



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Inesa Ivaškevičienė

**1,2-PROPANDIOLIO DIGLICIDILETERIO
TINKLINIŲ POLIMERŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

doc. dr. Jolita Ostrauskaitė

Kaunas, 2015

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

TVIRTINU

Polimerų chemijos ir technologijos
katedros vedėjas
prof. Juozas Vidas Gražulevičius

**1,2-PROPANDIOLIO DIGLICIDILETERIO
TINKLINIŲ POLIMERŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

doc. dr. Jolita Ostrauskaitė

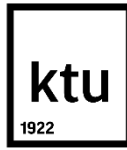
Recenzentas

prof. Virgilijus Valeika

Darbą atliko

Inesa Ivaškevičienė

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Inesa Ivaškevičienė

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Baigiamojo darbo „1,2-Propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų sintezė ir savybės“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Inesos Ivaškevičienės** baigiamasis darbas tema „1,2-Propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų sintezė ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

Summary

Santrumpos

IŽANGA.....	7
1. Literatūros apžvalga.....	8
1.1. Biodyzelinas.....	8
1.2. Glicerolis.....	9
1.3. 1,2-Propandiolio sintezė iš glicerolio	11
1.4. 1,2-Propandiolio funkcinų grupių modifikavimas.....	14
1.5. 1,2-Propandiolio polimerai	17
1.6. Diglicidileterių panaudojimas polimerų sintezėje	22
1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	26
2. Eksperimentinė dalis	27
2.1. Tyrimo metodai	27
2.2. Statistinis duomenų apdorojimas	30
2.3. Naudotos medžiagos	31
2.4. Eksperimentų metodikos.....	33
3. Rezultatai ir jų aptarimas	36
3.1. Polimerų sintezė.....	36
3.2. Terminės savybės	38
3.3. Polimerų plėvelių brinkumas	40
3.4. Polimerų plėvelių mechaninės savybės	43
Išvados	45
Literatūros sąrašas	46

Ivaškevičienė, I. 1,2-Propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų sintezė ir savybės. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovas doc. dr. Jolita Ostrauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra. Kaunas, 2015. 48 psl.

Summary

Ivaškevičienė I. Master's thesis "Synthesis and properties of cross-linked polymers of 1,2-propandiol diglycidyl ether".

A series of new cross-linked polymers based on 1,2-propandiol diglycidyl ether were synthesized and investigated. The chemical structure of these polymers was confirmed by IR spectroscopy. The thermal, mechanical properties and swelling in different solvents have been investigated.

It was found that synthesized polymers are amorphous materials with the glass transition temperature in the range of (-3 - 31) °C. Their decomposition temperature at the weight loss of 10 % is in the range of (315-335) °C. The highest swelling value shown by the cross-linked polymer films reached 7 % in water. The hardness of the polymer films ranges from 16 MPa to 39 MPa. The tensile strength of the polymer films reached 49 MPa. The Young modulus reached 150 N/mm² and relative elongation at break reached 26 %.

SANTRUMPOS

Δa	- atsitiktinė paklaida
α	- brinkumo laipsnis, %
σ_B	- tempiamasis stipris, (MPa)
ε_S	- santykinė ištįsa trūkio metu, (%)
DSK	- diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
E_{Mod}	- tampros modulis, (N/mm ²)
H_H	- bandinio kietumas, (N/mm ²)
IR	- infraraudonoji spinduliuotė
s	- vidutinis kvadratinis nuokrypis
$T_{des-10\%}$	- destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams
TGA	- termogravimetrinė analizė
T_s	- stiklėjimo temperatūra

IŽANGA

Susirūpinimas aplinkos tarša, globalinio atšilimo problemos, mažėjantys gamtinių išteklių rezervai, skatina kurti medžiagas iš atsinaujinančių šaltinių, kurios galėtų pakeisti iš naftos gaunamas medžiagas, būtų nekenksmingos ir bioskaidžios.

Biodyzelinas – kuras, gaminamas iš gamtinių riebalų. Jo gamybos apimtys vis labiau didėja. Pasaulinė biodyzelino gamyba 2016 metais gali siekti 168 milijardus litrų, dėl ko susidarytų apie 18 milijardų litrų biodyzelino gamybos šalutinio produkto glicerolio. Vienas svarbiausių uždavinių – glicerolio panaudojimas įvairių produktų kūrimui.

Iš glicerolio galima gauti 1,2-propandiolį vykdant įvairias chemines ar biochemines reakcijas, o gautą 1,2-propandiolį galima tiesiogiai arba modifikavus panaudoti reakcijose su kitais junginiais ir gauti vertingus produktus.

Šio **darbo tikslas** – 1,2-propandiolio diglicidileterio kompozicijų su skirtingais reaktyviaisiais tirpikliais fotosusiuvimas ir gautų tinklinių polimerų savybių tyrimas.

Šiam tikslui pasiekti buvo išskirti tokie uždaviniai:

- 1,2-Propandiolio diglicidileterio kompozicijų su skirtingais reaktyviaisiais tirpikliais fotosusiuvimas;
- Gautų polimerų charakterizavimas;
- Gautų polimerų terminių, mechaninių savybių ir brinkumo tyrimas.

1. Literatūros apžvalga

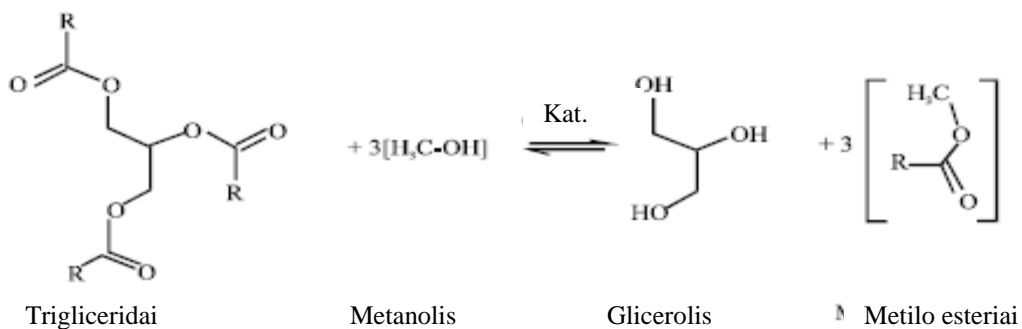
Siekiant kuo išsamiau pateikti temą apie 1,2-propandiolio diglicidileterių tinklinių polimerų sintezę bei jų savybes, atlikta pradinių medžiagų šiems tinkliniams polimerams gauti, šių polimerų gavimo būdų bei jų panaudojimo galimybių literatūros apžvalga.

1.1. Biodyzelinas

Ryškus kuro poreikio didėjimas, padidėjęs susirūpinimas aplinka, taip pat žaliavinės naftos rezervų mažėjimas, paskatino domėtis alternatyvomis naftos pagrindu gaminamam kurui. Tai lėmė kuro gamybos vystymąsi iš įvairių kitų šaltinių, tame tarpe ir atsinaujinančių šaltinių, tokių kaip gamtiniai riebalai. Iš gamtinių riebalų galima gauti kelių rūšių kurą, vienas iš jų tai biodyzelinas. [1]

Biodyzelino gamybai naudojami keturi pagrindiniai būdai: tiesioginis naudojimas ir įmaišymas, mikroemulsavimas, terminis krekingas ir esterinimas. Iš paminėtų būdų daugiausiai naudojamas esterinimas iš augalinių aliejų ir gyvulinių riebalų, reakcijoje naudojant alkoholį ir katalizatorių (1.1.1 pav.). [2]

Biodyzelino peresterinimo reakcijose dažniausiai naudojamas alkoholis yra metanolis arba etanolis, nors taip pat gali būti panaudotas propanolis ar butanolis. Tačiau dėl draugiškų aplinkai procesų, dažniausiai pasirenkamas etanolis, nes jis gali būti gautas iš atsinaujinančių šaltinių, o kaip alternatyva etanoliumi dar gali būti panaudotas ir metanolis, dėl jo mažesnės kainos, didelio poliškumo ir trumpos alkilgrandinės. [3] Pramoninėje biodyzelino gamyboje kaip katalizatorius naudojamas natrio arba kalio šarmas. [4]



1.1.1 Pav. Trigliceridų peresterinimo reakcija [5]

Nustatyta, kad peresterinant augalinius aliejus biodyzelino susidaro (90-91) %, glicerolio, kaip šalutinio produkto, susidaro apie 10 %. [3] Peresterinimo reakcijoje susidaręs biodyzelinas ir glicerolis gali būti nesunkiai atskiriami centrifuguojant ar dekantuojant dėl jų tankio skirtumo.

