1.4.4 pav. Sacharozės kopolimero sintezės schema [50]

Polimerai, susintetinti tiol-eno fotopolimerizacijos metodu, pasižymi dideliu Jungo modulių, maža klampa ir dideliu grandinės augimo greičiu [51]. Gauti tiol-eno kopolimerai yra optiškai skaidrūs, pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis [45]. Šie polimerai gali būti naudojami kaip atstatomieji dantų geliai, karkasai biomedžiagoms, baltymų biolustai ir įsodinamieji akių lęšiai [49].

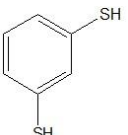
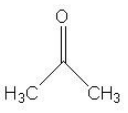
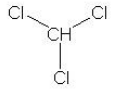

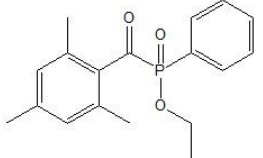
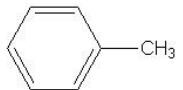
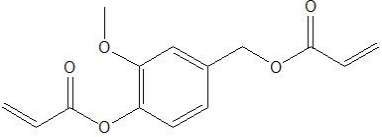
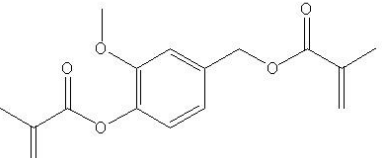
## 1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Remiantis mokslinių straipsnių analize, nustatyta, kad tinklinių polimerų sintezei fotopolimerizacijos būdu dar tik pradama naudoti gamtinės kilmės monomerus, dažniausiai su akrilgrupėmis arba epoksigrupėmis, o gauti tinkliniai polimerai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir geromis mechaninėmis savybėmis. Moksliniai straipsniai apie vanilino darinių naudojimą polimerų sintezei pasirodė tik pastaraisiais metais, tačiau šie polimerai buvo gauti termiškai inicijuotos radikalinės polimerizacijos metodu. Šiais metais pasirodė pirmas mokslinis straipsnis apie vanilino darinio ir acetonitrilo kopolimero dangos formavimą fotopolimerizacijos būdu ant polietilenteraftalato paviršiaus, tačiau daugiau informacijos apie vanilino ir jo darinių fotopolimerizaciją nebuvo rasta. Pirmieji bandymai gamtinės kilmės monomerus polimerizuoti tiol-eno fotopolimerizacijos būdu pasirodė tik pastaraisiais metais, tačiau vanilino ir jo darinių polimerizuoti tokiu metodu dar nėra bandyta.

## 2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

#### 2.1.1 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos

Pavadinimas	Cheminė formulė	Gamintojas, elementinė formulė, medžiagos grynumas
1,3–benzenditiolis (13BDT)		Sigma-Aldrich, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> , 99 %
Acetonas		Eurochemicals, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, Analitiškai grynus
Chloroformas		Eurochemicals, CHCl <sub>3</sub> , 98,5 %
Dichlormetanas (DCM)		Reachem Slovakia, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 99,7 %
Etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatas (TPOL)		Fluorochem, C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P, 95 %
Toluenas		Eurochemicals, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , 99,5 %
Vanilino diakrilatas (VD)		Specific Polymers, C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> , 99 %
Vanilino dimetakrilatas (VDM)		Specific Polymers, C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> , 99 %

Pradinės medžiagos prieš naudojimą nebuvo papildomai gryninamos. Tirpikliai gryninti standartiniais metodais [52].

### 2.1.1. Reakcijos mišinių sudėtis ir fotopolimerizacija

Vanilino darinio (vanilino dimetakrilato arba vanilino diakrilato) ir ditiolio (1,3–benzenditiolio) molinis santykis reakcijos mišinyje buvo stochiometrinis. Fotopolimerizacijai inicijuoti buvo naudotas etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas. Kietų reakcijos mišinio produktų ištirpinimui ir reakcijos mišinio homogenizavimui naudotas organinis tirpiklis – dichlormetanas. 1 g akrilato naudota 0,33 g (0,25 ml) dichlormetano.

Skirtingos sudėtis reakcijos mišiniai (2.1.1.1 lentelė) maišyti 20 °C temperatūroje magnetine maišykle 2 minutes, kol gautas homogeniškas tirpalas, kuris išlietas 0,1 mm storio sluoksniu ant pagrindo plėvelės. Fotopolimerizuota *Helios Italquartz* aparatu (500 W, 250-450 nm, 310 mW·cm<sup>-2</sup>), 1-2 min., kol sluoksnis sukietėjo.

2.1.1.1 lentelė. Reakcijos mišinių sudėtis

Bandinys	Vanilino darinys	Ditiolis	Tirpiklis	Fotoinicatoriaus TPOL kiekis, mol.%
K1	VD	13BDT	-	1
K2	VD	13BDT	DCM	1
K3	VD	-	-	1
K4	VD	-	DCM	1
K5	VDM	13BDT	DCM	1
K6	VDM	-	DCM	1
K7	VD	13BDT	-	3
K8	VD	13BDT	DCM	3
K9	VD	-	-	3
K10	VD	-	DCM	3
K11	VDM	13BDT	DCM	3
K12	VDM	-	DCM	3
K13	VD	13BDT	-	5
K14	VD	13BDT	DCM	5
K15	VD	-	-	5
K16	VD	-	DCM	5
K17	VDM	13BDT	DCM	5
K18	VDM	-	DCM	5

### 2.1.2. Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija

Gautų polimerų struktūrai patvirtinti buvo naudotas FT-IR spektroskopijos metodas. FT-IR spektrai buvo gauti, naudojant *Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR* spektrometrą. Matuotas atspindys nuo susintetintų polimerų plėvelių. Bangos skaičiaus kitimo ribos (650-4000) cm<sup>-1</sup>.

Polimerai **K7**, **K8** ir **K11** FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1732 – 1754, 1730 – 17 (v, C=O), 1605, 1606, 1607 (v, C=C), 2559 (v, S-H), 773 – 774, 778 (v,  $\text{CH}_2$ ), 1119 – 1153, 1119 – 1151 (v, S-H).

Polimerai **K9**, **K10** ir **K12** FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1714 – 1758, 1710 – 1732, 1730 – 1754 (v, C=O), 1603, 1603 – 1649, 1603 – 1647 (v, C=C), 737, 801 – 802 (v,  $\text{CH}_2$ ).

FT-IR matavimus atliko D. Simanavičiūtė.

### 2.1.3. Netirpios frakcijos kiekio nustatymas

Siekiant nustatyti tinklinio polimero frakcijos kiekį gautuose polimeruose, atlikta polimerų bandinių Soksleto ekstrakcija. Polimerų bandiniai (0,5 g) buvo ekstrahuojami acetonu 24 val. Soksleto ekstraktoriuje. Po ekstrakcijos bandiniai buvo džiovinami vakuume iki pastovios masės. Netirpios frakcijos kiekis išreikštas procentais, atsižvelgiant į bandinio masės sumažėjimą po ekstrakcijos ir džiovinimo. Netirpios frakcijos kiekis apskaičiuotas pagal (2.1.3.1) formulę:

$$NFK = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \quad ; \quad (2.1.3.1)$$

NFK – netirpios frakcijos kiekis, %;

$m_0$  – bandinio masė prieš ekstrakciją, g;

$m$  – bandinio masė po ekstrakcijos ir džiovinimo, g.

### 2.1.4. Brinkumo laipsnio nustatymas

Siekiant nustatyti gautų polimerų brinkumo laipsnį, atliktas brinkimo tyrimas. Jam naudotas specialus brinkintuvas, sudarytas iš stikliniu vamzdeliu, sugraduoto 0,1 ml padalomis, sujungtų dviejų 50 ml talpos sferinių dalių. Tirpiklis, kuriuo brinkinamas bandinys, buvo supilamas pro šlifiniu kamščiu uždaromą kaklelį. Prieš brinkimo tyrimą nustatytas pradinis polimero tūris –  $V_0$ , ml. Įdėjus bandinį į brinkintuvą išmatuota, kiek mililitrų tirpiklio bandinys absorbuoja per fiksuotą laiko tarpą. Bandymas vykdytas tol, kol absorbuoto tirpiklio tūris nebekito.

Brinkumo laipsnis apskaičiuotas pagal (2.1.4.1) formulę:

$$BL = \frac{V_n - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad ; \quad (2.1.4.1)$$

BL – brinkumo laipsnis, %;

$V_0$  – polimero tūris prieš brinkimą, ml;

$V_n$  – polimero tūris brinkimo metu, ml.

Polimerų brinkimo tyrimas atliktas poliniame tirpiklyje – chloroforme ir nepoliniame tirpiklyje – toluene.

### 2.1.5. Fotopolimerizacijos kinetika

Reakcijos mišinių fotopolimerizacijos kinetika ir reologinės savybės buvo tirtos reometru *Anton Paar MRC302* su priedu plokštelė/plokštelė. Tyrimas buvo atliekamas Peltjė moduliui kontroliuojamos temperatūros kameroje su stikline apatine plokštele (skersmuo 38 mm) ir viršutine plokštele PP08 (skersmuo 8 mm). Bandiniai buvo veikiami (250 – 450) nm ilgio UV/Vis spinduliuote, naudojant *OmniCure S2000, Lumen Dynamics Group Inc.* sistemą. UV/RVis spinduliuotės intensyvumas buvo  $9,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  (aukšto slėgio 200 W gyvsidabrio lempa). Bandinių storis 0,1 mm. Atliktas šlyties tyrimo bandymas. Tyrimo metu naudotas dažnis 10 Hz, amplitudė 0,9 %. Bandymo temperatūra 25 °C. Tyrimo metu buvo fiksuoti tampros modulio  $G'$ , klampos modulio  $G''$ , slopinimo faktoriaus  $\tan \delta$  bei kompleksinės klampos  $\eta$  parametrai.

Polimerų tinklo tankis buvo apskaičiuotas, vadovaujantis elastingumo teorija [53] pagal (2.1.5.1) formulę:

$$G' = \nu \cdot R \cdot T ; \quad (2.1.5.1)$$

$\nu$  – tinklo tankis, mol/m<sup>3</sup>;

$G'$  – tampros modulio vertė, paimta iš kinetikos kreivių po 350 s nuo bandymo pradžios, Pa;

R – universalioji dujų konstanta 8,314 J/mol·K;

T – temperatūra, K.

### 2.1.6. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) matavimams naudotas *Perkin Elmer DSC 8500* aparatas. Kaitinimas vykdytas 10 °C/min greičiu azoto aplinkoje (50 mL/min). Naudotos hermetiškos aliuminio keptuvėlės. Nustatytos temperatūros ribos nuo -90 °C iki 400 °C. Naudotas kaitinimo-šaldymo-kaitinimo ciklas. Polimerų savybėms aprašyti naudotos vertės, gautos antro kaitinimo metu.

2 bandinių DSC matavimus atliko J. Simokaitienė.

### 2.1.7. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė (TGA) atlikta, naudojant *Perkin Elmer TGA 4000* aparatą. Nustatytos temperatūros ribos nuo 10 °C iki 800 °C, kaitinta 20 °C/min greičiu azoto aplinkoje (100 mL/min). Naudotos aliuminio oksido keptuvėlės.

TGA matavimus atliko J. Simokaitienė.

### 2.1.8. Mechaninių savybių tyrimai

Gniuždymo bandymas buvo atliktas kambario temperatūroje (25 °C), naudojant *BDO-FB0.5TH (Zwick/Roell, Kennesaw, Georgia, USA)* aparatą. Bandymui naudotos 30 mm skersmens ir  $3 \pm 0,5$  mm storio tabletės. Siekiant išvengti tablečių plėtimosi į šonus eksperimento metu, tabletės buvo įdėtos į tokio pačio dydžio Teflono formą. Bandinių gniuždymui naudotas plieninis strypelis su plokščiu skritulio formos galu, kurio skersmuo 8 mm. Strypelio judėjimo greitis buvo 5 mm/min, o ribinė jėga,



kuria buvo veikiami bandiniai – 5 N. Jungo modulis gniuždant apskaičiuotas, naudojant (2.1.8.1) formulę:

$$E = \frac{F \cdot L_0}{A \cdot \Delta L}; \quad (2.1.8.1)$$

E – Jungo modulis gniuždant, MPa;

A – bandinio paviršiaus plotas, mm<sup>2</sup>;

ΔL – bandinio išspaudimas, naudojant jėgą, mm;

L<sub>0</sub> – bandinio storis, mm.

Lenkimo bandymui naudotas *TA Instruments RSA-G2 Solids Analyzer* aparatas. Atliktas trijų taškų lenkimo testas, kuriam naudoti 1,7 (±0,10) mm storio, 5,00 (±0,00) mm pločio ir 40,00 (±0,00) mm ilgio bandiniai.

Tempimo bandymas buvo atliktas kambario temperatūroje (25 °C), naudojant *BDO-FB0.5TH (Zwick/Roell, Kennesaw, Georgia, USA)* aparatą. Bandinių tempimo greitis buvo 50 mm/min. Bandymas atliktas, naudojant kaulo formos bandinius, kurių ilgis 45(±0,00) mm, o storis 0,1 (±0,02) mm. Siekiant gauti tiksliausius rezultatus atlikta ne mažiau 5 bandymų su kiekvienos rūšies polimeru.

### 2.1.9. Paklaidų nustatymas

Bandymų rezultatai buvo apskaičiuoti kaip aritmetiniai vidurkiai pagal (2.1.9.1) formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}, \quad (2.1.9.1)$$

čia:  $\bar{x}$  - aritmetinis vidurkis; N – bandymų skaičius;  $x_i$  – vieno bandymo rezultatas.

Siekiant tiksliai perteikti matavimų rezultatus svarbu įvertinti gautų rezultatų nuokrypį nuo rezultatų vidurkio. Tam buvo naudojamas vidutinis kvadratinis nuokrypis, kuris apskaičiuotas pagal (2.1.9.2) formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}{N - 1}}, \quad (2.1.9.2)$$

čia:  $\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2$  - nuokrypių nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma visiems bandymams.

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Fotopolimerizacijos kinetika

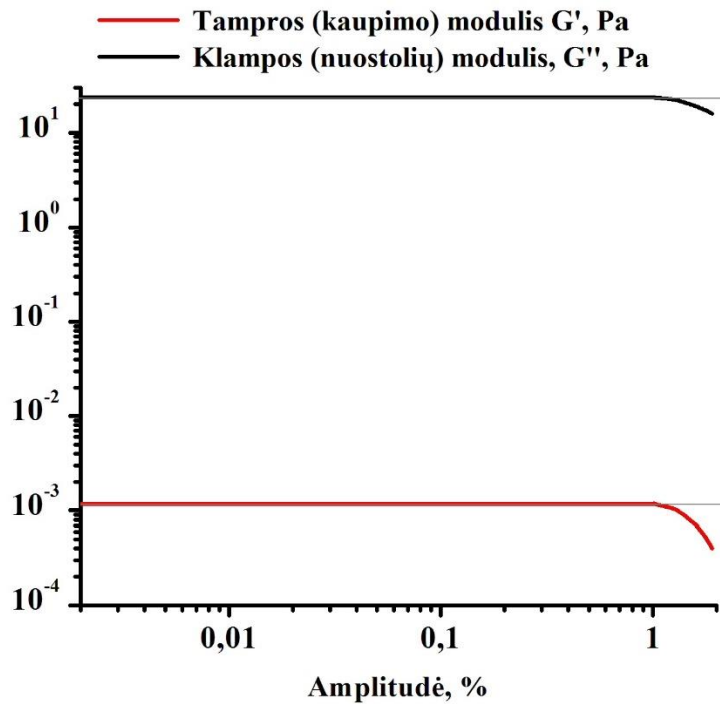
Šiame darbe pagrindiniai monomerai buvo vanilino dariniai VD ir VDM. Tai gamtinės kilmės medžiagos, gautos modifikuojant vaniliną. Įvairūs vanilino dariniai jau yra pritaikyti polimerų gamyboje [54], todėl VD ir VDM taip pat yra perspektyvūs monomerai polimerizacijos reakcijoms. Tiol-eno fotopolimerizacijos reakcijai naudotas komonomeras 13BDT. Šis tiolis pasirinktas, nes jau buvo anksčiau pritaikytas tiol-eno polimerizacijos reakcijose [55]. Reakcijos mišinio homogenizavimui naudotas DCM.

Fotosusiuavimo reakcijai inicijuoti buvo naudotas I tipo fotoiniciatorius – TPOL. Šis fotoiniciatorius pasižymi puikiu fotopolimerizacijos sužadinimu net ir giliuose šviesai jautrių dervų sluoksniuose, be to, naudojant jį galima gauti bespalvius polimerus [56].

Siekiant nustatyti reakcijos mišinių komponentų įtaką reakcijos greičiui ir polimerų savybėms, paruošta ir iširta 18 skirtingų kompozicijų bandinių (2.1.1.1 lentelė). Tirta pradinių medžiagų (VD, VDM, 13BDT ir DCM) įtaka fotopolimerizacijos kinetikai ir gautų polimerų savybėms bei TPOL kiekio įtaka fotopolimerizacijos kinetikai.

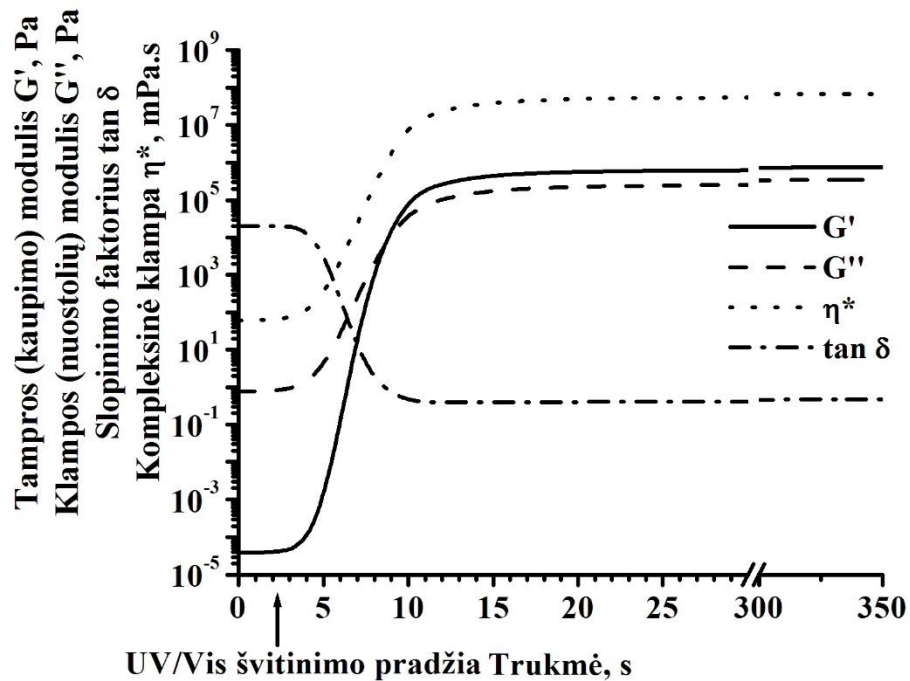
Reakcijos mišinių **K1** – **K18** kinetika tirta realaus laiko fotoreometrijos metodu. Siekiant gauti tikslesnius rezultatus nustatyta klampiai tamprios deformacijos tiesinė sritis. Osciliacijos metu, didinant plokštelės sukimosi amplitudę, ši sritis yra ta, kurioje  $G'$  ir  $G''$  reikšmių priklausomybė nuo sukimosi amplitudės yra tiesinė. Šioje srityje galioja Huko ir Niutono dėsniai [57]. Amplitudei didėjant, už šios srities ribų pažeidžiama bandinio struktūra.

Kaip pavyzdys pateiktos **K7** kompozicijos reakcijos mišinio  $G'$  ir  $G''$  reikšmių priklausomybės nuo sukimosi amplitudės kreivės (2.2.1.1 pav.) Nustatyta klampiai tamprios deformacijos sritis apima 0 – 1,2 % amplitudę. Tolimesniuose bandymuose pasirinkta naudoti 0,9 % amplitudę, dėl mažiausių foninių triukšmų.



2.2.1.1 pav. K7 kompozicijos reakcijos mišinio  $G'$  ir  $G''$  priklausomybės nuo sukimosi amplitudės kreivės

Fotoreometrijos metodu iširta reakcijos mišinių **K1** – **K18** fotopolimerizacijos kinetika. Kaip pavyzdys, 2.2.1.2 paveiksle pateiktos **K11** bandinio tampros modulio  $G'$ , klamos modulio  $G''$ , slopinimo faktoriaus  $\tan \delta$  ir kompleksinės klamos  $\eta^*$  kreivės.



2.2.1.2 pav. K11 bandinio  $G'$ ,  $G''$ ,  $\tan \delta$  ir  $\eta^*$  priklausomybė nuo reakcijos trukmės

Apšvietus šviesai jautrų reakcijos mišinį,  $G'$ ,  $G''$  ir  $\eta$  pradeda staigiai didėti, dėl polimerinės grandinės augimo ir erdvinio tinklo formavimosi. Toliau vykstant fotopolimerizacijai,  $G'$  didėja greičiau ir įgyja didesnes vertes nei  $G''$ . Toks staigus  $G'$  didėjimas vyksta dėl erdvinio tinklo formavimosi, kurio metu didelės klamos Niutoninis skystis virsta kietu elastiniu kūnu. Šis fazinis virsmas charakterizuojamas  $G'$  ir  $G''$  susikirtimo tašku, kuris vadinamas gelio tašku. Vėliau, vykstant reakcijai,  $G'$  ir  $G''$  toliau didėja. Mažesnės  $G''$  vertės, lyginant su  $G'$ , parodo didesnes polimero elastines savybes ir susiformavusį erdvinį polimero tinklą. Tą mažėjimą susiuvimo reakcijos metu parodo, kad polimeras iš skysto tampa kietu elastiniu kūnu.

Visų tirtų bandinių reologinės charakteristikos pateiktos 2.2.1.1 lentelėje.

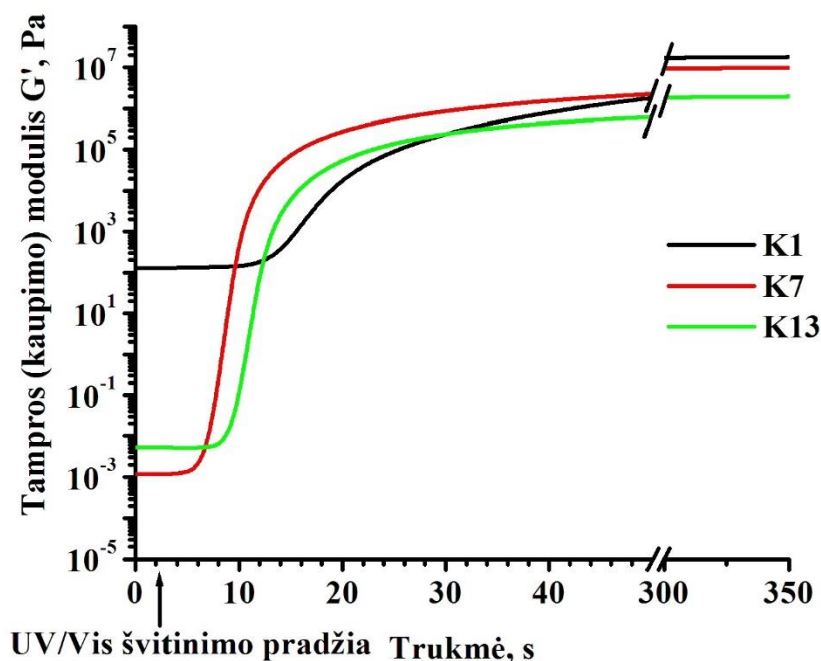
**2.2.1.1 lentelė.** Bandinių reologinės charakteristikos

Bandinys	Tampros (kaupimo) modulis $G'$ , MPa	Klampos (nuostolių) modulis $G''$ , MPa	Kompleksinė klampa $\eta$ , mPa·s	Gelio taškas, $t_{gel}$ , s
<b>K1</b>	17,80	4,69	0,2900	15
<b>K2</b>	0,12	0,04	0,0020	11
<b>K3</b>	7,35	6,34	0,1540	10
<b>K4</b>	13,40	2,35	0,2170	20
<b>K5</b>	0,48	0,10	0,0078	12
<b>K6</b>	13,00	1,65	0,2080	6
<b>K7</b>	9,92	5,54	0,1800	7
<b>K8</b>	0,81	0,16	0,0130	10
<b>K9</b>	18,10	2,70	0,2900	6
<b>K10</b>	11,30	1,64	0,1800	12
<b>K11</b>	0,73	0,23	0,0120	7
<b>K12</b>	18,20	2,94	0,2900	5
<b>K13</b>	1,96	3,00	0,0570	12
<b>K14</b>	0,14	0,02	0,0023	14
<b>K15</b>	13,30	5,78	0,2300	10
<b>K16</b>	14,50	2,02	0,2300	14
<b>K17</b>	1,33	0,13	0,0212	10
<b>K18</b>	19,80	3,36	0,3190	6

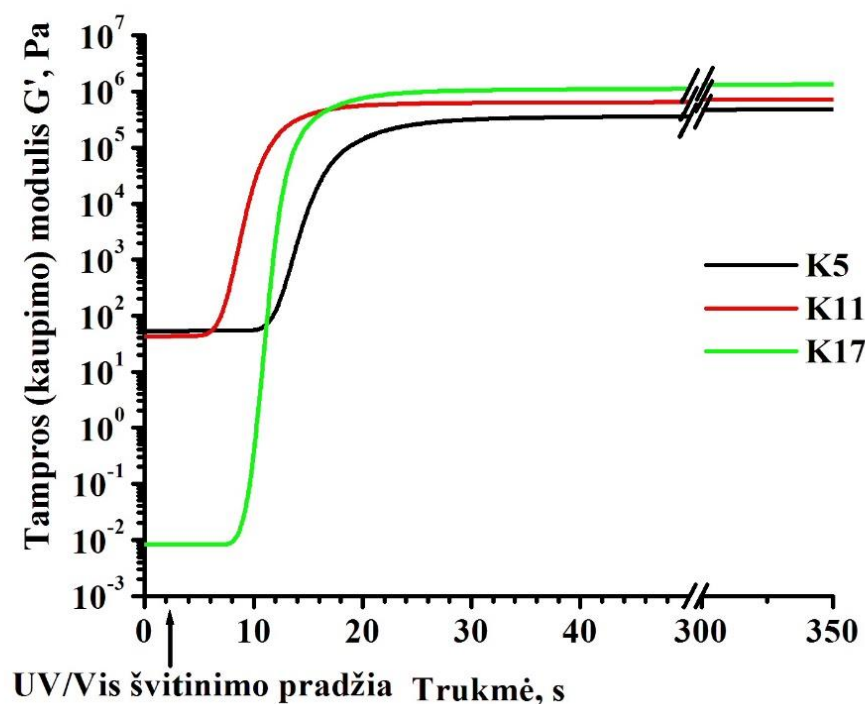
Tolimesniems tyrimams buvo naudojamos tik  $G'$  kreivės, kurias lyginant tarpusavyje galima nustatyti, kuri fotopolimerizacijos reakcija vyko greičiau ir kuris gautas polimeras yra standesnis.

Siekiant nustatyti optimalų fotoiniciatoriaus kiekį buvo paruošti ir ištirti reakcijos mišiniai su 1, 3 ir 5 mol.% fotoiniciatoriaus. Kaip pavyzdžiai pateikiamos VD reakcijos mišinių **K1**, **K7** ir **K13** su skirtingais fotoiniciatoriaus kiekiais  $G'$  kreivės (2.2.1.3 pav.) ir VDM reakcijos mišinių su skirtingais fotoiniciatoriaus kiekiais **K5**, **K11** ir **K17**  $G'$  kreivės (2.2.1.4 pav.). Nustatyta, kad fotopolimerizacija greičiausiai vyksta, naudojant 3 mol.% fotoiniciatoriaus (**K7**), tačiau nežymiai standesnis polimeras gaunamas, naudojant 1 mol.% fotoiniciatoriaus (**K1**). Palyginus VDM reakcijos mišinius **K5**, **K11**

ir **K17** nustatyta, kad fotopolimerizacijos reakcija greičiausiai vyksta, naudojant 3 mol.% fotoiniciatoriaus (**K11**), tačiau nežymiai standesnis polimeras gaunamas, naudojant 5 mol.% fotoiniciatoriaus (**K17**). 1 mol.% fotoiniciatoriaus nepakanka greitam polimero tinklo formavimuisi, susidaro nedidelis kiekis radikalų, kurie inicijuoja fotopolimerizacijos reakciją, todėl grandinės augimas vyksta lėtai [58]. 3 mol.% fotoiniciatoriaus yra optimalus kiekis, kurį naudojant pasiekiamas didžiausias reakcijos greitis. Toliau didinant fotoiniciatoriaus kiekį iki 5 mol.% reakcijos trukmė ima didėti. Tai galima paaiškinti dideliu reakcijos metu susidarančių neaktyvių radikalų kiekiu, kurie konkuruoja tarpusavyje polimerizacijos inicijavimo stadijoje, reaguodami su nesočiojo monomero dvigubuoju ryšiu [59]. Remiantis pavyzdžiais ir 2.2.1.1 lentelės duomenimis galima teigti, jog greičiausiai fotopolimerizacija vyksta, naudojant 3 mol.% fotoiniciatoriaus.



2.2.1.3 pav. VD bandinių **K1** (1 mol.% TPOL), **K7** (3 mol.% TPOL) ir **K13** (5 mol.% TPOL)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

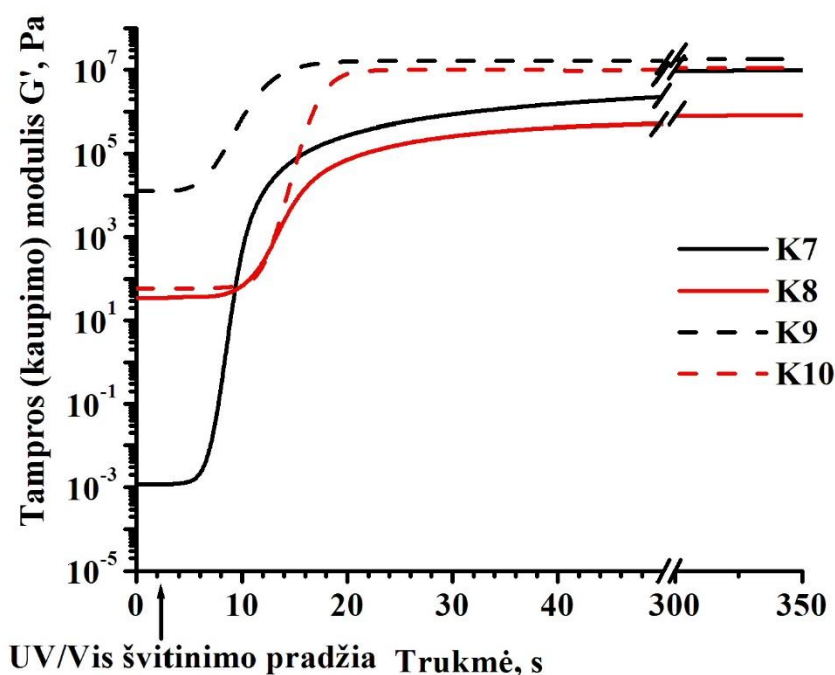


**2.2.1.4 pav.** VDM bandinių **K5** (1 mol.% TPOL), **K11** (3 mol.% TPOL) ir **K17** (5 mol.% TPOL)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

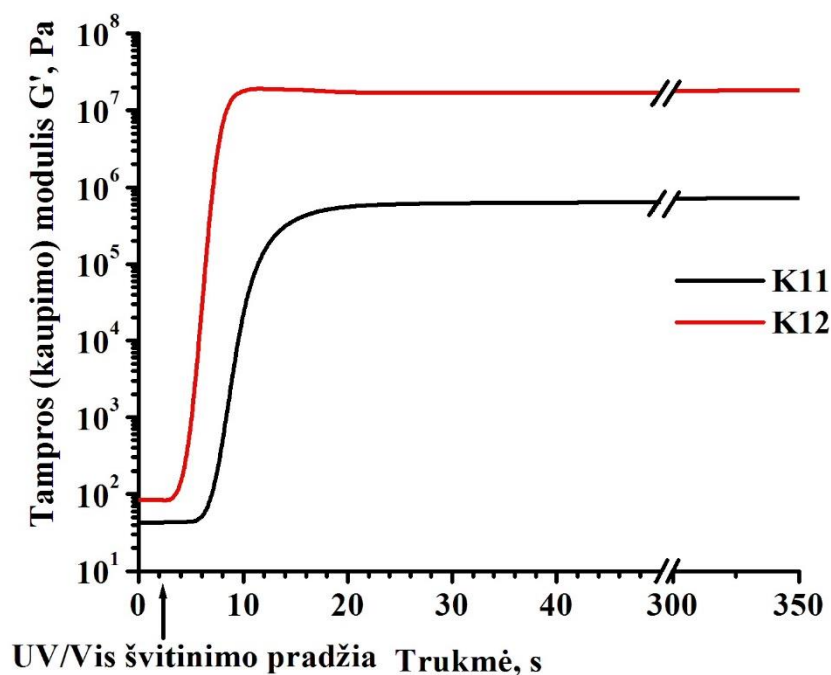
Nustatyta DCM tirpiklio įtaka fotopolimerizacijos kinetikai. Palyginus analogiškas VD bandinių kompozicijas **K7** su **K8** ir **K9** su **K10** (2.2.1.5 pav.), nustatyta, kad gelio taškas pasiekiamas greičiau kompozicijose be DCM. Naudojant DCM reakcijos trukmė pailgėja nuo 7 s. (**K7**) iki 10 s. (**K8**), o polimero standumą nusakanti maksimali  $G'$  vertė sumažėja nuo 9,92 MPa iki 0,81 MPa. Analogiški rezultatai gauti ir palyginus **K9** ir **K10**: fotopolimerizacijos trukmė pailgėjo nuo 6 s. (**K9**) iki 12 s. (**K10**), o polimero standumą nusakanti maksimali  $G'$  vertė sumažėjo nuo 18,1 MPa iki 11,3 MPa. Tirpiklis yra naudojamas mišinio homogenizavimui ir kietų monomerų tirpinimui, tačiau vykstant polimerizacijos reakcijai, grandinės augimo etape, monomero ar fotoiniciatoriaus radikalas gali perimti iš aktyvaus tirpiklio molekulės vandelinio atomą ir sudaryti naują tirpiklio radikalą. Šis radikalas stabdo polimerizacijos reakciją, prisijungdamas prie polimero grandinės ir inicijuodamas grandinės nutrūkimą. Dėl staigaus grandinės nutrūkimo sustabdomas polimerizacijos procesas ir galutiniame gaminyje lieka daugiau nesureagavusių pradinių medžiagų [60]. Todėl tirpiklio naudojimas lėtina fotopolimerizacijos reakciją ir jį naudojant gaunami minkštesni polimerai su mažesniu netirpios frakcijos kiekiu.