Tačiau, biodyzelino, kaip alternatyvaus kuro gamybos apimtys nepasiekė kiekių, kurių buvo tikėtasi. Pagrindinė priežastis palyginti didelė produkto kaina. Glicerolio, kaip šalutinio produkto panaudojimas, yra vienas iš perspektyvių veiksnių produkcijos kainos sumažinime. [6]

Maelle Soares Pinto *Pasaulinės biokuro rinkos* ataskaitoje matyti, kaip didės biodyzelino poreikis. Vien tik Europos Sąjungoje 2020 metais jis gali išaugti iki daugiau nei 25 tūkstančių milijonų litrų. [7] Įvertinus biodyzelino poreikio augimo tendencijas, glicerolio, kaip šalutinio produkto, kiekiai taip pat gerokai padidės, todėl atsiranda poreikis ieškoti naujų glicerolio panaudojimo galimybių.

1.2 Glicerolis

Šiuo metu glicerolis kaip produktas viršija paklausą, todėl glicerolis panaudojamas pramonėje kaip tarpinis junginys daugelio junginių sintezėje (glicerolio karbonato, solketalio, akrilo rūgšties, t.t.). Taip pat naudojamas kaip tirpiklis, kaip paviršinio aktyvumo medžiaga arba poliuretano, polieterio ir polikarbonato sintezėje. [8]

Glicerolis gali būti paverstas į komercinę vertę turinčius produktus, naudojant terminį krekingą, dujinimą ar katalizinį apdirbimą. Naudojant katalizę glicerolis gali būti paverstas į daugelį kitų skystų produktų, pavyzdžiui tokių kaip acetaldehidai, akroleinas, formaldehidai ar hidroksiacetonas. W. Buhler pateikė glicerolio konversijos reakciją į sintezės dujas (H_2 , CO, CO_2), naudojant Re su Pt/C katalizatoriumi. Gautos sintezės dujos vėliau buvo panaudotos serijai alkoholių pagaminti. V. Thiruchitrabalam pateikė, kaip glicerolis gali būti pilnai konvertuotas į H_2 turtingas sintezės dujas, naudojant terminį krekingą 800°C temperatūroje. R. D. Cortright aprašė H_2 gamybą iš vandeninės fazės, naudojant Pt/ Al_2O_3 katalizatorius. Šioje reakcijoje vandenilio išėiga siekė 64,8 mol%. W. Buhler pagamino alilalkoholį, acetaldehidą, akroleiną, metanolį, CO, CO_2 ir H_2 , panaudojant superkritines sąlygas. Labai grynas glicerolis gali reaguoti su oleino rūgštimi, sudarydamas monoacilglicerolius ir diacilglicerolius, kurie plačiai naudojami kaip tepalų priedai. Vykdamas glicerolio esterinimo reakciją galima gauti glicerolio lauratą. Šie junginiai turi didelį potencialą būti naudojami kaip biolubrikantai. [2]

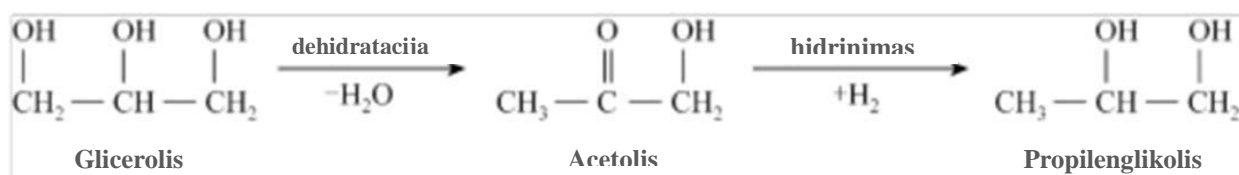
Glicerolis gali būti polimerizuotas dviem būdais. Jų metu atitinkamai susidaro linijiniai arba didelio šakotumo oligomerai, priklausomai nuo katalizatoriaus, kuris gali būti rūgštis arba

1.3 1,2-Propandiolio sintezė iš glicerolio

Metalo katalizuojama glicerolio hidrinimo reakcija, tai reakcija, kurios metu galima gauti 1,2-propandiolį (propilenglikolį), 1,3-propandiolį ir etilenglikolį, t.y. gerai žinomus polikondensacijos monomerus. [9]

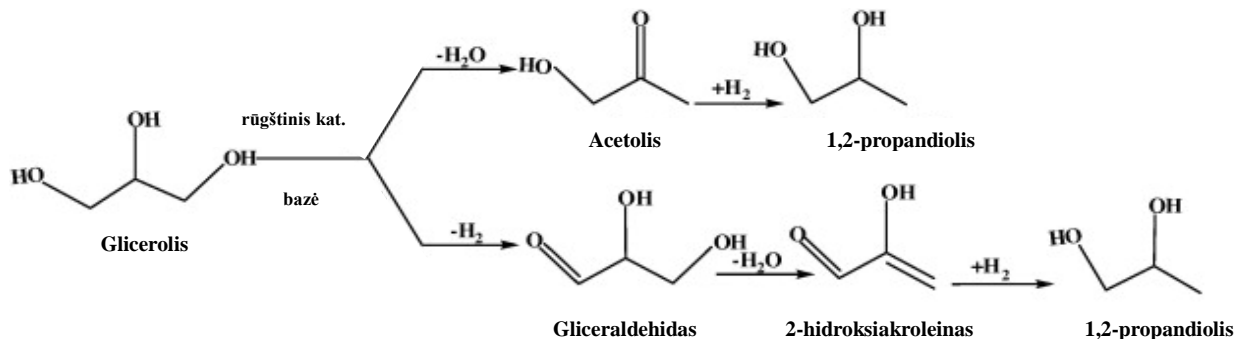
Šiuo metu dvi kompanijos yra patentavusios 1,2-propandiolio gavimo procesus iš glicerolio: “Davy Process Technology” Jungtinėje karalystėje ir Misurio universitetas JAV (dar vadinamas Suppes procesas). [10]

Suppes procese glicerolio hidrinimo reakcija į 1,2-propandiolį vykdoma dviem etapais. Reakcijos etapai (žr. 1.3.1 pav.) susideda iš glicerolio dehidratacijos į acetolį ir gauto acetolio hidrinimo į propilenglikolį [11].



1.3.1 Pav. Glicerolio hidrinimo į 1,2-propandiolį reakcija

Glicerolio hidrinimo reakcija į 1,2-propandiolį kinta skirtingose reakcijos sąlygose. Rūgštinėse sąlygose, glicerolio hidrinimas vyksta dviem skirtingais etapais, kuriuose pirmiausia gaunamas acetolis ir po to, gautas acetolis hidrinamas į 1,2-propandiolį. Tačiau šarminiame tirpale ši reakcija vyksta trimis etapais, t.y. pirmiausia glicerolis dehidrinasi į gliceraldehidus, po to vyksta gliceraldehidų dehidratacija į 2-hidroksiakroleiną, o 2-hidroksiakroleinas hidrinasi į 1,2-propandiolį. Reakcijos schema pateikta 1.3.2 pav. [12]



1.3.2 Pav. Glicerolio hidrinimas į 1,2-propandiolį rūgštinėse ir šarminėse sąlygose

Shuixin Xia ir kt. iš glicerolio susintetino 1,2-propandiolį, naudojant katalizatorių Rh-Cu/kieta bazę. 1,2-Propandiolio selektyvumas naudojant $Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$ katalizatorių 2,0 MPa H_2 , 180 °C temperatūroje siekė 91,0 % ir 98,7 % (1.3.1 lent.). [13]

1.3.1.Lentelė. Glicerolio hidrinimo su skirtingais katalizatoriais sąlygos

Katalizatorius, %	Katalizatoriaus svoris, g	Temperatūra, °C	Tirpiklis	Konversija, %	Selektyvumas, %		
					1,2-PDO	EG ^p	Kiti
$Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_2O_{8,6}$	1.0	180	H_2O	56.7	97.1	1.1	1.8
$Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	1.0	180	H_2O	74.1	96.1	3.1	0.8
$Rh_{0,02}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	1.0	180	H_2O	1.0	82.1	1.0	16.9
$Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	1.0	180	CH_3OH	95.2	98.7	1.0	0.3
$Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	1.0	180	C_2H_5OH	91.0	98.7	1.1	0.2
$Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	0.5	180	C_2H_5OH	47.8	98.3	1.2	0.5
$Rh_{0,06}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,94}O_{8,51}$	0.5	180	C_2H_5OH	48.5	98.2	1.1	0.7
$Rh_{0,1}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,9}O_{8,45}$	0.5	180	C_2H_5OH	49.3	98.1	1.1	0.8
$Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	0.4	200	C_2H_5OH	66.1	98.4	1.1	0.5
$Rh_{0,02}Cu_{0,4}/Mg_{5,6}Al_{1,98}O_{8,57}$	0.3	220	C_2H_5OH	91.7	98.3	1.2	0.5

1,2-PDO-1,2 propandiolis
 EG-etilenglikolis
 Kiti-metanolis ir 1-propanolis

Mohanprasad A. Dasari ir kt. atliko 1,2-propandiolio sintezę, naudojant įvairius katalizatorius: nikelio, paladžio, platinos, vario, ir vario-chromo (1.3.2 lent.).