Nustatyta 13BDT įtaka fotopolimerizacijai. Palyginus VD bandinius **K7** ir **K9** (2.2.1.4 pav.), nustatyta, jog naudojant 13BDT reakcijos trukmė pailgėja nuo 6 s. (**K9**) iki 7 s. (**K7**), o polimero standumą nusakanti maksimali  $G'$  vertė sumažėja nuo 11,3 MPa iki 9,92 MPa. Analogiški rezultatai gauti ir palyginus VDM bandinius **K11** ir **K12** (2.2.1.6 pav.). Naudojant 13BDT, reakcijos trukmė pailgėja nuo 5 s. (**K12**) iki 7 s. (**K11**), o polimero standumą nusakanti maksimali  $G'$  vertė sumažėja nuo 18,2 MPa iki 0,73 MPa. Tokių rezultatų skirtumą lemia skirtingi polimerizacijos mechanizmai. TPOL yra universalus fotoiniciatorius, galintis inicijuoti ir radikalinę fotopolimerizaciją, ir tiol-eno fotopolimerizaciją. Kaip monomerą naudojant tik akrilatą, vyksta radikalinė fotopolimerizacija. Fotoiniciatorius skyla sudarydamas du radikalus, kurie inicijuoja polimero grandinės augimą. Dėl

didelio susidarančių radikalų reaktyvumo reakcija vyksta greitai. Vykstant radikalinės fotopolimerizacijos reakcijoms susidaro tankus netvarkingai išsidėsčiusių monomero fragmentų polimerinis tinklas. Tiol-eno fotopolimerizacija vyko bandiniuose, kurių sudėtyje be akrilato buvo ir 13BDT. Vykstant tiol-eno fotopolimerizacijai, tioliai yra įjungiami į formuojamą polimero tinklą, gaunamas polimeras su akrilato ir tiolio fragmentais. Dėl atsitiktinių susijungimų tarp tiolradikalo ir akrilato radikalų grandinės nutrūkimo metu gaunama daug skirtingų įvairaus ilgio polimero grandinių. Dėl tokios struktūros polimerai su 13BDT yra ne tokie standūs, kaip grynų akrilatų polimerai [56]. Reakcijos mišinių su 13BDT ir DCM mažesnį reakcijos greitį galima paaikškinti grandinės perdavos reakcijomis, kurių metu susidaro neaktyvūs radikalai [61].



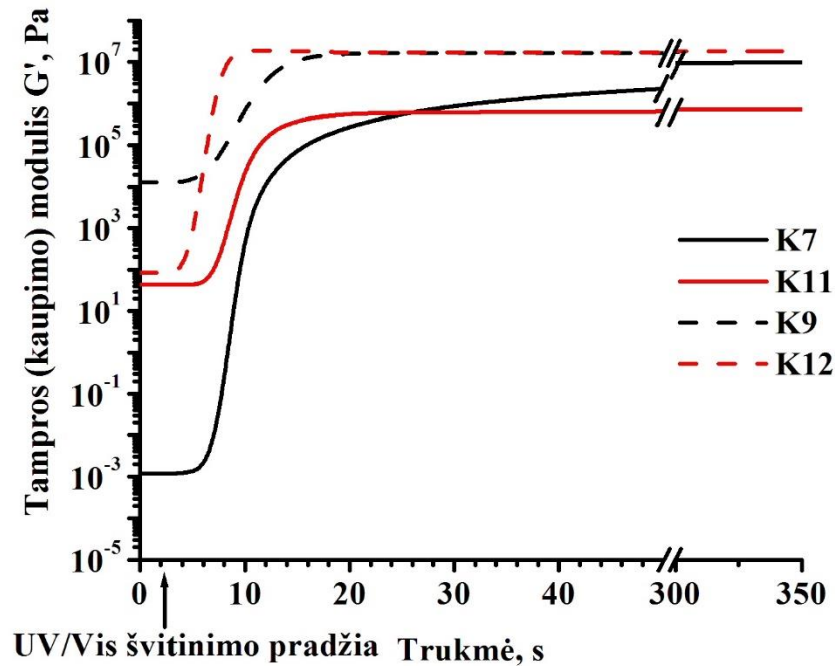
2.2.1.5 pav. VD bandinių **K7** (su 13BDT, be DCM), **K8** (su 13BDT ir DCM), **K9** (be 13BDT ir DCM) ir **K10** (be 13BDT, su DCM)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės



**2.2.1.6 pav.** VDM bandinių **K11** (su 13BDT) ir **K12** (be 13BDT)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

Siekiant nustatyti, kuris vanilino darinys labiau tinkamas fotopolimerizacijai, buvo palyginti VD ir VDM turintys bandiniai **K8** su **K11** ir **K9** su **K12** (2.2.1.7 pav.). VDM keičiant VD, reakcijos trukmė pailgėja nuo 5 s. (**K12**) iki 6 s. (**K9**), o polimero standumą nusakanti maksimali  $G'$  vertė sumažėja nuo 18,2 MPa (**K12**) iki 18,1 MPa (**K9**). Fotopolimerizacijos reakcija vyksta greičiau naudojant VDM, nors akrilgrupė yra aktyvesnė nei metakrilgrupė [62]. Tai galima paaiškinti pradinių reakcijos mišinių spalva. VDM yra baltas, todėl iš jo pagamintos dervos yra skaidrios ir beveik bespalvės, VD yra geltonas, todėl ir dervos gaunamos geltonos. Dėl tamsesnės spalvos UV spinduliuotei sunkiau prasiskverbti į gilesnius VD sluoksnius ir fotopolimerizacija sulėtėja [63]. Reakcijos mišiniuose su tioletais VDM keičiant VD, reakcijos trukmė pailgėja nuo 7 s. (**K11**) iki 10 s. (**K8**), o polimero standumą nusakanti maksimali  $G'$  vertė VD keičiant VDM sumažėja nuo 0,81 MPa (**K8**) iki 0,73 MPa (**K11**).

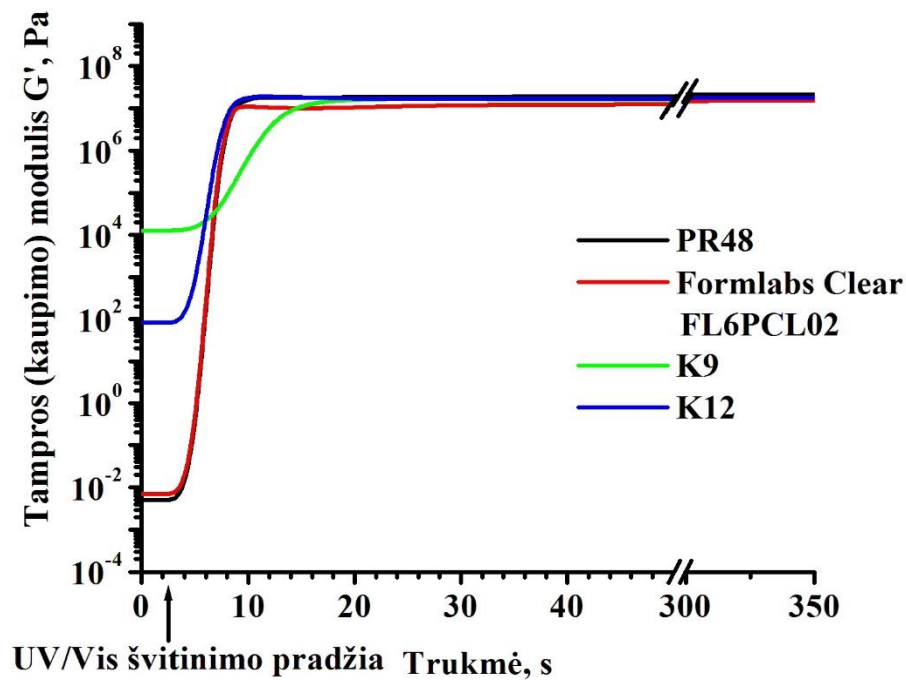




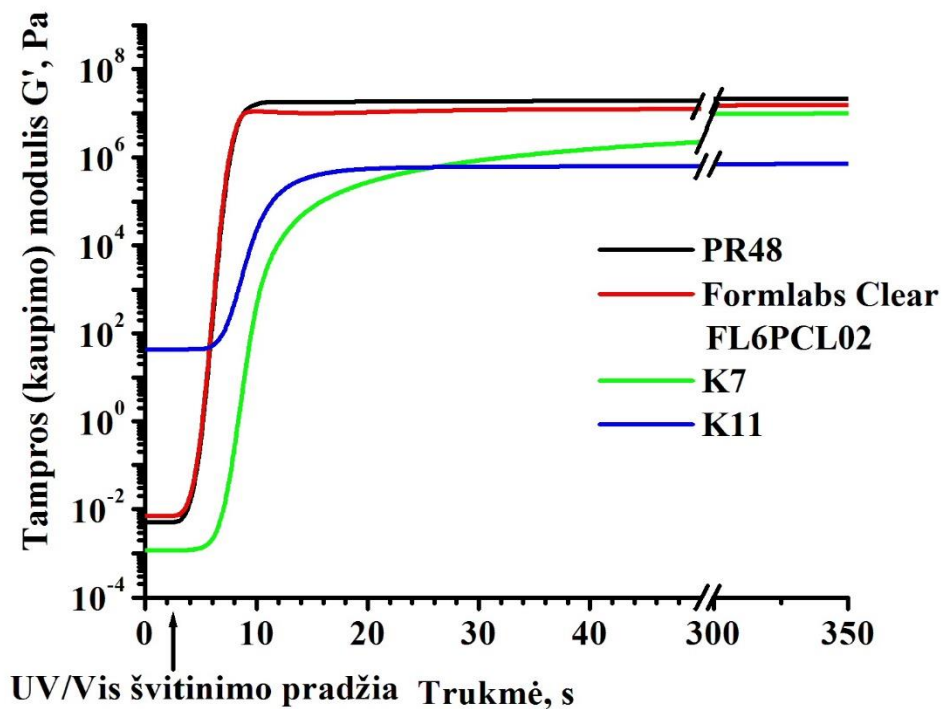
**2.2.1.7 pav.** VD bandinių **K7** (su 13BDT), **K9** (be 13BDT) ir VDM bandinių **K11** (su 13BDT) ir **K12** (be 13BDT)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

Atsižvelgiant į fotopolimerizacijos kinetikos tyrimo rezultatus nuspręsta tolesniuose tyrimuose naudoti reakcijos mišinius, kuriuose naudotas fotoiniciatoriaus kiekis, 3 mol.%, leidžiantis pasiekti didžiausią fotopolimerizacijos reakcijos greitį. Siekiant nustatyti tirpiklio ir tiolių įtaką polimerų struktūrai bei jų terminėms ir mechaninėms savybėms, pasirinkti kompozicijų **K7-K12** reakcijos mišiniai.

Atrinktų bandinių dervos buvo palygintos su plačiai naudojamomis komercinėmis dervomis PR48 ir Formlabs Clear FL6PCL02. Palyginus kompozicijas be 13BDT, **K9** (su VD) ir **K12** (su VDM) (2.2.1.8 pav.), nustatyta, jog gauti polimerai pasižymi panašiu standumu, o VDM dervos **K12** reakcija vyksta netgi nežymiai greičiau nei komercinių dervų PR48 ir Formlabs Clear FL6PCL02 ir gelio tašką pasiekia po 5 sekundžių, tuo tarpu, **K9** pasiekia gelio tašką tik po 7 sekundžių. Kompozicijų su 13BDT palyginimui su komercinėmis dervomis pasirinktos dervos **K7** (su VD) ir **K11** (su VDM) (2.2.1.9 pav.). Nustatyta, jog polimerai, gauti iš komercinių dervų yra daug standesni ir gelio tašką pasiekia greičiau, nei **K7** ir **K11**. Galima daryti išvadą, jog panašiausias į komercines 3D spausdinimui skirtas dervas yra VDM kompozicijos derva be 13BDT – **K12**.



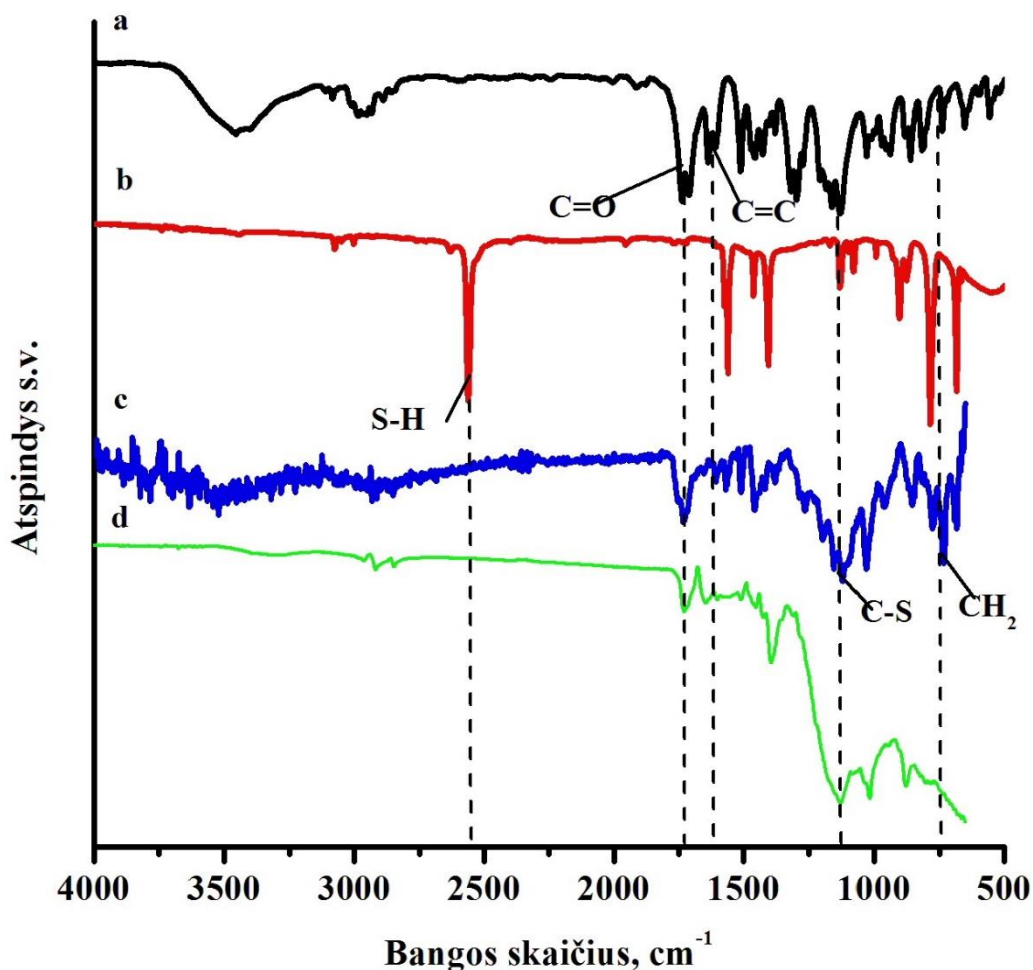
2.2.1.8 pav. PR48, Formlabs Clear FL6PCL02, VD bandinio **K9** (be 13BDT) ir VDM bandinio **K12** (be 13BDT)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės



2.2.1.9 pav. PR48, Formlabs Clear FL6PCL02, VD bandinio **K7** (su 13BDT) ir VDM bandinio **K11** (su 13BDT)  $G'$  kreivių priklausomybė nuo reakcijos trukmės

### 2.2.2. Polimerų struktūra

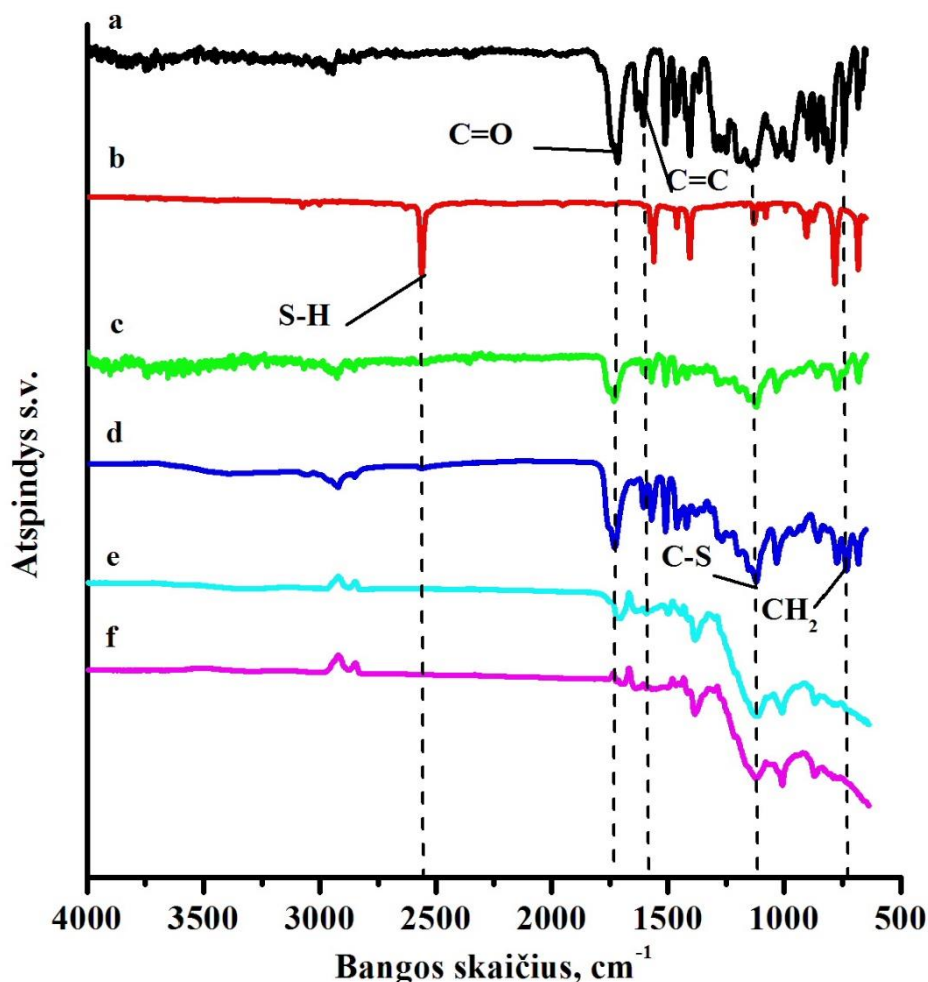
Gautų polimerų struktūros patvirtinimui naudotas FT-IR spektroskopijos metodas. Visais atvejais užfiksuotas monomerų funkcinių grupių sumažėjimas gauto polimero spektre. Kaip pavyzdys pateikiami monomerų ir **K11** bei **K12** polimerų su VDM fragmentais FT-IR spektrai (2.2.2.1 pav.). Polimero **K11** FT-IR spektre matyti stipriai sumažėję akrilgrupių signalai: anglis-anglis dvigubą ryšio ties  $1607\text{ cm}^{-1}$ , ketogrupės ties  $1732\text{ cm}^{-1}$ ,  $1716\text{ cm}^{-1}$ , ir išnykęs tiolgrupės signalas, buvęs ties  $2561\text{ cm}^{-1}$  1,3-benzenditiolio FT-IR spektre. Be to, atsiradę C-S grupei būdingi signalai ties  $1153\text{ cm}^{-1}$ ,  $1119\text{ cm}^{-1}$  ir  $1031\text{ cm}^{-1}$ , bei alifatinei metilengrupei būdingas signalas ties  $737\text{ cm}^{-1}$  parodo, jog fotopolimerizacijos metu susidarė polimeras, nes sureagavo didžioji dalis monomerų funkcinių grupių ir susidarė nauji polimerui būdingi ryšiai. Polimero **K12** spektre sumažėję funkcinių grupių signalai: akrilgrupės anglis-anglis dvigubą ryšio ties  $1603\text{ cm}^{-1}$  ir ketogrupės ties  $1732\text{ cm}^{-1}$ , buvę VDM FT-IR spektre, ir atsiradęs alifatinei metilengrupei būdingas signalas ties  $804\text{ cm}^{-1}$ .



2.2.2.1 pav. VDM (a), 1,3-benzenditiolio (b) ir gautų polimerų **K11** (c) ir **K12** (d) FT-IR spektrai

2.2.2.2 Pav pateikiamas monomerų bei VD polimerų **K7**, **K8**, **K9** ir **K10** FT-IR spektrai. Polimerų **K7** ir **K8** FT-IR spektruose stipriai sumažėję akrilgrupių signalai: anglis-anglis dvigubą ryšio ties  $1619\text{ cm}^{-1}$ , ketogrupės ties  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1754\text{ cm}^{-1}$ , ir išnykęs tiolgrupės signalas, buvęs ties  $2561\text{ cm}^{-1}$  1,3-benzenditiolio FT-IR spektre, ir atsiradę C-S grupei būdingi signalai ties  $1153\text{ cm}^{-1}$ ,  $1119\text{ cm}^{-1}$  ir  $1031\text{ cm}^{-1}$ , bei alifatinei metilengrupei būdingas signalas ties  $773\text{ cm}^{-1}$  ir  $774\text{ cm}^{-1}$  parodo, jog

fotopolimerizacijos metu susidarė polimerai, nes sureagavo didžioji dalis monomerų funkcinių grupių ir susidarė nauji polimerui būdingi ryšiai. Palyginus **K7** ir **K8** polimerus taip pat pastebime, jog polimero **K7**, kurį gaunant nenaudotas tirpiklis, FT-IR spektre akrilgrupių signalai sumažėjo labiau, nei polimero **K8**, kurio reakcijos mišinyje buvo tirpiklio, FT-IR spektre. Polimerų **K9** ir **K10** spektruose sumažėję funkcinių grupių signalai: akrilgrupės anglis-anglis dvigubą ryšio ties  $1603\text{ cm}^{-1}$  ir ketogrupės ties  $1732\text{ cm}^{-1}$ , buvę monomerų FTIR spektruose, ir atsiradęs alifatinei metilengrupei būdingas signalas ties  $802\text{ cm}^{-1}$  ir  $801\text{ cm}^{-1}$ , parodo, jog fotopolimerizacijos metu susidarė polimerai. Palyginus **K9** ir **K10** polimerų FT-IR spektrus gauname analogiškus rezultatus, kaip ir lyginant **K7** ir **K8** polimerų FT-IR spektrus. Polimero **K9**, kuriam gauti nenaudotas tirpiklis, FT-IR spektre akrilgrupių signalai sumažėjo labiau, nei polimero **K10**, kurio reakcijos mišinyje buvo tirpiklis, FT-IR spektre. Galima daryti išvadą, jog tirpiklio naudojimas mažina sureagavusių akrilgrupių kiekį.



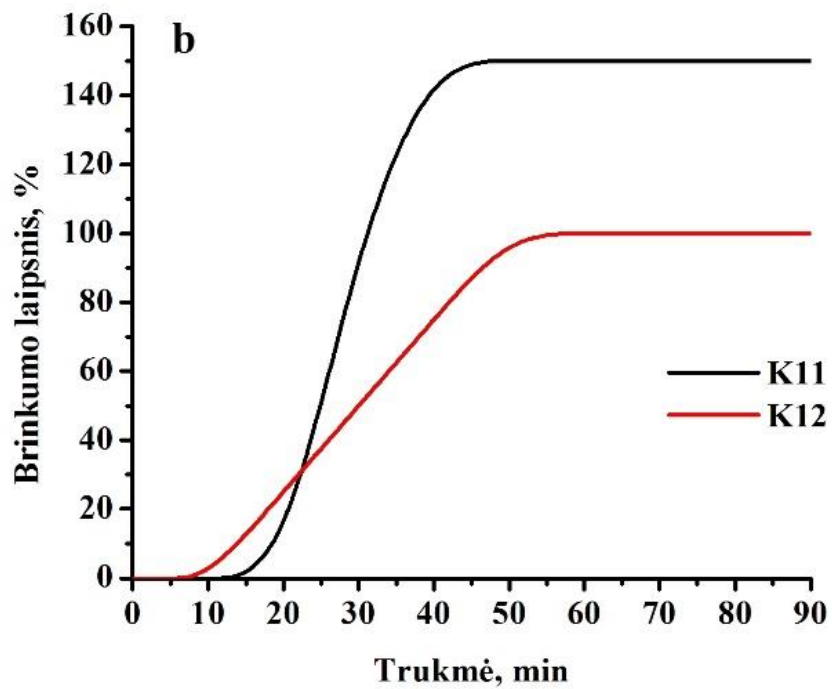
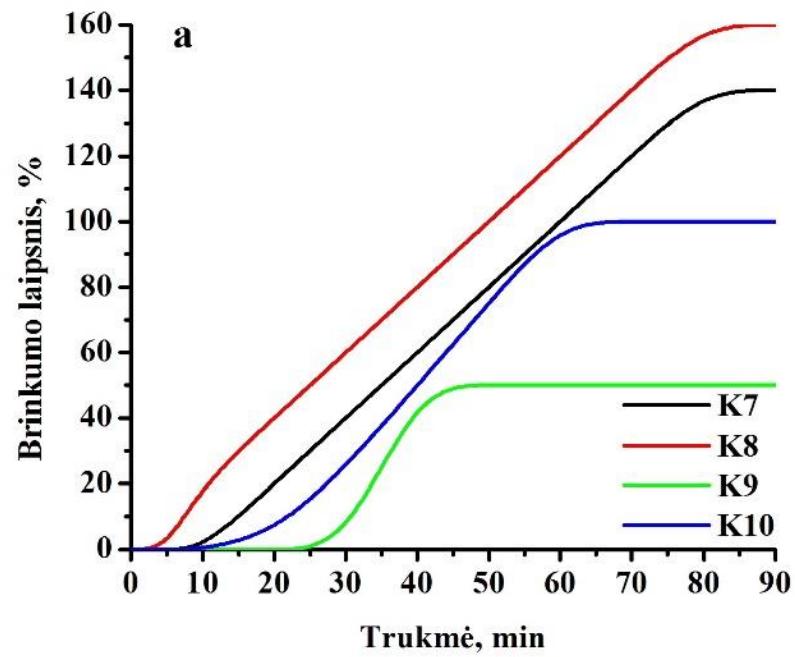
**2.2.2.2 pav.** VD (a), 1,3-benzenditiolio (b) ir gautų polimerų **K7** (c), **K8** (d), **K9** (e) ir **K10** (f) FT-IR spektrai

Nustatyta, jog netirpios frakcijos kiekis bandiniuose buvo nuo 77 % iki 96 %. Gauti rezultatai pateikti 2.2.2.1 lentelėje. Palyginus **K7** su **K8** ir **K9** su **K10** nustatyta, kad netirpios frakcijos kiekis didesnis polimeruose, kurių sintezėje nenaudotas tirpiklis ir siekia atitinkamai 95 % ir 96 %. Tuo tarpu polimerų, kurių sintezėje naudotas tirpiklis, netirpios frakcijos kiekis yra tik 77 %. Analogiški

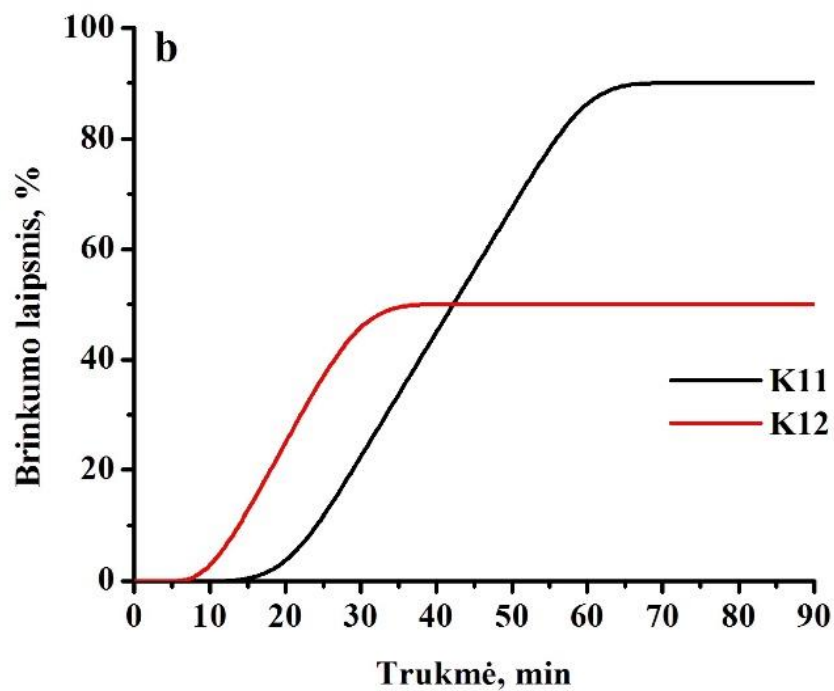
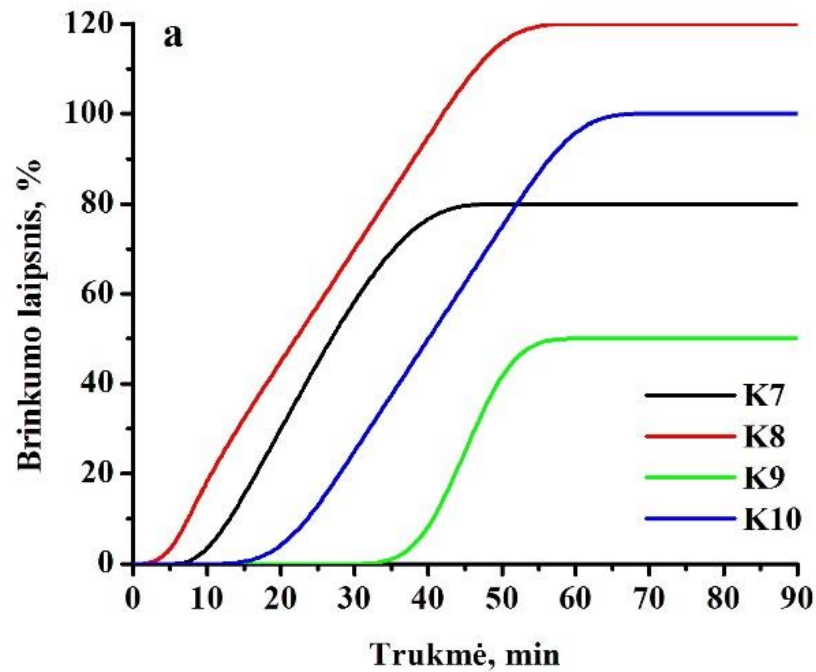
rezultatai matomi ir tinklo tankio skaičiavimuose. **K7** ir **K9** polimerų tinklo tankis yra  $3979 \text{ mol/m}^3$  ir  $7260 \text{ mol/m}^3$ , o atitinkamų polimerų **K8** ir **K10**, kurių sudėtyje yra tirpiklio, tinklo tankis yra  $324 \text{ mol/m}^3$  ir  $4547 \text{ mol/m}^3$ . Šiais dėsniniais galima pagrįsti anksčiau minėtą tirpiklio savybę stabdyti fotopolimerizacijos reakciją ir sumažinti polimero netirpios frakcijos kiekį bei padidinti nesureagavusių monomerų likutį polimere.

Tiolio naudojimas polimerų kompozicijose neturi daug įtakos netirpios frakcijos kiekiui. Lyginant **K7** su **K9** ir **K11** su **K12** nustatyta, jog naudojant tiolį VD polimerų netirpios frakcijos frakcijos kiekis sumažėja nežymiai, nuo 96 % iki 95 %, o VDM polimerų – nuo 89 % iki 87 %. Daug didesnę įtaką tiolio pridėjimas daro tinklo tankiui. Palyginus polimerus su VD fragmentais, **K7** su **K9**, nustatyta, kad tinklo tankis naudojant tiolį sumažėja nuo  $7260 \text{ mol/m}^3$  iki  $3979 \text{ mol/m}^3$ . VDM polimerų tinklo tankis taip pat sumažėja. Lyginant polimerus **K11** ir **K12** nustatyta, jog tinklo tankis, sintezei naudojant tiolį, sumažėja nuo  $7281 \text{ mol/m}^3$  iki  $291 \text{ mol/m}^3$ . Šiuos dėsninumus galima paaiškinti reakcijos mechanizmų skirtumais. Esant radikaliniam mechanizmui reakcija vyksta greičiau ir susidaro tankesnis polimero tinklas, dėl didelio susidarančių radikalų reaktyvumo. Tioleno fotopolimerizacijoje, kurioje dalyvauja tioliai, susiformuoja retesnis polimerų tinklas, sudarytas iš tiolio ir akrilato fragmentų dėl grandinės perdavos reakcijų metu susidarančių neaktyvių radikalų.

Atlikus brinkimo bandymą nustatyta, jog polimerų brinkimo laipsnis chloroforme yra (50 – 160) %, o toluene (50 – 120) % (2.2.2.1 lentelė). VD polimerų ir VDM polimerų brinkimo kinetinės kreivės pateiktos 2.2.2.3 pav. ir 2.2.2.4 pav.



2.2.2.3 pav. VD polimerų (a) ir VDM polimerų (b) brinkimo chloroforme kinetinės kreivės



2.2.2.4 pav. VD polimerų (a) ir VDM polimerų (b) brinkimo toluene kinetinės kreivės

Atlikus brinkimo tyrimą nustatyta, jog visi polimerai labiau brinksta chloroforme. Visais atvejais labiau brinko polimerai, kurių sudėtyje yra 13BDT, dėl jų mažesnio tinklo tankio ir didesnių tinklo akučių. Lyginant VD polimerus **K7** ir **K9** bei **K8** ir **K10** nustatyta, kad chloroforme jų brinkumo laipsniai yra 140 % ir 50 % bei 160 % ir 100 %. Brinkinant toluene gauti analogiško dėsnigumo rezultatai – **K7** ir **K9** bei **K8** ir **K10** brinkumo laipsniai yra 80 % ir 50 % bei 120 % ir 100 %. DCM naudojant reakcijos mišinyje, gaunami mažesnio tinklo tankio polimerai, todėl padidėja jų brinkumo laipsnis. Polimerų **K7** ir **K8** brinkumo laipsnis padidėja nuo 140 % iki 160 % chloroforme ir nuo 80

% iki 120 % toluene dėl DCM naudojimo reakcijos mišinyje. Analogiški rezultatai gauti ir lyginant **K9** su **K10** polimerus. Dėl DCM naudojimo reakcijos mišinyje, polimerų brinkumo laipsnis chloroforme ir toluene padidėja nuo 50 % iki 100 %. Lyginant analogiškus VD ir VDM polimerus (**K8** ir **K11**) pastebėta, jog VD polimerai brinksta labiau. Tai galima paaiškinti mažesniu VD polimerų tinklo tankiu.

Polimerų brinkumo laipsnis priklauso nuo polimero tinklo tankio. Iš tinklo tankio vertės ir polimero brinkumo laipsnio galima spręsti apie tinklo akučių dydį. Mažesnė tinklo tankio reikšmė parodo, jog tinklo akutės polimere yra didesnės. Į didesnes tinklo akutes gali prasiskverbti didesnis kiekis tirpiklio. Pavyzdžiui, polimero **K9**, kurio tinklo tankis yra 7260 mol/m<sup>3</sup>, brinkumo laipsnis chloroforme ir toluene yra 50 %, o polimero **K8**, kurio tinklo tankis yra 324 mol/m<sup>3</sup>, brinkumo laipsnis toluene yra 120 %, o chloroforme net 160 %.

VD ir VDM didesnę brinkumo laipsnį chloroforme galima paaiškinti ir polimero bei tirpiklio giminiškumu. VD ir VDM molekulėse esantys deguonies atomai didina molekulių poliškumą. Dėl šios priežasties polinio tirpiklio chloroformo molekulės prasiskverbia giliau į polimerą ir jis labiau brinksta.

Iš brinkimo kinetinių kreivių taip pat galime pastebėti, jog beveik visi polimerai pradeda brinkti ne iškart, o tik po tam tikro laiko tarpo, praleisto tirpiklyje. VDM polimerai chloroforme ir toluene pradeda brinkti tokiu pačiu metu, po 7 min. kai reakcijų mišiniuose naudotas tiolis ir po 15 min. reakcijų mišiniuose be tiolio. VD kompozicijose greičiausiai pradėjo brinkti polimeras **K8** su 13BDT ir DCM. Abiejuose tirpikliuose jis pradėjo brinkti iškart. Mažiausiai brinko VD polimeras **K9**, kurio sintezei nenaudotas DCM ir 13BDT. Toluene jis pradėjo brinkti po 35 min., o chloroforme – po 25 min. nuo bandymo pradžios. Šie dėsningumai taip pat paaiškinami mažesniu tinklo tankiu, gaunamu reakcijos mišinyje naudojant tiolį ir tirpiklį.

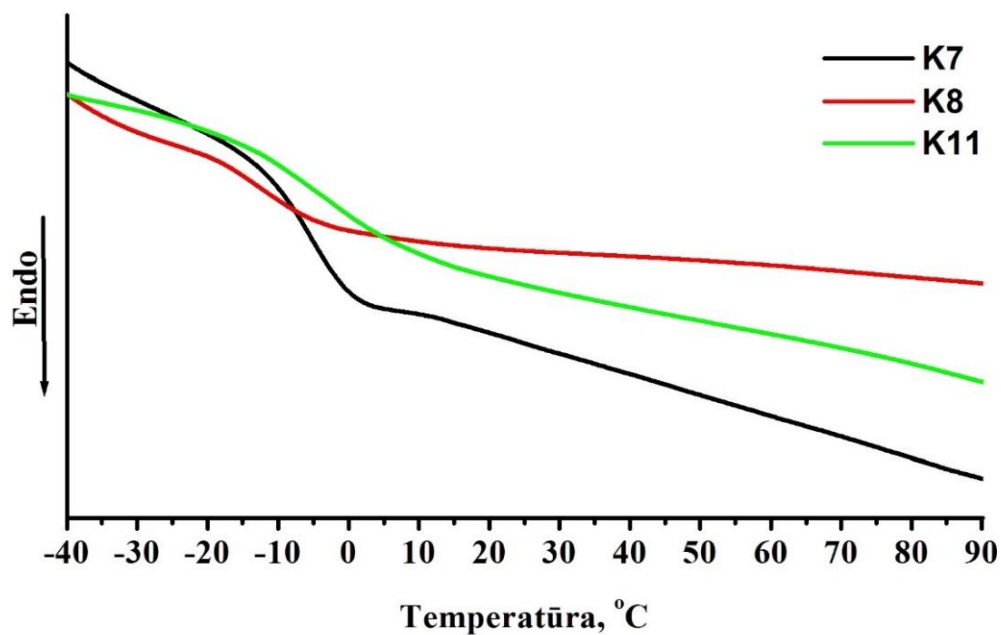
**2.2.2.1 lentelė.** Polimerų netirpios frakcijos kiekis ir brinkumo laipsnis

Bandinys	Netirpios frakcijos kiekis polimere, %	Tinklo tankis, mol/m <sup>3</sup>	Brinkumo laipsnis chloroforme, %	Brinkumo laipsnis toluene, %
<b>K7</b>	95	3979	140	80
<b>K8</b>	77	324	160	120
<b>K9</b>	96	7260	50	50
<b>K10</b>	77	4547	100	100
<b>K11</b>	87	291	150	90
<b>K12</b>	89	7281	100	50

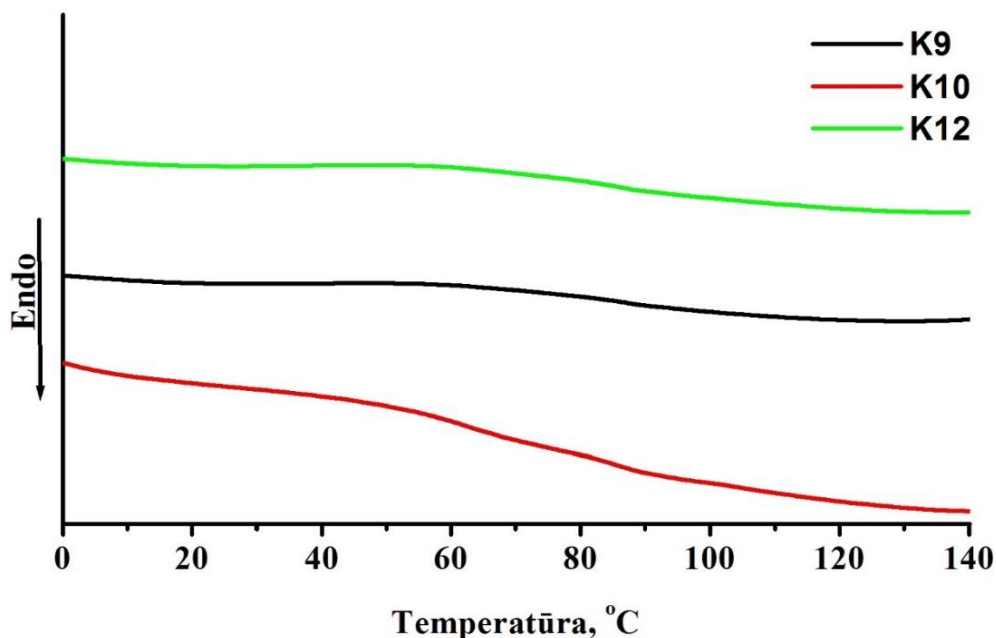
### 2.2.3. Terminės polimerų savybės

Polimerų stiklėjimo temperatūra nustatyta DSC metodu. DSC antro kaitinimo termogramos pateiktos 2.2.3.1 ir 2.2.3.2 pav. Nustatyta, kad visi tirti polimerai yra amorfinės medžiagos, nes DSC termogramose matyti tik medžiagų virsmas stiklas-skystis. Polimerų stiklėjimo temperatūros ( $T_s$ ) vertės pateiktos 2.2.3.1 lentelėje.





2.2.3.1 pav. Polimerų su 13BDT DSC antro kaitinimo termogramos



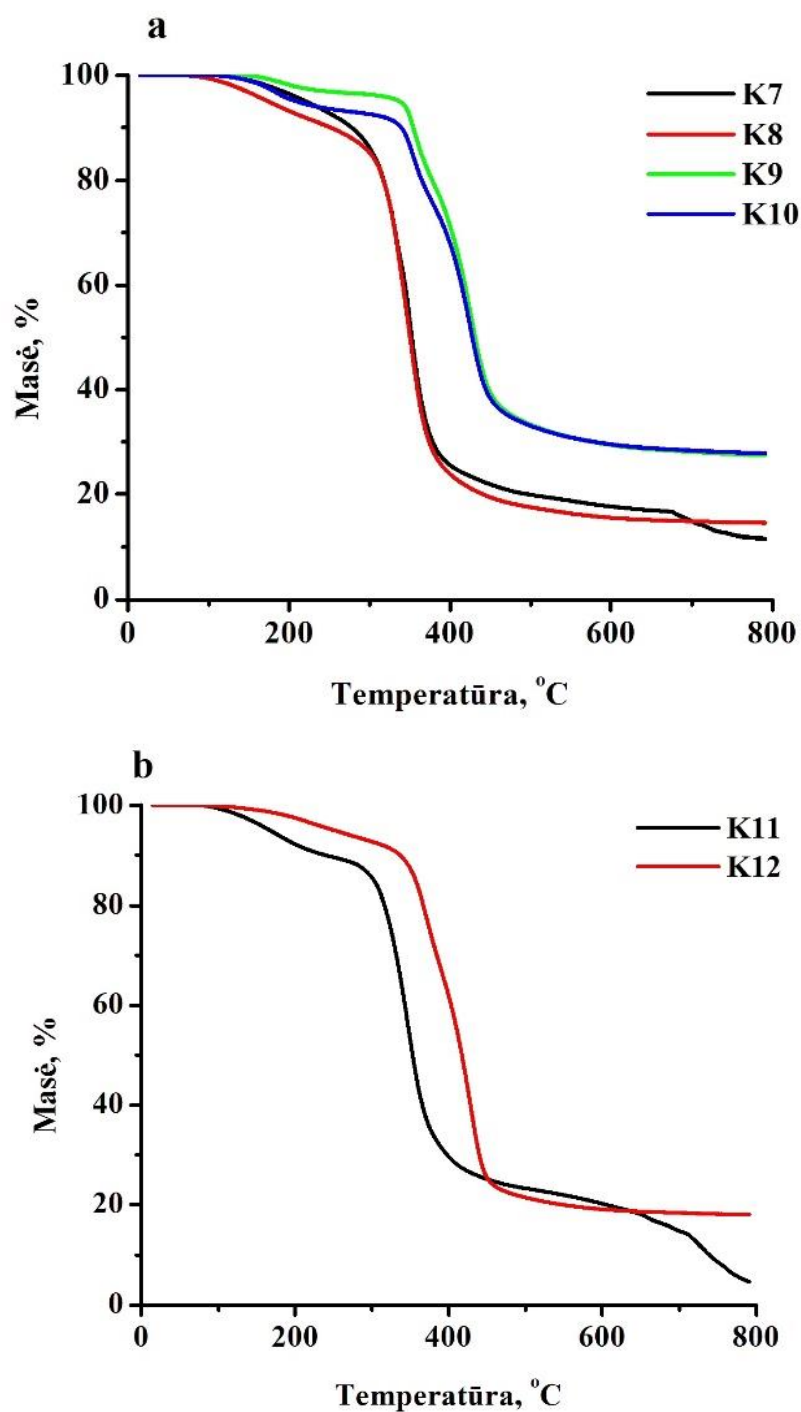
2.2.3.2 pav. Polimerų be 13BDT DSC antro kaitinimo termogramos

Auksčiausia stiklėjimo temperatūra pasižymi VD ir VDM polimerai be 13BDT **K10** ir **K12**. VD ir VDM polimerų su 13BDT **K8** ir **K11** stiklėjimo temperatūra daug mažesnė dėl mažesnio tinklo tankio ir netirpios frakcijos kiekio. Tirpiklio naudojimas polimeruose su 13BDT nedaro daug įtakos stiklėjimo temperatūrai, VD ir VDM polimerų stiklėjimo temperatūra yra žema,  $-6 - -4$  °C. Nepaisant

žemos stiklėjimo temperatūros šie polimerai yra kietos medžiagos kambario temperatūroje. Tai galima paaiškinti mažesniu jų tinklo tankiu dėl didelio kiekio linijinių ir šakotų makromolekulių, susidariusių fotopolimerizacijos metu [64]. Nenaudojant tiolio gautų polimerų DSC termogramose pastebimas didelis stiklėjimo temperatūros sumažėjimas kompozicijose su tirpikliu. Didesnė stiklėjimo temperatūra yra būdinga polimerams, kurių struktūroje yra daug skersinių ryšių [65]. Dėl tirpiklio naudojimo kinta polimero struktūra, mažėja skersinių ryšių, tuo pačiu mažėja ir tinklo tankis, todėl lyginant **K9** ir **K10** matyti, jog pridėjus tirpiklio į reakcijos mišinį, gautų polimerų stiklėjimo temperatūra sumažėja nuo 87 °C iki 63 °C. Galime teigti, jog didžiausią įtaką polimerų stiklėjimo temperatūrai daro 13BDT, nenaudojant 13BDT reakcijos mišinyje, stiklėjimo temperatūra kinta nuo 63 °C iki 87 °C, o ją naudojant kinta nuo -6 °C iki -4 °C.