1.3.2.Lentelė. Glicerolio konversijos į propilenglikolį su skirtingais katalizatoriais rodikliai

Tiekėjas	Tipas	Konversija	Išeiga	Selektyvumas
Johnson Matthey	5% Ru/C	43.7	17.5	40.0
Johnson Matthey	5% Ru/Al	23.1	13.8	59.7
Degussa	5% Pd/C	5	3.6	72.0
Degussa	5% Pt/C	34.6	28.6	82.7
PMC Chemicals	10% Pd/C	8.9	4.3	48.3
PMC Chemicals	20% Pd/C	11.2	6.4	57.1
Grace Davision	Renėjaus Ni	49.5	26.1	52.7
Grace Davision	Renėjaus Cu	48.9	33.8	69.1
Sud-Chemie	Varis	53	21.1	39.8
Sud-Chemie	Varis-chromas	54.8	46.6	85.0
Johnson Matthey	Ni/C	39.8	27.3	68.6
Alfa-Aesar	Ni/silicis-aluminis	45.1	29.1	64.5

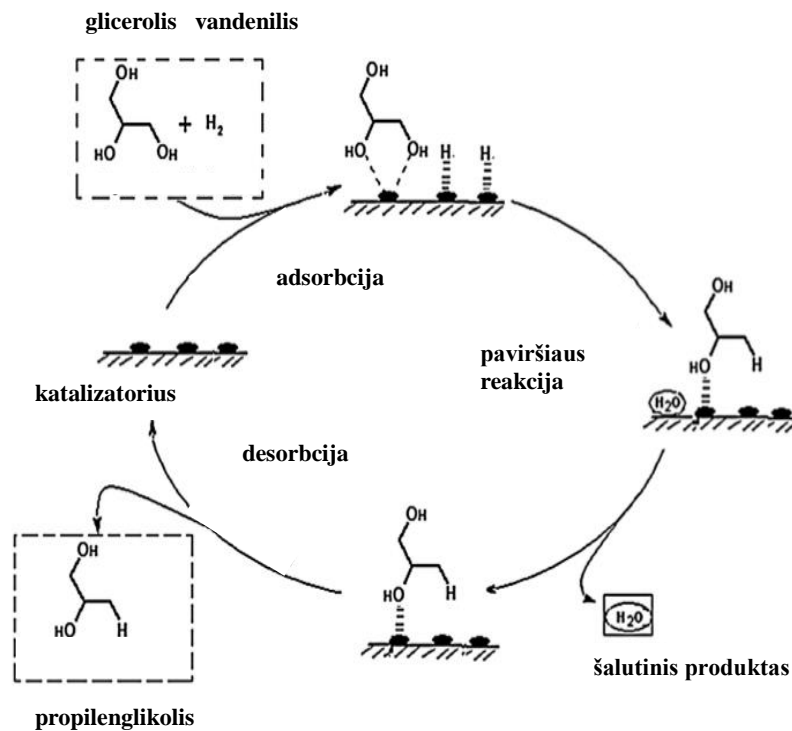
Vario-chromo katalizatorius buvo nustatytas kaip pats efektyviausias katalizatorius, vykdant glicerolio hidrinimą į propilenglikolį. Švelnios reakcijos sąlygos (200 °C ir 200 psi slėgis), vario-chromo katalizatorius yra pranašesni už tradicinius procesus, naudojančius aukštą temperatūrą ir didelį slėgį. [14]

Rajesh V. Sharma ir kt. susintetino 1,2-propandiolį, naudojant Cu:Zn:Cr:Zr maišytus metalų oksidų katalizatorius skirtingomis proporcijomis.

1.3.3.Lentelė. 1,2-Propandiolio išeiga, naudojant skirtingų proporcijų metalų oksidų katalizatorius

Nr.	Katalizatorius	Glicerolio konversija, %	Selektyvumas, %			PG išeiga, %
			PG	Acetolis	Kiti	
1	Cu:Cr(3:1)	40	60	11	29	24
2	Cu:Zn:Cr(3:1:1)	51	69	18	13	35
3	Cu:Zn:Cr(3:2:1)	58	74	16	10	43
4	Cu:Zn:Cr(3:3:1)	59	75	15	10	44
5	Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:1)	70	96	2	2	67
6	Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:2)	81	97	2	1	79
7	Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:3)	100	97	1	1	97
8	Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:4)	100	83	6	11	83

PG-propilenglikolis



1.3.3 Pav. Tikėtinas Longmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) glicerolio reakcijos į propilenglikolį mechanizmas, naudojant heterogeninius katalizatorius

Nustatyta, kad Zn ir Zr įterpimas į katalizatoriaus matricą glicerolio konversiją padidino nuo 40 % iki 100 % ir propilenglikolio išeigą - nuo 60 % iki 97 %. [15]

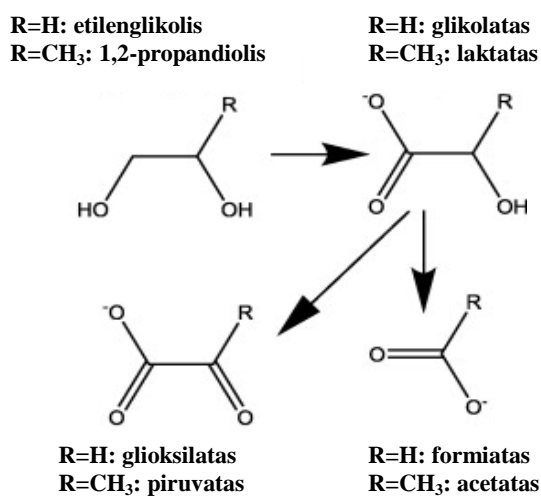
Be šių paminėtų katalizatorių, 1,2-propandiolio sintezei dar gali būti panaudoti ir kiti katalizatoriai: Pt-Sn, Ni-Cu/ Al_2O_3 , Cu-ZnO, Cu-ZnO- Al_2O_3 , Cu-SiO₂ ir daugelis kitų. [16-20]

1.4. 1,2-Propandiolio funkcinių grupių modifikavimas

1,2-Propandiolio riebalų rūgščių monoesteriai yra geri emulsikliai sistemoje vanduo-aliejus. Šie esteriai buvo susintetinti fermentacijos būdu, tam, kad būtų išvengta problemų, susijusių su chemiais procesais. *APseudomonas* lipazė buvo pridėta į reakcijos mišinį iš propilenglikolio ir įvairių acilo donorų (riebalų rūgščių, riebalų rūgščių etilesterių, riebalų rūgščių anhidridų ir trigliceridų) organiniuose tirpikliuose. Mišinys buvo maišomas 30°C temperatūroje. Gauti produktai buvo analizuoti dujų chromatografija. Monoesterių išeigą lėmė acilo donorai, organiniai tirpikliai, temperatūra, vandens kiekis, pH ir reakcijos trukmė. Nustatyta, kad bevandenis (liofilizuotas) fermentas ir riebalų rūgščių anhidridai buvo tinkamiausi monoesterių gamybai. Optimalios pH ribos buvo 4-5 ir 8-10. Propilenglikolio monolaurato, monomiristato, monopalmitato, monostearato ir monooleato išeigos su 50 mM riebalų rūgščių

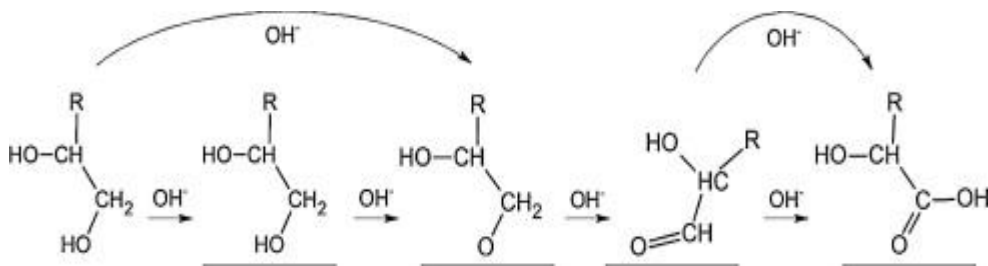
anhidridais, kaip acilo donorais, atitinkamai buvo 97,2; 79,6; 83,7; 89,7 ir 93,4 mM, o su 50 mM naudojant riebalų rūgštis kaip acilo donorus atitinkamai buvo gauta 37,3; 28,7; 28,7; 35,3 ir 36,2 mM. Propilenglikolio monopalmitato, monostearato ir monooleato išeišos su 50 mM trigliceridų, kaip acilo donorais, atitinkamai buvo 87,4; 65,1 ir 83,2 mM. [21]

Buvo atlikta etilenglikolio ir 1,2-propandiolio oksidacija naudojant Pd/C, Au/C katalizatorius ir daugybe bimetalinių katalizatorių (1.4.1 pav.). Šarminėse sąlygose etilenglikolis ir 1,2-propandiolis gali būti oksiduoti į glikolatą ($\text{HOCH}_2\text{COO}^-$) ir laktatą ($\text{HO}(\text{CH}_3)\text{CHCOO}^-$). Šie tarpiniai junginiai lengvai hidrinami į glikolio rūgštį ir pieno rūgštį, kurias galima panaudoti kosmetikos pramonėje arba bioskaidžių polimerų gamyboje.