Polimerų, kurių sudėtyje naudotas 13BDT stiklėjimo temperatūra yra panaši į polimerų, gautų iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir 13BDT ( $T_s$ : -8 – 1 °C) [66] ir polimerų, susintetintų iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir VDM ( $T_s$ : -2,6 – -1,6 °C) [67], kurie yra laikomi tinkamais naudoti kaip dervos 3D spausdinimui.

Polimerų terminės destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, ( $T_{des.-10\%}$ ) VDM polimeruose yra mažesnė (250 – 340 °C), nei analogiškuose VD polimeruose (240 – 350 °C) dėl didesnio VD polimerų tinklo tankio ( 2.2.3.1 lentelė) [68].



2.2.3.3 pav. VD polimerų (a) ir VDM (b) polimerų TGA termogramos

Analizuojant gautus rezultatus nustatyta, jog VD ir VDM polimeruose 10 % masės nuostoliai yra didesni tų polimerų, kuriuos sintetinant naudotas 13BDT. Šis dėsningumas aiškinamas mažesniu polimerų tinklo tankiu. Lyginant **K7** su **K8** ir **K9** su **K10** polimerus nustatyta, jog masės nuostoliai yra didesni, kai naudojamas tirpiklis. Tai aiškinama tirpiklio savybe lėtinti fotopolimerizaciją ir mažinti tinklo tankį. Pridėjus tirpiklio į pradinę reakcijos mišinį su 13BDT, 10 % masės nuostolių temperatūra sumažėjo nuo 270 °C iki 240 °C, o polimeruose, kurių sintezei nebuvo naudotas 13BDT,

temperatūra sumažėjo nuo 350 °C iki 330 °C. Nustatyta, kad polimerai, kurių sintezei nenaudotas 13BDT, yra termiškai atsparesni, kai naudotas VD (**K9**) vietoj VDM (**K12**). Keičiant VD fragmentus VDM fragmentais 10 % masės nuostolių temperatūra sumažėja nuo 350 °C iki 340 °C.

Gautų tinklinių polimerų terminė destrukcija vyksta dvejomis arba trejomis pakopomis. Didesnis pakopų skaičius ir žemesnė  $T_{des.-10\%}$  temperatūra gali būti aiškinama didesniu linijinių ar šakotų makromolekulių kiekiu polimere ir mažesniu tinklo tankiu. Žinoma, jog didesnis terminis stabilumas yra tiesiogiai susijęs su didesniu polimerų tinklo tankiu [68]. Nustatyta, kad terminės destrukcijos pabaigoje polimerų bandinių su 13BDT fragmentais lieka mažesnis likutis (4,61 – 14,54 %) nei bandinių be 13BDT fragmentų (18,05 – 27,85 %) likutis. Likučio kiekis gali būti aiškinamas polimeruose vykstančiomis terminėmis reakcijomis. Kaitinant polimerą vyksta skilimo, jungimosi ir persigrupavimo reakcijos. Jei polimere yra daug nesureagavusių funkcinių grupių, vietoj skilimo iš pradžių vyksta jungimosi reakcijos, dėl kurių terminio skilimo pabaigoje fiksuojamas didesnis likučio kiekis [69]. Tai netiesiogiai patvirtina, jog polimeruose su 13BDT fragmentais likę daugiau nesureagavusių funkcinių grupių.

Gautų polimerų destrukcijos temperatūra yra panaši į polimerų, susintetintų iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir VDM ( $T_{des.-10\%}$ : 268 – 363 °C), taip pat panaši ir šių polimerų stiklėjimo temperatūra ( $T_s$ : -4,1 – 102,9 °C) [27]. Dėl šių savybių šie polimerai gali būti naudojami kompozitų dangų gamyboje.

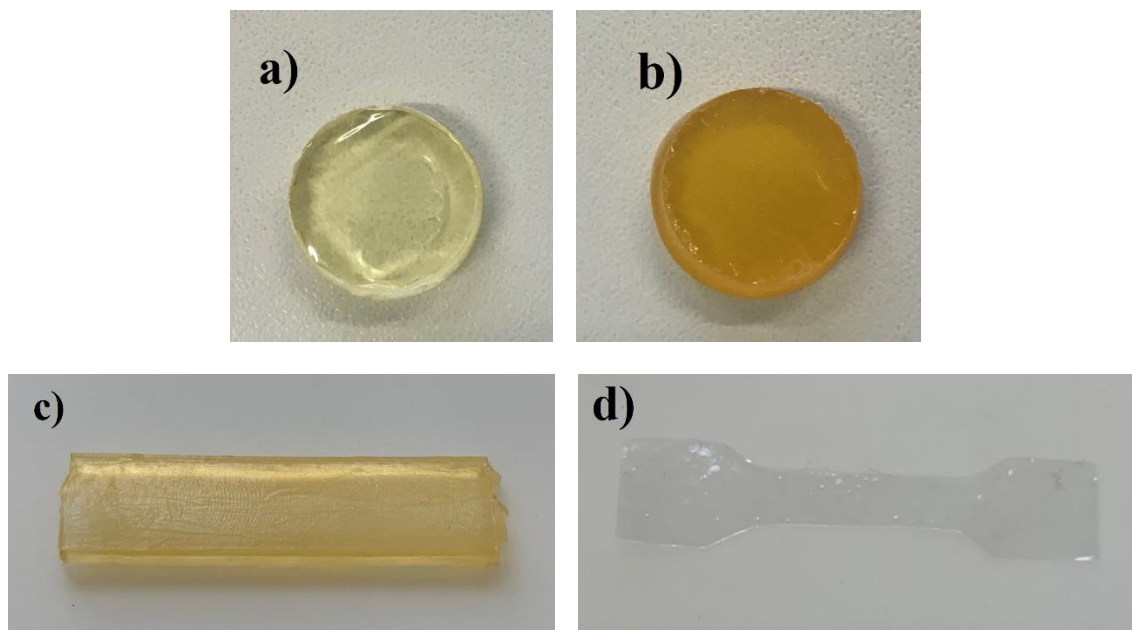
#### 2.2.3.1 lentelė. Polimerų terminės charakteristikos

Bandinys	$T_{des.-10\%}$ , °C	$T_s$ , °C
<b>K7</b>	270	-5
<b>K8</b>	240	-6
<b>K9</b>	350	87
<b>K10</b>	330	63
<b>K11</b>	250	-4
<b>K12</b>	340	86

#### 2.2.4. Mechaninės polimerų savybės

Polimerų mechaninės savybės nustatyti atlikti gniuždymo, tempimo ir lenkimo bandymai. Polimerų, kurie sintetinti be 13BDT ir su DCM (**K10** ir **K12**), minėtų bandymų atlikti nepavyko dėl bandinių trapumo.

**K7** ir **K11** bandinių pavyzdžiai, naudoti gniuždymo, lenkimo ir tempimo bandymuose, pateikti 2.2.4.1 paveiksle. Visi gauti bandiniai yra skaidrūs, tačiau turi gelsvo atspalvio. VD bandiniai yra labiau gelsvi nei VDM bandiniai. Spalva intensyvėja, storėjant bandinio sluoksniui, plonose tempimo plėvelėse spalvos beveik nesimato, o storiausiuose gniuždymo bandiniuose ji jau aiškiai matoma.



**2.2.4.1 pav. K11 (a) ir K7 (b) gniuždymo bandyme naudotų bandinių pavyzdžiai, K7 (c) lenkimo bandyme naudoto bandinio pavyzdys ir K11 (d) tempimo bandyme naudoto bandinio pavyzdys**

Medžiagos atsparumą gniuždymui arba tempimui apibūdina Jungo modulis. Kuo Jungo modulis mažesnis, tuo medžiaga yra minkštesnė ir elastingesnė [70]. Medžiagos kietumas priklauso nuo jos vidinės struktūros. Kuo daugiau linijinių ir šakotų grandinių yra polimere ir kuo mažesnis netirpios frakcijos kiekis, tuo polimeras minkštesnis [67].

Nustatyta, jog DCM naudojimas reakcijos mišinyje mažina gauto polimero tinklo tankį ir netirpios frakcijos kiekį, todėl, įdėjus į **K7** sistemą tirpiklio, Jungo modulis sumažėjo nuo 0,94 MPa iki 0,18 MPa, o deformacija gniuždant padidėjo nuo 10,55 % iki 55,60 %. Tiolio naudojimas reakcijos mišinyje taip pat sumažino polimero tinklo tankį ir netirpios frakcijos kiekį. Lyginant **K7** ir **K9** nustatyta, jog, į sistemą įdėjus tiolio, Jungo modulis gniuždant sumažėjo nuo 2,01 MPa iki 0,94 MPa, o deformacija gniuždant padidėjo nuo 4,95 % iki 10,55 %.

Kiečiausias gautas polimeras **K9** pasižymi mažiausia deformacija gniuždant ir didžiausiu Jungo moduli.

Gauti polimerai palyginti su polimerais, gautais iš komercinių dervų PR48 ir Formlabs Clear FL6PCL02. Komercinių polimerų deformacija gniuždant yra daug mažesnė (1,39 – 1,79 %), o Jungo modulis gniuždant yra daug didesnis (5,56 – 7,17 MPa), nei polimerų **K7**, **K8**, **K9** ir **K11**. Tirti polimerai taip pat pasižymi šiek tiek mažesniu Jungo moduli gniuždant nei polimerai, susintetinti iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir 13BDT (1,5 – 2,5 MPa) [66]. Panašiausias į komercinius polimerus yra VD polimeras **K9**.

Lenkimo bandymo metu nustatyta jėga, kuria veikiant polimeras sulinksta iki 30 %. Ši jėga nusako polimerų pasipriešinimą lenkimui ir jų minkštumą. Kuo mažesnė jėga, tuo polimerai yra minkštesni ir lengviau linksta. Rezultatai pateikti 2.2.4.1 lentelėje.

Bandymo metu nustatyta, kad polimerai su 13BDT yra lankstūs, juos galima lengvai sulenkti ir lenkiant jie nelūžta. Tuo tarpu polimerai be 13BDT yra daug kietesni ir beveik nelinksta. Lyginant gautus rezultatus galima pastebėti, jog lenkimo bandymo metu gauti rezultatai panašūs į gautus

gniuždymo bandymo metu. Polimeras **K9** yra kietiausias, jį lenkiant reikalinga 3,647 N jėga. Lengviausiai sulenkiamas VDM polimeras su 13BDT fragmentais. Lyginant VDM polimerą su analogišku VD polimeru, nustatyta, kad VDM polimeras yra minkštesnis. VDM polimero **K11** bandiniui sulenkti reikalinga 0,015 N jėga, o VD polimero **K8** bandiniui sulenkti reikalinga 0,018 N jėga. Lyginant **K7** ir **K8** bandnius pastebėta, kad, kaip ir gniuždymo bandymo metu, tirpiklio pridėjimas į kompoziciją minkština gautą polimerą dėl gaunamo mažesnio tinklo tankio ir didesnio linijinių bei šakotų fragmentų kiekio polimere. Pridėjus tirpiklio į reakcijos mišinį, jėga, reikalinga bandinį sulenkti, sumažėja nuo 0,179 N iki 0,018 N.

Lenkimo metu gauti rezultatai palyginti su polimerų, gautų iš komercinių dervų PR48 ir Formlabs Clear FL6PCL02 lenkimo rezultatais. Nustatyta, jog PR48 yra panašus į polimerą **K9**, nes jam sulenkti 30 % reikalinga jėga (3,39 N) yra artima jėgai, reikalingai sulenkti **K9** (3,65 N). Formlabs Clear FL6PCL02 yra panašesnis į polimerus, kurių sudėtyje yra 13BDT, tačiau jam sulenkti reikalinga šiek tiek didesnė jėga (0,42 N).

Tempimo bandymo metu nustatytas polimerų tempiamasis stipris, santykinė išūša trūkio metu ir tamprumo modulis pateikti 2.2.4.1 lentelėje.

**2.2.4.1 lentelė.** Polimerų mechaninės charakteristikos tempiant

Bandinys	Deformacija gniuždant, %	Jungo modulis gniuždant, MPa	Jėga, reikalinga bandinį sulenkti 30 %, N	Tempiamasis stipris, MPa	Santykinė išūša trūkio metu, %	Tamprumo modulis, MPa
<b>K7</b>	10,55 ± 0,02	0,94 ± 0,02	0,179 ± 0,40	5 ± 0.9	31 ± 3.60	16 ± 4.6
<b>K8</b>	55,60 ± 0,08	0,18 ± 0,08	0,018 ± 0,01	2,48 ± 0.09	10,2 ± 3.8	9,08 ± 2.1
<b>K9</b>	4,95 ± 0,02	2,01 ± 0,02	3,647 ± 0,04	-	-	-
<b>K11</b>	14,29 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,015 ± 0,02	25 ± 1.5	0.5 ± 0.02	2953 ± 9.5

Polimerų tempimo bandymo metu pavyko ištirti tik tuos polimerus, kurių sintezei buvo naudotas 13BDT, **K7**, **K8** ir **K11**. Polimerų **K9**, **K10** ir **K12** ištirti nepavyko dėl jų trapumo. Didžiausias tempiamasis stipris ir tamprumo modulis nustatytas VDM polimere **K11**. Šio polimero santykinė išūša trūkio metu yra mažiausia – 0,5 %. Tai parodo, jog plonos VDM polimero plėvelės yra trapios ir tempiant lengvai trūksta. Dėl tirpiklio naudojimo pasikeitusi polimerų struktūra mažina polimerų tąsumą, lyginant polimerą **K7**, kurio sintezei nenaudotas tirpiklis, su polimeru **K8**, kurio sintezei naudotas tirpiklis, nustatyta, jog santykinė išūša trūkio metu sumažėja nuo 31 % iki 10 %. Didžiausia santykinė išūša trūkio metu fiksuota **K7** polimerui su VD fragmentais. Tempiant šį polimerą jis tįsta, tik vėliau nutrūksta, pasiekęs 31 % pailgėjimą.

Ankstesnių bandymų metu nustatyta, jog VD polimerai yra kietesni ir jiems sulenkti reikia didesnės jėgos, nei polimerams su VDM fragmentais. Tempimo bandymas parodo, jog VD polimerai yra elastiškesni, linkę tįsti tempiant, o VDM polimerai yra trapesni ir linkę trūkti tempiant. Galima daryti išvadą, jog VD polimerai nors ir kietesni, nei VDM polimerai, tačiau yra elastiškesni.

Polimerai, susintetinti iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus ir vanilino dimetakrilato pasižymi panašiomis savybėmis juos tempiant. Jų tempiamasis stipris (0,3 – 27,9 MPa), santykinė išūša trūkio

metu (3,0 – 15,2 %) ir tamprumo modulis (3,2 – 1206,1 MPa) [67] yra artimi polimerų, gautų iš VD ar VDM su 13BDT. Tai parodo, jog šie polimerai yra tinkami naudoti polimerinių dangų gamybai.

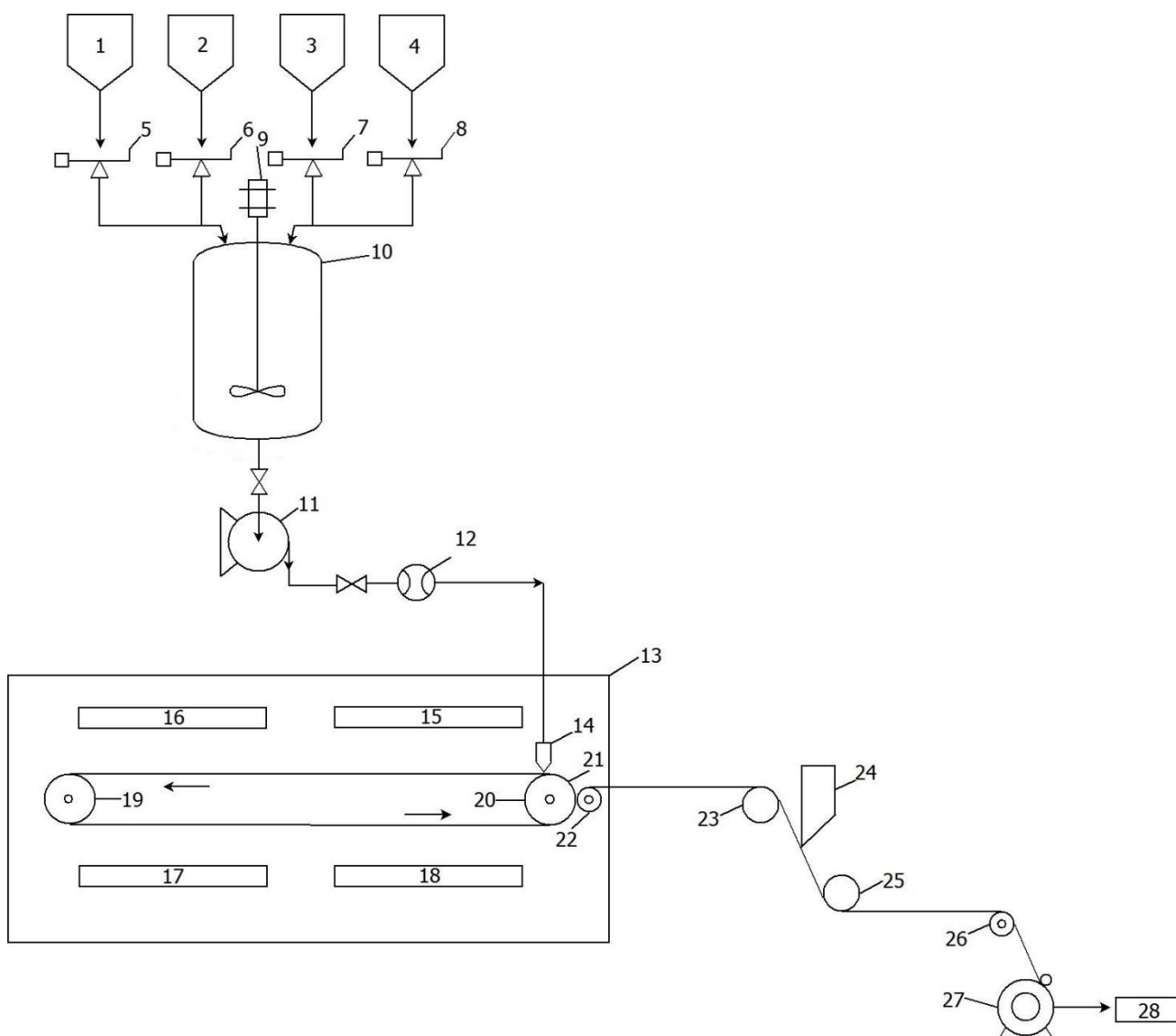
### **2.2.5. Tyrimo rezultatų apibendrinimas**

Polimerai, kurių sudėtyje yra 1,3-benzenditiolio fragmentų (**K7**, **K8** ir **K11**) yra elastiškesni, juos sulenkti reikalinga mažesnė jėga, o gniuždant pasiekiamos didesnės deformacijos, lyginant juos su polimerais be tiolio fragmentų. Šie polimerai savo savybėmis yra panašūs į polimerus, skirtus plėvelių ir polimerinių dangų gamybai, todėl galėtų būti pritaikomi dangų ir plėvelių gamyboje.

Polimerai, kurių sudėtyje nėra 1,3-benzenditiolio fragmentų (**K9**, **K10** ir **K12**) yra standesni, juos gniuždant pasiekiamos nedidelės deformacijos, o juos sulenkti reikalinga didesnė jėga, nei polimerams su tiolio fragmentais. Jų mechaninės savybės yra artimos polimerų, gautų iš komercinių 3D spausdinimui naudojamų dervų, savybėms. Taip pat šie polimerai pasižymi mažesne reakcijos trukme, lyginant juos su polimerais, kurių sudėtyje yra 1,3-benzenditiolio fragmentų. Jų reakcijos trukmė yra artima anksčiau minėtiems komerciniams polimerams. Dėl šių panašumų galima prognozuoti, jog polimerai, kurių sudėtyje nėra tiolio fragmentų, būtų tinkami optiniam 3D spausdinimui.

### 3. Rekomendacijos

Remiantis eksperimentiniais duomenimis, sudaryta tinklinių polimerų plėvelių gamybos iš vanilino diakrilato, vanilino dimetakrilato, 1,3-benzenditiolio, etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato ir dichlormetano kompozicijų fotopolimerizacijos būdu technologinės linijos schema (3.1 pav.).



**3.1 pav.** Tinklinių polimerų plėvelės gamybos fotopolimerizacijos būdu technologinė schema: 1 – vanilino darinio (vanilino diakrilato arba vanilino dimetakrilato) talpa; 2 – 1,3-benzenditiolio talpa; 3 – etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato talpa; 4 – dichlormetano talpa; 5, 6, 7, 8 – svarstyklės; 9 – variklis; 10 – periodinio sumaišymo įrenginys; 11 – siurblys; 12 – debitomatis; 13 – polimerizacijos kamera; 14 – liejimo galvutė; 15, 16, 17, 18 – UV lempos; 19, 20 – velenai; 21 – liejimo pagrindas; 22, 26 – traukiantys velenai; 23, 25 – įtempimo velenai; 24 – peilis; 27 – vyniotuvas; 28 – sandėliavimas ir transportavimas.

3.1 paveiksle pavaizduotas periodinis tinklinių polimerų gamybos fotopolimerizacijos būdu procesas. Pradiniai reagentai, vanilino diakrilatas arba vanilino dimetakrilatas, 1,3-benzenditiolis, etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas ir dichlormetanas, atitinkamai iš talpyklų 1, 2, 3 ir 4 pasveriami svarstyklėmis 5, 6, 7 ir 8 ir pakraunami į periodinio sumaišymo įrenginį 10, kuriame mišinys homogenizuojamas. Homogenizuotas mišinys siurbliu 11 transportuojamas į fotopolimerizacijos kamerą 13, kurioje liejimo galvute, pagaminta iš nerūdijančio plieno, 14 išliejamas ant liejimo



pagrindo 21, kurį suka du velenai 19 ir 20. Plėvelės storis, liejimo pagrindo plotis, ilgis, judėjimo greitis, UV lempų 15, 16, 17 ir 18 galia parenkama pagal poreikį. Gautą plėvelę velenai 22 ir 23 traukia link peilio 24, kuris nupjauna plėvelės kraštus. Gauta lygiais kraštais plėvelė traukiama velenais 25, 26 ir suvyniojama ant vyniotuvo 27. Suvyniota plėvelė sandėliuojama.

Pradinės medžiagos sandėliuojamos šviesai nelaidžiose talpose. Kaip pavyzdys pateikiami pradinių medžiagų masės santykiai, reikalingi pagaminti **K11** polimerinę plėvelę yra tokie: VDM:13BDT:TPOL:DCM = 1:0,43:0,03:0,33. Pasirinktas vanilino akrilatas ir 1,3-benzenditiolis sumaišomas moliniu santykiu 1:1, o fotoiniciatoriaus naudojama 3 mol.%. Tirpiklio kiekis, reikalingas medžiagai homogenizuoti, nustatytas eksperimentiškai.

Periodinio sumaišymo įrenginys dėl šiluminio plėtimosi ir lakių junginių garavimo gali būti užpildytas tik 2/3 savo tūrio. Periodiniam sumaišymui parenkama „JCT“ maišyklė FYF-200 su inkariniu maišikliu, galia 6 kW.

Homogenizuoto mišinio transportavimui pasirinktas išcentrinis siurblys. Siūloma naudoti „Klaus Union“ GMBH siurblį, skirtą cheminėms medžiagoms transportuoti. Siurblio našumas: nuo 0 m<sup>3</sup>/h iki 1000 m<sup>3</sup>/h, galia: 150 kW, sudaromas slėgis: 25 bar.

Parenkamas nerūdijančio plieno debitomatis 12, pavyzdžiui, „SITRANS“ FX300 debitomatis, skirtas cheminėms medžiagoms transportuoti ir galintis palaikyti 100 barų slėgį.

Liejimo galvutė 14 parenkama trikampio formos, nes tinkamiausia plonasluoksnių plėvelių gamybai.

Fotopolimerizacijai rekomenduojama naudoti „FLASH CURE“ UV lempas, kurios yra 500 W galios ir yra tinkamos naudoti polimerizacijos kameroje, o jų bangos ilgis (350 – 380 nm) yra tinkamas šių monomerų fotopolimerizacijos sužadimui.

Liejimo pagrindas turi būti pagamintas arba padengtas medžiaga, prie kurios neliptų gauta plėvelė ir ją būtų lengva nulupti. Rekomenduojama liejimo pagrindą padengti teflono danga, kuri jau buvo išbandyta laboratorinėmis sąlygomis ir įrodyta, jog plėvelė lengvai nusilupa.

Gauto produkto suvyniojimui gali būti naudojamas „KeSheng Machinery“ KWF-T vyniotuvas, kuris yra tinkamas vynioti plėvelėms ir popieriui. Vyniotuvo galia 12 kW.

## **4. Darbuotojų sauga ir sveikata**

### **4.1. Profesinės rizikos veiksniai**

Gaminant tinklinius polimerus iš atsinaujinančių žaliavų, darbo aplinkoje susiduriama su profesinės rizikos veiksniais. Šie veiksniai gali pakenkti darbuotojų sveikatai ir sukelti profesines ligas.

Gaminant tinklinius polimerus susiduriama su šiais profesinės rizikos veiksniais:

- fizikiniai: ultravioletinė spinduliuotė, triukšmas, vibracija;
- fiziniai: besisukančios ar judamos mašinų dalys;
- cheminiai: kenksmingos, pavojingos ir esdinančios medžiagos;
- biologiniai: nėra;
- ergonominiai ir psichosocialiniai: psichologinis stresas, nervinė ar fizinė įtampa.

### **4.2. Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės**

Nesant galimybės naudoti kolektyvines apsaugos priemones, naudojamos asmeninės apsaugos priemonės.

Asmeninės apsaugos priemonės, skirtos darbuotojui turėti ar dėvėti, siekiant apsaugoti jį nuo rizikos veiksnių, galinčių kelti grėsmę darbuotojo saugai ir sveikatai, bei kiti šiam tikslui skirti priedai ar reikmenys. Jos turi apsaugoti nuo galimų kenksmingų, pavojingų veiksnių, esančių darbo aplinkoje, pačios nesukeldamos papildomos rizikos; turi atitikti darbo vietoje esančias sąlygas; atitikti ergonominius reikalavimus ir darbuotojo sveikatos būklę; tiksliai tikti darbuotojui, atlikus visus būtinus pakeitimus (priderinimus), aprūpinti darbuotoją. Jeigu darbuotoją vienu metu veikia daugiau kaip vienas rizikos veiksnys, asmeninės apsaugos priemonės turi būti tarpusavyje suderintos ir garantuoti apsaugą nuo rizikos veiksnio ar veiksnių [71].

Šioje gamybos linijoje naudojamos asmeninės saugos priemonės:

- akių ir/ar veido apsauga: veido skydas ar apsauginiai akiniai, pritaikyti apsaugoti nuo UV spinduliuotės;
- odos (kūno) apsauga: mėvėti pirštines. Naudoti atitinkamą šio produkto nuėmimo būdą (neliečiant išorinio pirštinių paviršiaus), kad būtų išvengta produkto kontakto su oda. Dėvėti pilną apsauginių drabužių komplektą;
- kvėpavimo takų apsauga: jei neįmanoma užtikrinti tinkamos oro cirkuliacijos ir yra pavojus kenksmingoms medžiagoms patekti į kvėpavimo takus būtina naudoti respiratorių.

Tinkamos naudoti tik tos priemonės, kurios yra pažymėtos CE ženklų ir turinčiomis EB atitikties deklaraciją, įrodančią, kad asmeninė apsaugos priemonė atitinka techninio reglamento „Asmeninės apsauginės priemonės“ II priede nustatytus saugos ir sveikatos reikalavimus [71].

### **4.3. Priešgaisrinės saugos priemonės**

Kilus gaisrui gamybos linijoje galima naudoti šias gaisro gesinimo priemones:

- angliarūgšties gesintuvus;
- miltelinius gesintuvus;
- smėlį;

- gesinimo audinį.

Esant būtinybei gesinsnt gaisrą naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.

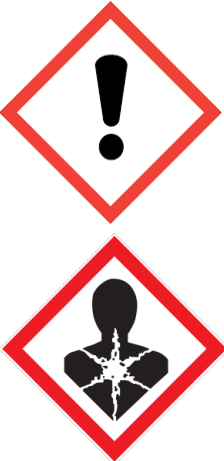

#### 4.4. Pirmosios pagalbos priemonės




1. Bendroji pagalba: kreiptis į gydytoją.
2. Įkvėpus: perkelti nukentėjusį į gerai vėdinamą patalpą.
3. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.
4. Patekus ant odos: gausiai plauti vandeniu su muilu.
5. Prarijus: kreiptis į gydytoją.

#### 4.5. Pavojingumo ir atsargumo fazės, įspėjamieji ženklai

Naudotos pradinės medžiagos (vanilino diakrilatas, vanilino dimetakrilatas, 1,3-benzenditiolis, etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas ir dichlormetanas) yra klasifikuojamos kaip pavojingos medžiagos (4.5.1 lentelė).

##### 4.5.1 lentelė. Pradinių medžiagų saugaus naudojimo reikalavimai

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Dichlormetanas		Atsargiai	Dirgina odą Sukelia smarkų akių dirginimą Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą Įtariama, kad sukelia vėžį	Stengtis neįkvėpti rūko/garų/aerolio. Mūvēti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.	Švelniai saldus kvapas
Etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfinatas		Atsargiai	Kenksmingas prarijus Dirgina odą Sukelia smarkų akių dirginimą Gali dirginti kvėpavimo takus	Stengtis neįkvėpti rūko/garų/aerolio. Mūvēti pirštines. Prarijus: kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos: gausiai plauti vandeniu su muilu.	Nėra

				<p>Įkvėpus: perkelti nukentėjusį į gerai vėdinamą patalpą.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	
Vanilino diakrilatas		Atsargiai	<p>Dirgina odą Sukelia smarkų akių dirginimą Gali dirginti kvėpavimo takus.</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines/apsauginius drabužius/naudoti akių apsaugos priemonės/naudoti veido apsaugos priemonės.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Patekus ant odos: gausiai plauti vandeniu su muilu.</p>	Nėra
Vanilino dimetakrilatas		Atsargiai	<p>Dirgina odą Sukelia smarkų akių dirginimą Gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines</p> <p>Patekus į akis: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Patekus ant odos: Plauti dideliu kiekiu vandens</p>	Nėra
1,3-benzenditiolis		Pavojinga	<p>Smarkiai pažeidžia akis Gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>Stengtis neįkvėpti garų.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines ir naudoti akių (veido) apsaugos priemonės.</p> <p>Patekus į akis: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	Be kvapo

## Išvados

1. Pirmą kartą susintetinti vanilino dimetakrilato, vanilino diakrilato, vanilino dimetakrilato su 1,3-benzenditioliu ir vanilino diakrilato su 1,3-benzenditioliu tinkliniai polimerai radikalinės ir tiol-eno fotopolimerizacijos būdu. Nustatyta kad:
  - vanilino akrilatų radikalinės fotopolimerizacijos greitis yra didesnis už tiol-eno fotopolimerizacijos greitį, nes 1,3-benzenditiolio naudojimas lėtina fotopolimerizacijos reakciją, gaunami minkštesni ir lankstesni polimerai dėl mažesnio polimerų tinklo tankio, tačiau žymios įtakos polimerų netirpios frakcijos kiekiui neturi;
  - dichlormetano naudojimas lėtina fotopolimerizacijos reakciją, gaunami minkštesni ir lankstesni polimerai dėl mažesnio netirpios frakcijos kiekio ir tinklo tankio;
  - fotopolimerizacija greičiausiai vyksta, naudojant 3 mol.% fotoinicatoriaus etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinato;
  - vanilino dimetakrilato radikalinės fotopolimerizacijos greitis ir polimero standumas yra panašus į komercinių dervų PR48 ir Formlabs Clear FL6PCL02.
2. Netirpios frakcijos kiekis yra didesnis polimeruose, kurių sintezėje nenaudotas dichlormetanas, ir siekia atitinkamai (95 – 96) % .
3. Polimerų brinkumo laipsnis chloroforme yra (50 – 160) %, o toluene (50 – 120) %. 1,3-benzenditiolio ir dichlormetano naudojimas reakcijos mišinyje padidina gautų polimerų brinkumo laipsnį.
4. Aukščiausia stiklėjimo temperatūra ir terminės destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, pasižymi polimerai, gauti radikalinės fotopolimerizacijos būdu, dėl didesnio netirpios frakcijos kiekio ir tinklo tankio.
5. Vanilino diakrilato polimerai yra elastingesni, linkę tįsti tempiant, o vanilino dimetakrilato polimerai yra trapesni ir linkę trūkti tempiant dėl skirtingos akrilatų struktūros ir reaktyvumo.
6. Tiol-eno fotopolimerizacijos būdu gauti vanilino akrilatų polimerai labiau tinka polimerinių dangų ir plėvelių gamybai, o radikalinės fotopolimerizacijos būdu gauti vanilino akrilatų polimerai – optiniam 3D spausdinimui.
7. Pagal eksperimentinių tyrimų duomenis pateiktos rekomendacijos vanilino akrilatų tinklinių polimerų plėvelių gamybos fotopolimerizacijos būdu technologinei linijai.