1.4.1 Pav. Etilenglikolio ir 1,2-propandiolio oksidacijos schema

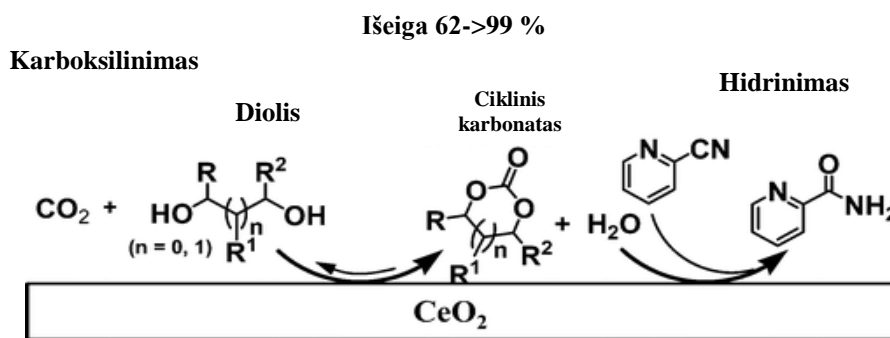
Etilenglikolio ir 1,2-propandiolio oksidacijos reakcijos mechanizmas su Pd/C, Au/C, ir Au-Pd/C katalizatoriais pavaizduotas 1.4.2 pav. Lenktos rodyklės rodo reakcijas, kurios gali vykti skystoje fazėje be tiesioginės sąveikos su katalizatoriumi. Schemoje pavaizduoti tik pagrindiniai reakcijos etapai. Pirmiausia išskiriamas vandenilis iš pirminės hidroksigrupės, kuri gali būti tirpale ar katalizatoriaus paviršiuje. Dalyvaujant vandeniui vyksta greita tarpinio aldehido konversija į rūgštinį produktą, kuris formuojasi per laikiną diolio struktūrą. Schemoje neparodyti per tolesnę laktato oksidaciją susidarę maži kiekiai piruvato ir acetato.



1.4.2 Pav. Etilenglikolio ir 1,2-propandiolio oksidacijos reakcijos mechanizmas, naudojant Pd/C, Au/C, ir Au-Pd/C katalizatorius

Etilenglikolio ir 1,2-propandiolio oksidacijos reakcijos metu su Pd/C, Au/C, ir Au-Pd/C katalizatoriais gauto glikolato ir laktato selektyvumas yra gana didelis. [22]

Masayoshi Honda ir kt. atliko tiesioginę ciklinio propilenkarbonato sintezę iš CO₂ ir 1,2-propandiolio, naudojant karboksilinimui/hidrinimui pakopinius katalizatorius iš CeO₂ ir 2-cianopiridino. Propilenkarbonato išeiga siekė > 99 %. Reakcijos sistema gali būti taikoma įvairių ciklinių karbonatų sintezėje, įskaitant šešianarius žiedus, turinčius karbonatus, kuriuos sunku susintetinti ir gauti dideles išeigas.



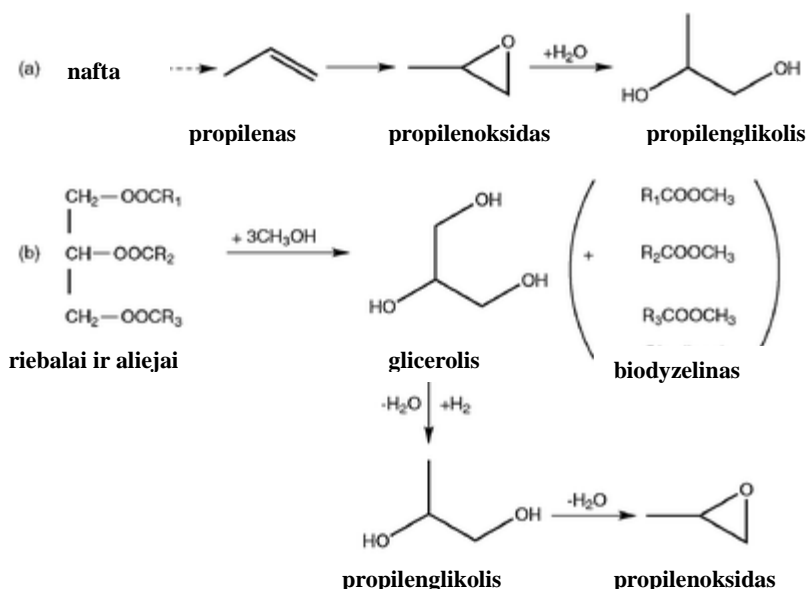
1.4.3 Pav. Ciklinio propilenkarbonato sintezė iš CO₂ ir 1,2-propandiolio, naudojant karboksilinimui/hidrinimui pakopinius katalizatorius iš CeO₂ ir 2-cianpiridino

Katalizatorius CeO₂ su 2-cianpiridinu naudojamas, propilenkarbonato sintezėje, pasižymi efektyvumu net ir esant mažam slėgiui 0,8 MPa. Cikliniai karbonatai, ypatingai šešianario žiedo, kuriuos sunku susintetinti, reakcijoje iš CO₂ ir diolių su katalizine sistema, gali būti gauti didelėmis išeigomis (62-99) %. [23]

1.5. 1,2-Propandiolio polimerai

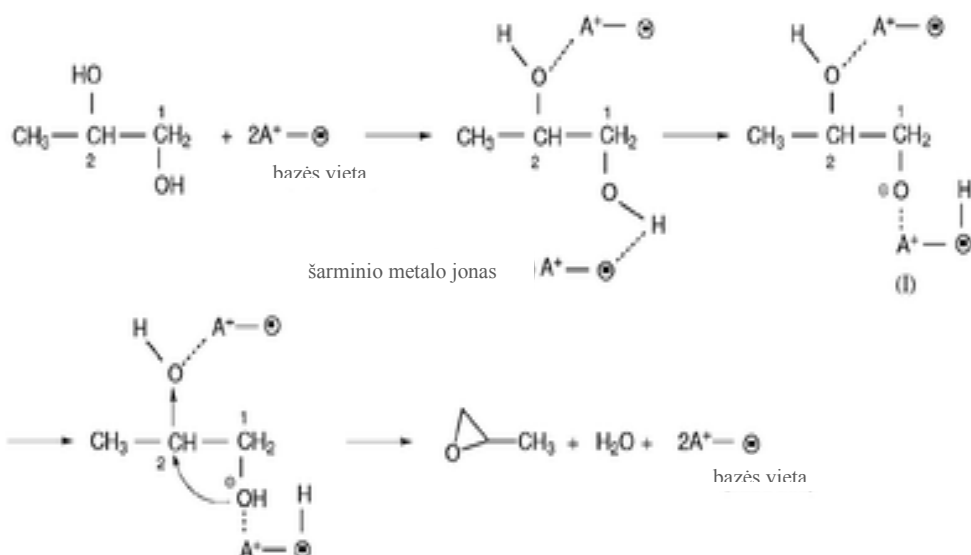
Dalis poliuretano elastomerų yra kopolimerai, susidedantys iš kietų ir minkštų segmentų. [24] Yu-Min Tsai ir kt. susintetino poliesterius poliuretano pagrindu iš mažos molekulinės masės poliesterio (M 2000) ir 4,4-metilen-bis(fenilizocianato), naudojant n-butandiolį grandinės pratęsimui ir glicerolį skersinių ryšių sudarymui. Minkštieji poliesterio diolio segmentai buvo susintetinti iš adipo rūgšties ir glikolių mišinio: 1,2-propandiolio ir 1,6-heksandiolio. Gautų poliesterių mechaninės savybės priklausė nuo cheminio ir fizikinio skersinių ryšių susidarymo (t.y. atitinkamai, nuo glicerolio ir vandenilinių ryšių kiekio). [24]

Zhengxi Yu ir kt. atliko propilenoksido sintezę iš propilenglikolio, gauto iš bioglicerolio, dalyvaujant šarminiam silicio dioksido katalizatoriui, buvo pasiekta 44 % konversija ir 70 % selektyvumas (1.5.1 pav.).



1.5.1 Pav. Propilenoksido ir propilenglikolio gavimo reakcijų etapų palyginimas

Zhengxi Yu ir kt. pateikė propilenoksido formavimosi mechanizmo schemą iš propilenglikolio, naudojant katalizatorių šarminį silicio dioksidą, kuri pavaizduota 1.5.2 pav. Šarminio silicio dioksido paviršiuje adsorbuota propilenglikolio molekulė per pirminę hidroksigrupę paverčiama į nukleofilą, išskiriant pirminės hidroksigrupės protoną, tuo pačiu metu atskyla antrinė hidroksigrupė. Tuomet, C² atomas atakuojamas nukleofilinio C¹-O⁻, t. y. dehidroksiliasi antroji hidroksigrupė. Gaunamas propilenoksidas ir vanduo.