## Literatūros sąrašas

1. DECKER, C., Light-induced crosslinking polymerization. *Polymer International*, 2002, vol. 5. pp. 1141-1150.
2. BASTURK, E., INAN, T. and GUNGOR, A., Flame retardant UV-curable acrylated epoxidized soybean oil based organic-inorganic hybrid coating. *Progress in Organic Coatings*, 2013, vol. 76. pp. 985-992.
3. ANDREWS, SGJ., RAMA, V. and MYTHILI, CV., Synthesis and Characterization of polymer resins from renewable resource. *International Journal of Plastics Technology*, 2017, vol. 21. pp. 427-443.
4. LIU, HJ., LU, WC. and LIU, SJ., Development of acrylated soybean oil-based UV-curable coatings with high impact strength from low viscosity oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135. pp. 45698.
5. KOWALONEK, J., VUKOVIC-KWIATKOWSKA, I., MOSZYNSKI, D. and KACZMAREK, H., Surface properties of poly(lactic acid)/polyacrylate semi-interpenetrating networks – Effect of UVC radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 131. pp. 71-81.
6. LI, CL., JOHANSSON, M., SABLONG, RJ. and KONING, CE., High performance thiol-ene thermosets based on fully bio-based poly(limonene carbonate)s. *European Polymer Journal*, 2017, vol. 96. pp. 337-349.
7. KANEHASHI, S., TAMURA, S., KATO, K., HONDA, T., OGINO, K. and MIYAKOSHI, T., Photopolymerization of Bio-Based Epoxy Prepolymers Derived from Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). *Journal of Fiber Science and Technology*, 2017, vol. 73. pp. 210-221.
8. JAILLET, F., NOUAILHAS, H., BOUTEVIN, B. and CAILLOL, S., Synthesis of novel bio-based vinyl ester from dicyclopentadiene prepolymer, cashew nut shell liquid, and soybean oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, vol. 108. pp. 1336-1349.
9. HAN-MIN, K., HAK-RYUL, K. and BEOM SOO, K., Soybean Oil-Based Photo-Crosslinked Polymer Networks. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, vol. 18. pp. 291-297.
10. LIU, R., ZHU, JJ., LUO., J. and LIU, XY., Synthesis and application of novel UV-curable hyperbranched methacrylates from renewable natural tannic acid. *Progress in Organic Coatings*, 2014, vol. 77. pp. 30-37.
11. LIU, ZS. and TISSERAT, BH., Coating applications to natural fiber composites to improve their physical, surface and water absorption characters. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 112. pp. 196-199
12. KANG, HL., YAO, L., LI, YS., HU, XR., YANG, H., FANG, QH. and ZHANG, LQ., Highly toughened polylactide by renewable *Eucommia ulmoides* gum. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135. pp. 46017.
13. TAGAVI, M., HELPS, T., HUANG, BX. and ROSSITER, J., 3D-Printed Ready-To-Use Variable-Stiffness Structures. *IEEE Robotics and Automation Letters*, 2018, vol. 3. pp. 2402-2407.
14. MOROI, A., OKUNO, M., KABAYASHI, G., GAMO, H., SERIZAWA, I., YOSHIKAWA, K., IKAWA, H. and UEKI, K., Effect on surface character and mechanical property of unsintered hydroxyapatite/poly-L-lactic acid (uHA/PLLA) material by UV treatment. *Society For Biomaterials*, 2016, vol. 10. pp. 191-200.

15. JANG, HK. and KIM, BS., Molecular Recognition Properties of Biodegradable Photo-Crosslinked Network Based on Poly(lactic acid) and Poly(ethylene glycol). *Macromolecular Research*, 2013, vol. 21. pp. 370-375.
16. SHEN, M., LI, H., YUAN, M., JIANG, L., ZHENG, X., ZHANG, S. and YUAN, M., Preparation of bergenin – Poly (lactic acid) polymers and in vitro controlled release studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 116, pp. 354-363.
17. ARRIETA, MP., LOPEZ, J., FERRANDIZ, S. and PELTZER, MA., Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polymer Testing*, 2013, vol. 32. pp. 760-768.
18. SOTO, M. and KOSCHEK, K., Diastereoisomeric diversity dictates reactivity of epoxy groups in limonene dioxide polymerization. *Express Polymer Letters*, 2018, vol. 12. pp. 583-589.
19. TARABLSI, B., JASINSKI, F., LOBRY, E., CHEMTOB, A., LE NOUEN, D. and CRIQUI, A., Semi-renewable latex via step-photopolymerization of dithiol and dienic terpenes. *Green Materials*, 2015, vol. 3. pp. 93-101.
20. CRIVELLO, JV., „Kick-Starting“ Oxetane Photopolymerizations. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 2014, vol. 52. pp. 2934-2946.
21. PARK, HJ., RYU, CY. and CRIVELLO, JV., Photoinitiated cationic polymerization of limonene 1,2-oxide and  $\alpha$ -pinene oxide. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 2013, vol. 51. pp. 109-117.
22. AISSOU, M., CHEMAT-DJENNI, Z., YARA-VARON, E., FABIANO-TIXIER, AS. and CHEMAT, F., Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. *Comptes Rendus Chimie*, 2016, vol. 20. pp. 346-358.
23. CLAUDINO, M., MATHEVET, J.M., JONSSON, M. and JOHANSSON, M., Bringing D-limonene to the scene of bio-based thermoset coatings via free-radical thiol-ene chemistry: macromonomer synthesis, UV-curing and thermo-mechanical characterization. *Polymer Chemistry*, 2014, vol. 5. pp. 3245-3260.
24. CHATTOPADHYAY, P., BANERJEE, G. and SEN, KS., Cleaner production of vanillin through biotransformation of ferulic acid esters from agroresidue by *Streptomyces sannanensis*. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 182. pp. 272-279.
25. STANZIONE, J.F., SADLER, J.P., LA SCALA, J.J., RENO, K.H. and WOOL, R.P., Vanillin-based resin for use in composite applications. *Green Chemistry*, 2012, vol. 14. pp. 2346-2352.
26. MEYLEMANS, H.A., HARVEY, B.G., REAMS, J.T., GUENTHNER, A.J., CAMBREA, L.R., GROSHENS, T.J., BALDWIN, L.C., GARRISON, M.D. and MABRY, M.J., Synthesis, Characterization, and Cure Chemistry of Renewable Bis(cyanate) Esters Derived from 2-Methoxy-4-Methylphenol. *Biomacromolecules*, 2013, vol. 14. pp. 771-780.
27. ZHANG, C., YAN, M., COCHRAN, E.W. and KESSLER, M.R., Biorenewable polymers based on acrylated epoxidized soybean oil and methacrylated vanillin. *Materials Today Communications*, 2015, vol. 5. pp. 18-22.
28. ZHANG, C., MADBOULY, S.A. and KESSLER, M.R., Renewable Polymers Prepared from Vanillin and its Derivatives. *Macromolecular*, 2015, vol. 216. pp. 1816-1822.
29. YADAV, R., SAINI, D. and YADAV, D., Synthesis and Evaluation of Vanillin Derivatives as Antimicrobial Agents. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, vol. 15. pp. 57-63.
30. SALMI-MANI, H., TERREROS, G., BARROCA-AUBRY, N., AYMES-CHODUR, C., REGEARD, C. and ROGER, P., Poly(ethylene terephthalate) films modified by UV-induced

- surface graft polymerization of vanillin derived monomer for antibacterial activity. *European Polymer Journal*, 2018, vol. 103. pp. 51-58.
31. MOMEN, S.A.A., Preparation and Characterization of New Environmental Functional Polymers Based on Vanillin and N-isopropylacrylamide for Post Polymerization. *Journal of Polymers and Environment*, 2018, vol. 26. pp. 636-646.
  32. LI, M., CHEN, Y., ZHANG, H. and WANG, T., A novel ferrocenium salt as visible light photoinitiator for cationic and radical photopolymerization. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 68. pp. 234-239.
  33. ROSZKOWSKI, P., SAHIN, M., AYALUR-KARUNAKARAN, S., GAMMER, C., SCHLOGL, S., KERN, W. and KRAWCZUK, K.K., Synthesis and evaluation of new radical photoinitiators bearing trialkoxysilyl groups for surface immobilization. *Polymers*, 2017, vol. 129. pp. 207-220.
  34. CHEN, Y., LI, G., HAN, J. and WANG, T., A new visible light bimolecular photoinitiator system for free radical polymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 222. pp. 330-335
  35. MEEREIS, C.T.W., LEAL, F.B., LIMA, G.S., CARVALHO, R.V., PIVA, E. and OGLIARI, F.A., BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dental Materials*, 2014, vol. 30. pp. 945-953.
  36. KREUTZER, J., KAYA, K. and YAGCI, Y., Poly(propylene oxide)-thioxanthone as one component *Type II* polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior. *European Polymer Journal*, 2017, vol. 95. pp. 71-81.
  37. TEMEL, G., ENGINOL, T., AYDIN, M., BALTA, D.K. and ARSU, N., Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiator for free radical polymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 219. pp. 26-31.
  38. GRUBER, H.F., Photoinitiators for free radical polymerization. *Polymer Science*, 1992, vol. 17. pp. 953-1044.
  39. Free radical photoinitiators. *Polymer Properties Database*, 2018 Available from: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Photoinitiators1.html>
  40. SANAI, Y., KAGAMI, S. and KUBOTA, K., Cross-Linking Photopolymerization of Monoacrylate Initiated by Benzophenone. *Polymer Chemistry*, 2018, vol. 56. pp. 1545-1553.
  41. TUNC, D. and YAGCI, Y., Thioxanthone-ethylcarbazole as a soluble visible light photoinitiator for free radical promoted cationic polymerizations. *Polymer Chemistry*, 2011, vol. 2. pp. 2557-2563.
  42. NOWAK, D., ORTYL, J., KAMINSKA-BOREK, I., KUKULA, K., TOPA, M. and POPIELARZ, R., Photopolymerization of hybrid monomers Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing*, 2017, vol. 64. pp. 313-320
  43. AOYAGI, S., SHIMASAKI, T., TERAMOTO, N. and SHIBATA, M., Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerization of allylated L-glutamic acids and L-tyrosines. *European Polymer Journal*, 2018, vol. 101. pp. 151-158.
  44. YOSHIMURA, T., SHIMASAKI, T., TERAMOTO, N. and SHIBATA, M., Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerization of allyl-etherified eugenol derivatives. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 67. pp. 397-408



45. CRAMER, N.B., DAVIES, T., O'BRIEN, A.K. and BOWMAN, C.N., Mechanism and Modeling of a Thiol-Ene Photopolymerization. *Macromolecules*, 2003, vol. 36. pp. 4631-4636.
46. ROPER, T.M., KWEE, T., LEE, T.Y., GUYMON, C.A. and HOYLE, C.E., Photopolymerization of pigmented thiol-ene systems. *Polymer*, 2004, vol. 45. pp. 2921-2929.
47. OTIZ, R.A., VALDEZ, A.E.G., AGUILAR, M.G.M. and DUARTE, M.L.B., An effective method to prepare sucrose polymers by Thiol-Ene photopolymerization. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 78. pp. 282-286.
48. COLUCCI, G., ALUIGI, A., TONIN, C. and BONGIOVANNI, R., Photopolymerization of keratin-based thiol-ene coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2014, vol. 77. pp. 1104-1110.
49. WANG, K., LU, J., YIN, R., CHEN, L., DU, S., JIANG, Y. and YU, Q., Preparation and properties of cyclic acetal based biodegradable gel by thiol-ene photopolymerization. *Materials Science and Engineering C*, 2013, vol. 33. pp. 1261-1266.
50. ORTIZ, R.A., MARTINEZ, A.Y.R., VALDEZ, A.E.G. and DUARTE, M.L.B., Preparation of a crosslinked sucrose polymer by thiol-ene photopolymerization using dithiothreitol as comonomer. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 82. pp. 822-828.
51. ZHANG, M., DENG, Q., SHI, L., LI, Z., PANG, H., ZHANG, Y., YU, J. and HU, S., Fabrication of Resonant Subwavelength Grating Based on Thiol-ene. *The International Society for Optical Engineering*, 2014, vol. 9283. pp. 92830R.
52. HARWOOD LM, MOODY CJ (1989) *Experimental organic chemistry. Principles and practice.* Wiley, Boston.
53. FLORY, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca.
54. FIRDAUS, M and MEIER, M.A.R., Renewable co-polymers derived from vanillin and fatty acid derivatives. *European Polymer Journal*, 2013, vol. 49, pp. 156-166.
55. KASETAITE, S., DE LA FLOR, S., SERRA, A. and OSTRAUSKAITE, J., Effect of Selected Thiols on Cross-Linking of Acrylated Epoxidized Soybean Oil and Properties of Resulting Polymers. *Polymers*, 2018, vol. 10, pp. 439.
56. W. ARTHUR GREEN (2010), *Industrial Photoinitiators. A Technical Guide.*
57. MEZGER, T.G. *The Rheology Handbook.* 3rd ed. Hanover: Vincentz Network, 2011.
58. ALONSO, R.C.B., WILLIAM CUNHA BRANDT, SOUZA-JUNIOR, E.J.C., PUPPIN-RONTANI, R.M. and SINHORETI, M.A.C., Photoinitiator concentration and modulated photoactivation: influence on polymerization characteristics of experimental composites. *Applied Adhesion Science*, 2014, 2:10.
59. MACARIE, L. and ILIA, G. The influence of temperature and photoinitiator concentration on photoinitiated polymerization of diacrylate monomer. *Central European Science Journals*, 2005, vol. 3. p.p. 721-730
60. VALDEBENITO, A. and ENCINAS, M.V., Effect of solvent on the free radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide. *Polymer International*, 2010, vol. 59, p.p. 1246-1251.
61. MAUTNER, A., QIN, X., KAPPELLER, B., RUSSMUELLER, G., KOCH, T., STAMPFL, J. and LISKA, R., Efficient Curing of Vinyl Carbonates by Thiol-Ene Polymerization. *Macromolecular Journal*, 2012, vol. 33, pp. 2046-2052.
62. MIYAZAKI, K. and HORIBE, T., Polymerization of multifunctional methacrylates and acrylates. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1988, vol. 22, pp. 1011-1022.

63. SHORTALL, A.C., How light source and product shade influence cure depth for a contemporary composite. *Journal of Oral Rehabilitation*, 2005, vol. 32, pp. 906-911.
64. BEYLER, C.L. and HIRSCHLER, M.M. (2002) Thermal Decomposition of Polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2*, Section 1, Chapter 7, 111-131.
65. SPERLING, L.H. and FAY, J.J., Factors which affect the glass transition and damping capability of polymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 1991, vol. 2, pp. 49-56.
66. MIEZINYTE, G., OSTRAUSKAITE, J., RAINOSALO, SKLIUTAS, E. and MALINAUSKAS, M. (2019) "Photoresins based on acrylated epoxidized soybean oil and benzenedithiols for optical 3D printing", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 25, pp. 378-387, doi: 10.1108/RPJ-04-2018-0101.
67. LEBEDEVAITE, M., OSTRAUSKAITE, J., SKLIUTAS, E. and MALINAUSKAS, M. (2019) "Photoinitiator Free Resins Composed of Plant-Derived Monomers for the Optical  $\mu$ -3D Printing of Thermosets", *Polymers*, Vol. 11, pp. 116, doi: 10.3390/polym11010116.
68. NAGAI, A., KAMEI, Y., WANG, X., OMURA, M., SUDO, A., NISHIDA, H., KAWAMOTO, E. and ENDO, T., Synthesis and Crosslinking Behavior of a Novel Linear Polymer Bearing 1, 2, 3-triazol and Benzoxazine Groups in the Main Chain by a Step-growth Click-coupling Reaction. *Polymer Chemistry*, 2008, vol. 46, p.p. 2316-2325.
69. BEHERA, D. and BANTHIA, A., Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 109, no. 4. pp. 2583-2590.
70. ARINSTEIN, A., BURMAN, M., GENDELMAN, O. and ZUSSMAN, E., Effect of Supramolecular Structure on Polymer Nanofibre Elasticity. *Nature Nanotechnology*, 2007, vol. 2, no. 1. pp. 59.
71. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro įsakymas „Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo“ suvestinę redakciją (nuo 2018-04-21). Valstybės žinios, 2007-11-29, Nr. 123-5055.