1.5.2 Pav. Propilenglikolio tarpmolekulinės dehidratacijos į propilenoksidą per šarminį silicio dioksido katalizatorių galimo reakcijos mechanizmo schema

Propilenoksidas plačiai naudojamas poliuretanų, nesočiųjų dervų ir kitų produktų gamyboje. [25]

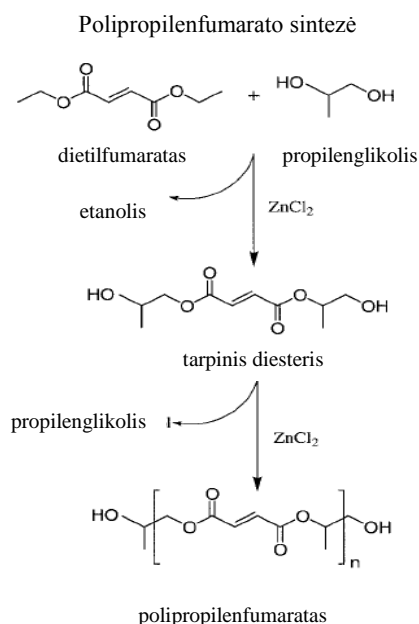
Propilenoksidas naudojamas ir polipropilenglikolio sintezėje, iš kurio gaunami poliuretanai. Polipropilenglikolio sintezė vykdant propilenoksido žiedo atidarymo polimerizaciją, naudojant glicerolį ir katalizatorių kalio hidroksidą naudojama ir dabar. Nuo 1927 m. po Levene pateikto pranešimo apie propilenglikolio sintezę, buvo įdėta daug pastangų, siekiant surasti efektyvių katalizatorių, kurie vykdant polipropilenglikolio sintezę iš propilenoksido stabdytų grandinės perdavimo reakciją, kurios metu gaunami alkoholiai (1.5.3 pav.). Alkoholiai stabdo polipropilenglikolio su didesne molekuline mase susidarymą, tuo pačiu neigiamai veikia poliuretanų susidarymą, kurių sintezėje naudojamas šis polipropilenglikolis. [26]

esteris gautas, esterinant polipropilenglikolį ir polifosforo rūgštį, buvo sėkmingai prijungtas prie nano-SiO₂ paviršiaus ir lėmė nano-SiO₂ dispersiją ir susiskaidymą.

SiO₂ nanodalelių pasiskirstymas poliuretane buvo pagerintas pridėdant polipropilenglikolio fosfato esterio. SiO₂ dalelės šiuose nanokompozituose nepaveikė poliuretano struktūros. [27]

Pastaruoju metu, bioskaidūs, nesotūs poliesteriai sulaukė dėmesio dėl jų gebėjimo sudaryti skersinius ryšius ir greitai suirti. Viena iš šių medžiagų tai polipropilenfumaratas, linijinis nesotus poliesteris, kuris sudarytas iš propilenglikolio ir skruzdžių rūgšties fragmentų. Dvigubieji ryšiai leidžia susidaryti skersinių ryšių tinklui, o tuo tarpu esterio ryšiai leidžia vykti hidrolizei, dėl ko polimeras tampa skaidžiu.

Polipropilenfumaratas buvo gautas per 12 valandų iš dietilfumarato ir propilenglikolio su cinko chlorido katalizatoriumi.



1.5.5 Pav. Polipropilenfumarato laipsninės polimerizacijos iš propilenglikolio ir dietilfumarato reakcijos schema

Pirmiausia buvo vykdoma dietilfumarato ir propilenglikolio oligomerizacija peresterinant, o kaip šalutinis produktas gautas etanolis (1.5.5 pav). Tuomet, kad prasidėtų polimerizacija, bis(2-hidroksipropil)fumarato reakcija buvo vykdoma aukštesnėje temperatūroje ir vakuume, kurios metu pašalinamas propilenglikolis ir reakcija vyksta toliau. Ilgėjant reakcijos trukmei, polipropilenfumarato molekulinė masė didėjo.

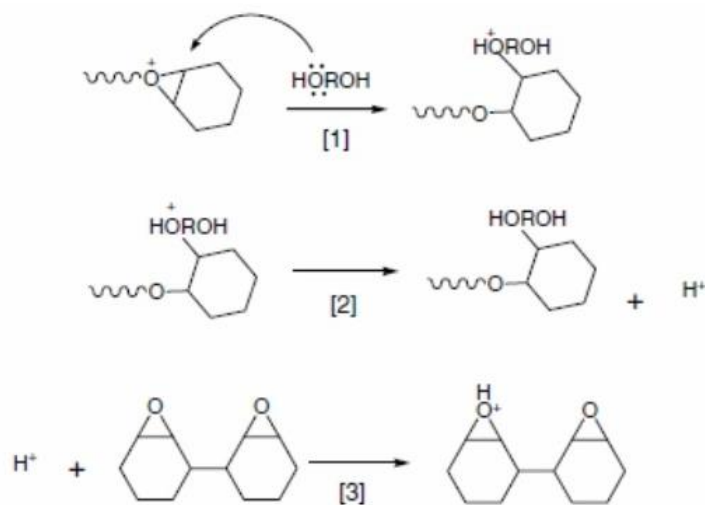
Reakcija buvo vykdoma trijose skirtingose temperatūrose 130°C, 150°C ir 200°C. Nustatyta, kad žemesnėje temperatūroje skersinių ryšių susidarymas sumažėjo. Pradinė greičio konstanta ir polidispersiškumas didėjo, didėjant temperatūrai. Buvo nustatyta, kad 130°C ir 150°C temperatūroje pritaikius vakuumo sąlygas, reakcijai vykstant 12 h, vidutinė molekulinė masė palaipsniui didėjo. Polipropilenfumarato skersiniai ryšiai 200°C temperatūroje susidarė po 4 h.

Buvo ištirta keletas polipropilenfumarato sintezės metodų. Reakcija tarp skruzdžių rūgšties, propilenoksido ir priridino, propilenglikolio reakcija su maleino anhidridu, kad būtų gautas propilen-bis(vandenilio maleato) oligomeras, kuris panaudojamas polipropilenfumarato sintezėje. [28]

Muhammad G. Dastgir ir kt. atliko alifatinių poliesterių sintezę, vykdant polipropilenglikolio deciklizacinę fotopolimerizaciją, ir gautų poliesterių pritaikymą membraninėse regeneravimo sistemose. Polipropilenglikolis buvo funkcionalizuotas naudojant 3-metil-3-brommetiloksetaną. Katijoninė deciklizacinė polimerizacija buvo vykdoma, naudojant UV šviesą, dalyvaujant fotoiniciatoriui onio druskoms, ir gauti skersinius ryšius turintys poliesteriai. [29]

Zhonggang Wang ir kt. susintetino bis(2,3-epoksicikloheksilą) ir atliko jo katijoninę fotopolimerizaciją su skirtingais dioliais: 1,2-etandioliu, 1,4-butandioliu, 1,2-propandioliu ir pinakoliu. Iš epoksidinės dervos su fotoiniciatoriumi sulfonio druska, pridėdamas skirtingų diolių buvo paruoštos plėvelės. Buvo nustatyta, kad polimerizacijos greitis ir konversijos laipsnis mažėjo, didėjant 1,2-propandiolio kiekiui. Esant 1,2-propandiolio kiekiams: 0, 10, 30 ir 50 mol.%, po 350 s kietinimo, konversijos laipsnis atitinkamai buvo: 60,6; 49,3; 38,6 ir 18,8 %. Nors ankstesniuose tyrimuose buvo nustatyta, kad alkoholio pridėjimas gali paspartinti polimerizaciją grandinės perdavimo reakcijoje, bet šiame tyrime pateikta, kad R_p reikšmė ir konversijos laipsnis akivaizdžiai mažėjo, didėjant 1,2-propandiolio kiekiui. Vykstant reakcijai (1.5.6 pav.) pirmiausia, kai pridėdama diolio, vyksta vienos iš diolio hidroksigrupės, deguonies nukleofilinė ataka į protoną, esantį epoksigrupės žiede, kad būtų gautas protoninis eteris. Po to vyksta protono atpalaidavimas, kuris toliau inicijuoja tolesnį grandinės augimą. Šių atpalaiduotų protonų koncentracija reakcijos sistemoje gali būti polimerizacijos greitį bei epoksigrupių konversiją ribojantis faktorius. Nustatyta, kad alkandioliai ir protonai gali suformuoti ciklines struktūras per vandenilinius tarpmolekulinius ryšius, ir paprastai alkandiolių ir protonų trauka yra žymiai didesnė palyginti su monoalkoholiais. Todėl, kuo yra didesnis 1,2-propandiolio kiekis, tuo didesnė dalis laisvų protonų apsupti diolio molekulių ir negali tęsti grandinės augimo. Tai gali būti priežastis, kodėl esant 50 mol% 1,2-propandiolio, konversija buvo tik 18,8 %. Iš

visų keturių naudotų diolių, pinakolis polimerizacijoje buvo pats efektyviausias, t.y. polimerizacija vyko greičiausiai ir epoksigrupių konversijos laipsnis buvo didžiausias. [30]



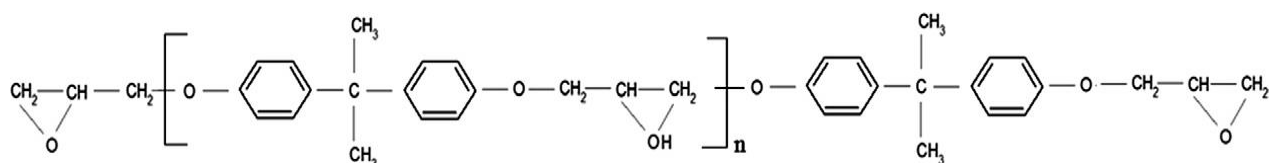
1.5.6 Pav. Polimerizacijos reakcijos mechanizmas, pridėjus diolio

1.6. Diglicidileterių panaudojimas polimerų sintezėje

Diglicidileteris gali būti išskirtas iš organinių junginių, dalyvaujant dviems galinėms oksirano grupėms, kurios geba reaguoti su junginiais, turinčiais aktyvius vandenilio atomus, įskaitant aminorus, amidus ar merkaptanus ir alkoholius. Glicidileteriai plačiai naudojami jau nuo 1940 metų, kaip pagrindinis epoksidinių dervų komponentas. [31]

Witold Brostow ir kt. atliko tyrimą, padengdami minkšto plieno paviršių epoksidinėmis dangomis modifikuotomis su skirtingais metalų milteliais (Ag, Ni, Al ir Zn). Epoksidinė derva EPON 828, bisfenolio-A diglicidileteris (1.6.1 pav.), buvo sumaišyti su fluorintu poli(arileterio) ketonu ir maišomi su skirtingais metalų milteliais (Ag, Ni, Al ir Zn) gaunant keletą skirtingų dangų. Fluorintas poli(arileterio) ketonas – fluoropolimeras, buvo naudojamas kaip modifikatorius, dėl jo lėtos paviršiaus energijos, kuri gali suteikti hidrofobiškumą ir atsparumą pažeidimams. Apskaičiuotas fluorinto poli(arileterio) ketono kiekis buvo ištirpintas chloroforme (20 ml chloroformo/1 g fluorinto poli(arileterio) ketono), ir į jį pridėta epoksidinės dervos. Po to buvo pridėtas apskaičiuotas metalų miltelių kiekis. Mišinys įdėtas į vakumą, tam, kad pašalinti chlorofomą ir bet kokį susikaupusį orą. Kaip kietinimo agentai buvo naudoti trietilentetraminas ir aukštatemperatūris heksametilendiaminas. Šiuo gautu epoksidiniu mišiniu buvo padengtas

ASTM A366 plienas. Iš viso buvo paruošti šeši bandiniai: nemodifikuota epoksidinė derva, epoksidinė derva su fluorintu poli(arileterio) ketonu, epoksidinė derva su fluorintu poli(arileterio) ketonu ir Ni, epoksidinė derva su fluorintu poli(arileterio) ketonu ir Al, epoksidinė derva su fluorintu poli(arileterio) ketonu ir Ag, epoksidinė derva su fluorintu poli(arileterio) ketonu ir Zn.



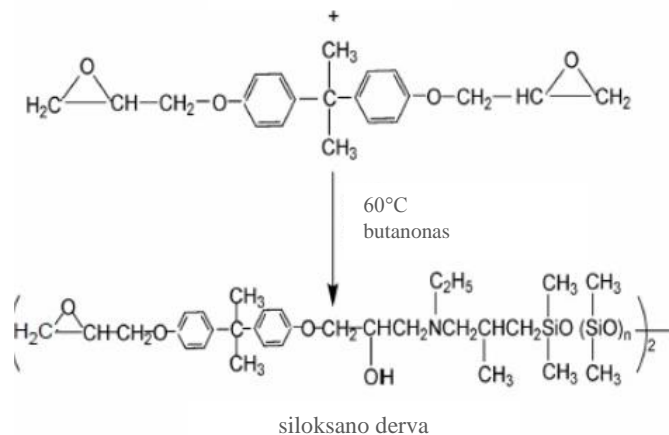
1.6.1 Pav. Epoksidinė derva EPON 828 iš bisfenolio-A diglicidileterio

Gautuose produktuose kambario temperatūroje pasireiškė fazių atsiskyrimas, tačiau naudojant aukštatemperatūrį kietinimo agentą, gautuose produktuose buvo geresnės devėjimosi ir trinties savybės. Žymus paviršiaus energijos padidėjimas buvo pastebėtas Ni ir Al turinčiose sistemose. [32]

Vienos svarbiausių polimerų klasės yra termoreaktyvios vinilesterių dervos, kurios su nesočiųjų poliesterių dervomis derinasi savo cheminėmis, mechaninėmis ir terminėmis savybėmis, dėl kurių jos tampa tinkamomis naudoti įvairiose pramonės srityse: klijų, sferinių lęšių medžiagų ir kompozitų gamyboje, tap pat paviršių padengimui. Iš struktūrinės pusės, vinilesterių dervos yra sudėtinis produktas, tarp skirtingų epoksidinių dervų, ir nesočiųjų monokarboksirūgščių. Vinilesterių dervos gali lengvai sudaryti tinklines struktūras dėl radikalinės polimerizacijos mechanizmo, su arba be kitų komonomerų. Praeityje įvairios epoksidinės dervos, epoksidinta Novolako derva buvo naudojamos vinilesterių dervų sintezėje, tačiau dar nėra atlikta daug tyrimų apie vinilesterių dervų sintezę iš atsinaujinančių žaliavų. [33]

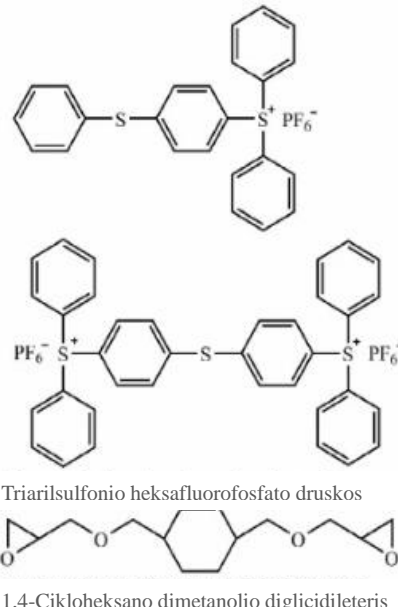
Wen-Bing Sun ir kt. susintetino α,ω -Di((*N*-etil)amino(2-metil)propil)polidimetilsiloksaną ir Novel siloksano dervas. Pirmiausia buvo paruoštas α,ω -Di((*N*-etil)amino(2-metil)propil)tetrametilsiloksanas, hidrolizuojant tetrametildisiloksaną su *N*-etil-2-metilalilaminu, dalyvaujant katalizatoriui divandenilio heksachloroplatinatui. Po to α,ω -Di((*N*-etil)amino(2-metil)propil)polidimetilsiloksanas buvo susintetintas bazės katalizuojamoje pusiausvyros reakcijoje iš α,ω -Di((*N*-etil)amino(2-metil)propil)tetrametilsiloksano su oktametilciklotetrasiloksanu. Galiausiai buvo susintetinta Novel siloksano turinčios dervos su skirtinga molekuline mase, vykstant deciklizacinei reakcijai α,ω -Di((*N*-etil)amino(2-metil)propil)polidimetillsiloksano su bisfenolio-A diglicidileterio (1.6.2 pav.).

Kadangi bisfenolio-A diglicidileterio tirpumas skiriasi nuo α,ω -Di(*N*-etil)amino(2-metil)propil)polidimetilsiloksano, tai gali lemti nepilną jų susimaišymą, kad to išvengti pridedama butanono, tačiau per didelis kiekis butanono gali keisti reakcijos greitį. Buvo pastebėta, kad didėjant siloksano turinčios dervos molekulinėi masei, jos klampa sumažėjo. [34]

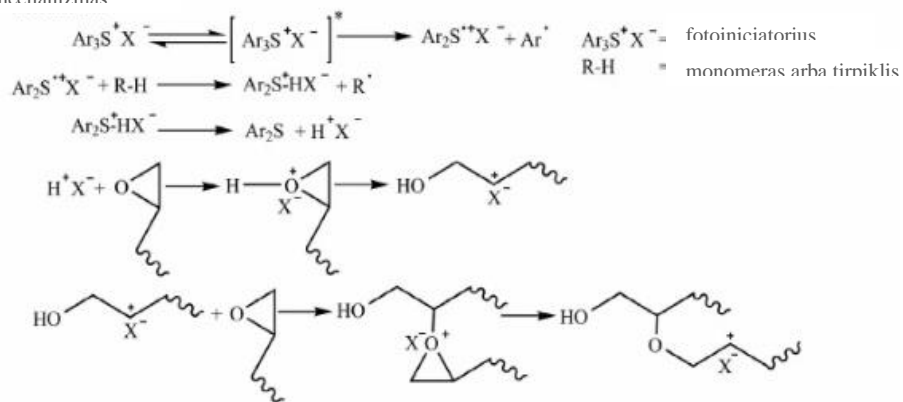


1.6.2 Pav. α,ω -Di(*N*-etil)amino(2-metil)propil)polidimetilsiloksano reakcija su bisfenolio-A diglicidileteriu

1,4-Cikloheksano diglicidileterio fotoinicijuotoji katijoninė polimerizacija, katalizatoriumi naudojant triarilsulfonio heksafluorofosfato druskų mišinį 50% propileno karbonate pavaizduota 1.6.3 pav.



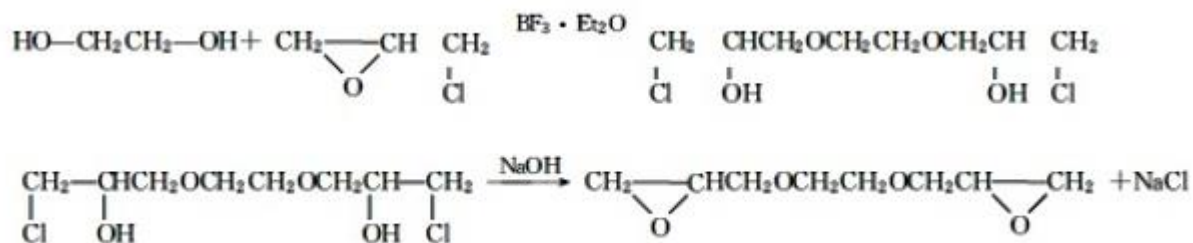
mechanizmas



1.6.3 Pav. Sulfonio druskos inicijuotos fotopolimerizacijos mechanizmas

Fotoiniciatorius sužadina sulfonio radikalo susidarymą, kuris susidaro išsiskiriant vandeniliui iš bet kurio monomero ar tirpiklio (propilenkarbonato), ko pasekoje susidaro didelio rūgštingumo fotorūgštis. Tuomet fotorūgštis inicijuoja reakciją, atakuodama nukleofilinį deguonį epoksidinėje grandinėje. Nustatyta, kad kuo arčiau augimo centrų yra X^- jonas, tuo reakcijos greitis inicijuotose fazėse yra lėtesnis. Tačiau tęsiantis reakcijai, vykstant konversijai, šis jonas yra atskiriamas toliau nuo centrų dėl didėjančios klampos. $R_{p_{\max}}$ ir konversija didėjo, didėjant temperatūrai ir fotoiniciatoriaus koncentracijai. Tačiau vėliau aukštesnėje temperatūroje $R_{p_{\max}}$ reikšmė mažėjo, ir tai gali būti susieta su staigiu kietėjimu. [35]

LIU Shi-min ir kt. susintetino etilenglikolio diglicidileterį, naudojant etilenglikolį, epichlorhidriną, katalizatorių boro trifluorido eterio kompleksą ir natrio hidroksidą kaip žiedo uždarymo agentą (1.6.4 pav.).



1.6.4 Pav. Etilenglikolio diglicidileterio sintezės reakcija

Gautas etilenglikolio diglicidileteris buvo panaudotas epoksidinės dervos (E-51) ir trifenilsulfonio heksafluoroantimonato (UVI-6976) katijoninėje fotopolimerizacijoje. Gautų plėvelių tempiamasis stipris 46,25 MPa, Jungo modulis – 1487,26 MPa, santykinė ištįsa trūkio metu - 6,27%. [36]

1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Pastaruoju metu yra atlikta nemažai tyrimų, skirtų 1,2-propandiolio ir jo darinių panaudojimui, tačiau mokslinėje literatūroje dar yra mažai informacijos apie 1,2-propandiolio diglicidileterio panaudojimą tinklinių polimerų sintezėje. Todėl šiame darbe nuspręsta susintetinti 1,2-propandiolio diglicidileterio tinklinius polimerus, naudojant skirtingus reaktyviusius tirpiklius, bei ištirti jų brinkumą, termines ir mechanines savybes.

2. Ekperimentinė dalis

2.1. Tyrimo metodai

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Junginių IR spektrai užrašyti Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System spektrofotometru. Banginė skalė ν sugraduota cm^{-1} . 2 mg polimero bandinio susmulkinti ir sumaišyti su 200 mg kalio bromido (KBr) grūstuvėje. Mišinys supresuotas, esant 100 kg/cm^2 slėgiui.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Bandinių šiluminiai procesai tirti azoto aplinkoje Universal V4.1D TA Instruments diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Kaitinimo ir šaldymo greitis $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Termogravimetrinė analizė atlikta Netzsch STA 409 PC Luxx aparatu azoto aplinkoje, kaitinant $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ greičiu.

Mechaninės savybės

Plėvelių tamprumo modulis (E_{Mod}), **tempiamasis stipris** (σ_B) ir **santykinė ištįsa trūkio metu** (ϵ_S) buvo nustatyti iš tempimo bandymo, atlikto aparatu Zwick/Roell GmbH&Co.KG BDO – FB0.5TH. Darbe pateiktos kiekvienos kompozicijos 4 bandinių vidutinės reikšmės. Plėvelių tamprumo modulio rezultatų nuokrypis 87 N/mm^2 , atsitiktinė paklaida – 216 N/mm^2 , tempiamojo stiprio rezultatų nuokrypis $3,9 \text{ MPa}$, atsitiktinė paklaida – $11,9 \text{ MPa}$, santykinės ištįsos trūkio metu rezultatų nuokrypis $4,1 \%$, atsitiktinė paklaida – 10% . Plėvelių tempiamasis stipris nustatomas iš įtempio-deformacijos kreivių. Tiriant polimerinių medžiagų tempiamąjį stiprį, iš vieno bandymo gali būti apskaičiuoti šie dydžiai:

1. Santykinė ištįsa trūkio metu ε_s , (%):

$$\varepsilon_s = \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \cdot 100 = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot 100;$$

čia: ε_R – bandinio ilgis trūkio metu, m,

ε_0 – pradinis bandinio ilgis, m.

2. Tempiamasis stipris σ_B , (MPa):

$$\sigma_B = \frac{P_R}{S_0};$$

čia: P_R – jėga, kuriai esant bandinys nutrūksta, N,

S_0 – pradinis bandinio skerspjūvio plotas, m².

3. Tamprumo modulis E_{Mod} , (N/mm²):

$$E_{Mod} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon};$$

čia: E_{Mod} – tamprumo modulis MPa,

σ – statmenasis įtempis (MPa) savo skaitine reikšme lygus tamprumo jėgai F (N), veikiančiai deformuojamo kūno skerspjūvio ploto S vienetą (m²):

$$\sigma = \frac{F_{tampr.}}{S},$$

ε – santykinė ištįsa trūkio metu apibrėžiama kaip kūno ilgio pokytis, tenkantis pradinio ilgio vienetui :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0};$$

čia: Δl – ilgio pokytis m, l_0 – pradinis ilgis m.

Plėvelių kietumas pagal Heplerį (kūginis kietumo taškas) nustatytas Heplerio konsistometru, matuojant bandinio pasipriešinimą specialaus kūgio įsmigimui. Kūginė adata nusmailinta tokiu kampu (53°08'), kad įsmigimo gylis visada būtų lygus skersmeniui apskritimo, kuriuo įsmigusi kūgio dalis liečiasi su bandinio paviršiumi. Kūgio viršūnėlė yra 0,2 mm nupjauta, todėl prie indikatoriaus išmatuoto įsmigimo gylio visada reikia pridėti 0,2 mm. Bandinys padedamas ant matavimo stalelio, ir kūgio smaigalys palengva prispaudžiamas prie bandinio. Užrašomi mikroninio indikatoriaus rodmenys. Po to ant svertu pakabinamas 1000 g svarstis. Po 60 s svertas su svarščiu pakeliamas, ir užrašomas indikatoriaus rodmuo. Iš gautų duomenų apskaičiuojama:

$$\Delta h = h_1 - h_0 + 0,2;$$

čia: Δh – skirtumas tarp mikroninio indikatoriaus ir indikatoriaus, kai bandinys spaudžiamas svarsčiu, rodmenų, (mm);

h_0 – mikroninio indikatoriaus rodmenys, kai bandinys nespaudžiamas svarsčiu, (mm);

h_1 – mikroninio indikatoriaus rodmenys, kai bandinys spaudžiamas svarsčiu, (mm).

$$S = \frac{\pi \cdot \Delta h^2}{4}$$

čia: S – bandinio sąlyčio paviršius, (mm²);

Δh^2 – skirtumo tarp mikroninio indikatoriaus ir indikatoriaus, kai bandinys spaudžiamas svarsčiu, rodmenų, kvadratas (mm²).

$$H_H = \frac{S}{F} = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot \Delta h^2}$$

čia: H_H – bandinio kietumas, (N/mm²);

G – tikroji bandinį veikianti jėga, (N).

Buvo atlikti kiekvieno bandinio 7 matavimai ir apskaičiuotas reikšmių aritmetinis vidurkis. Rezultatų nuokrypis 2 N/mm², atsitiktinė paklaida - 1,4 N/mm².

Brinkumo laipsnis

Polimerų brinkumo laipsnis buvo nustatytas, kiekvieną bandinį brinkinant distiliuotame vandenyje 18 °C temperatūroje. Visi bandinai paruošti 20 (± 0,01) mm x 20 (± 0,01) mm x 0,04 (± 0,01) mm dydžio ir pasverti. Paruošti bandiniai buvo dedami į 20 ml stiklinę su distiliuotu vandeniu. Kas 30 min. bandiniai buvo išimami, nusausinamas jų paviršius, ir jie pasveriami. Apskaičiuotas kiekvienos kompozicijos trijų bandinių aritmetinis vidurkis. Polimerų brinkumo laipsnio rezultatų nuokrypis 1,2 %, atsitiktinė paklaida – 1,2 %.

Apskaičiuotas brinkumo laipsnis α , %:

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

kur: V – išbrinkusio bandinio tūris, ml; V_0 – pradinio bandinio tūris, ml.

2.2. Statistinis duomenų apdorojimas

Eksperimentiniai rezultatai apdoroti remiantis metodika [37]. Norint gauti pakankamai tikslų matavimo rezultatą, reikia atlikti medžiagos matuojamojo parametro stebėjimų seriją. Pirminių duomenų reikšmių nevienodumui apibūdinti buvo naudojamas vidutinis kvadratinis nuokrypis. Jis lygus:

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

čia: x_i – bandymo rezultatai;

\bar{x} – rezultatų aritmetinis vidurkis;

n – bandymų kiekis.

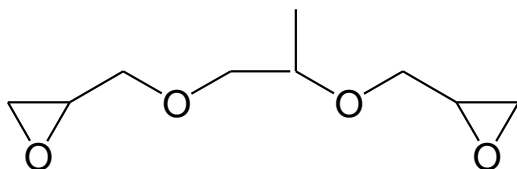
Atsitiktinė paklaida apskaičiuojama, naudojantis formule:

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

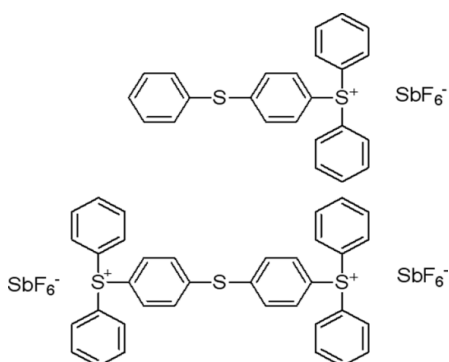
čia: t_n – Stjudento koeficientas.

2.3. Naudotos medžiagos

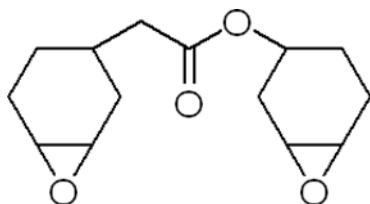
1,2-Propandiolio diglicidileteris (propilenglikolio diglicidileteris) (Chemos group), $C_9H_{16}O_4$.



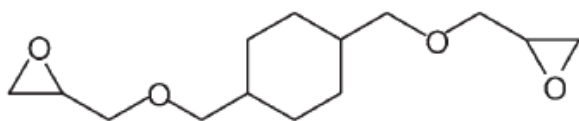
Triarilsulfonio heksafluoro stibio druskų mišinys, 50% propileno karbonate (Aldrich).



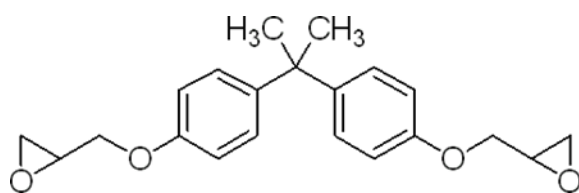
3,4-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksano karboksilatas (**RT 1**), (Aldrich), $C_{14}H_{20}O_4$.



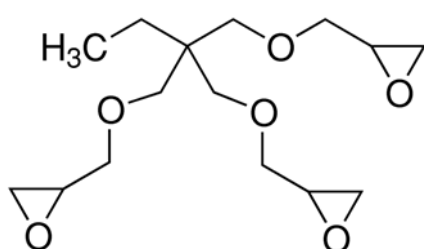
1,4-Cikloheksanodimetanolio diglicidileteris, cis ir trans izomerų mišinys (**RT 2**) (Aldrich), $C_{14}H_{24}O_4$.



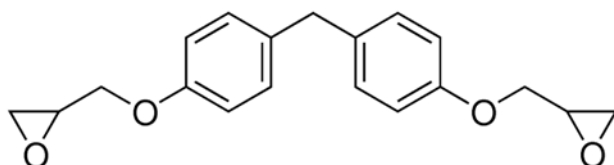
Bisfenolio A diglicidileteris (**RT 3**), (Aldrich), $C_{21}H_{24}O_4$.



Trimetilolpropano triglicidileteris (**RT 4**), (Aldrich), $C_{15}H_{26}O_6$.



Bis[4-(glicidiloksi)fenil]metanas (**RT 5**), (Aldrich), $C_{19}H_{20}O_4$.



Chloroformas (Lach ner), $CHCl_3$, 99 %.

Naudotos medžiagos nebuvo gryninamos, ir naudotos tokios, kokios buvo gautos iš tiekėjų.

2.4. Eksperimentų metodikos

Polimerizacija

Polimerizacijai naudotas propilenglikolio diglicidileteris (0,2 g), fotoiniciatorius - triarilsulfonio heksafluoro stibio druskų mišinys 50% propileno karbonate (3 mol.% nuo propilenglikolio diglicidileterio kiekio) ir vienas iš penkių skirtingos cheminės struktūros dvi arba tris epoksigrupes turintis alifatinis arba aromatinis reaktyvusis tirpiklis: 3,4-epoksicikloheksilmetil-3,4-epoksicikloheksano karboksilatas **RT1**, 1,4-cikloheksanodimetanolio diglicidileteris **RT2**, bisfenolio A diglicidileteris **RT3**, trimetilolpropano triglicidileteris **RT4** ir bis[4-(glicidiloksi)fenil]metanas **RT5**. Reaktyviųjų tirpiklių kiekis pradinėse kompozicijose buvo 10, 20 ir 30 mol.% (nuo propilenglikolio diglicidileterio kiekio). Bandinių kompozicijų sudėtys pateiktos 2.4.1 lentelėje. Palyginimui, buvo atlikta ir 1,2-propandiolio diglicidileterio fotopolimerizacija be reaktyvaus tirpiklio **K0**.

2.4.1. Lentelė. Reaktyviųjų tirpiklių kiekis kompozicijose

Kompozicija	Reaktyvusis tirpiklis	Reaktyvaus tirpiklio kiekis (mol.%)
K0	-	-
K1	RT1	10
K2		20
K3		30
K4	RT2	10
K5		20
K6		30
K7	RT3	10
K8		20
K9		30
K10	RT4	10
K11		20
K12		30
K13	RT5	10
K14		20
K15		30

Reakcijos mišiniai buvo kruopščiai sumaišomi magnetine maišykle, plonu sluoksniu paliejami ant plastikinės plėvelės ir padedami 6 cm atstumu po UV lempa. Polimerų plėvelės sukietėjo per (2–5) min. Prieš atliekant tyrimus kompozicijų **K0-K15** plėvelės buvo nuluptos nuo plastikinio pagrindo.

K0 IR (KBr, cm^{-1}): 3453 (O-H), 2870 (C-H), 1455, 1375, 1344 (C-H), 1079 (C-O-C), 745 (C-H);

K1 IR (KBr, cm^{-1}): 3445 (O-H), 2920, 2869 (C-H), 1726 (C=O), 1455, 1374, 1345 (C-H), 1079 (C-O-C), 745 (C-H);

K2 IR (KBr, cm^{-1}): 3439 (O-H), 2927, 2869 (C-H), 1726 (C=O), 1455, 1374, 1345 (C-H), 1080 (C-O-C), 745 (C-H);

K3 IR (KBr, cm^{-1}): 3430 (O-H), 2927, 2869 (C-H), 1726 (C=O), 1455, 1375, 1344 (C-H), 1077 (C-O-C), 745 (C-H);

K4 IR (KBr, cm^{-1}): 3440 (O-H), 2870 (C-H), 1725 (C=O), 1452, 1375, 1345 (C-H), 1076 (C-O-C), 746 (C-H);

K5 IR (KBr, cm^{-1}): 3450 (O-H), 2914, 2867 (C-H), 1726 (C=O), 1451, 1375, 1346 (C-H), 1079 (C-O-C), 745 (C-H);

K6 IR (KBr, cm^{-1}): 3440 (O-H), 2914, 2864 (C-H), 1726 (C=O), 1451, 1375, 1345 (C-H), 1078 (C-O-C), 746 (C-H);

K7 IR (KBr, cm^{-1}): 3456 (O-H), 2966, 2919, 2870 (C-H alif.), 1725 (C=O), 1608 (C-H ar.), 1510 (C=C), 1456, 1375 (C-H alif.), 1075 (C-O-C), 831 (C-H ar.), 746 (C-H alif.);

K8 IR (KBr, cm^{-1}): 3439 (O-H), 3036 (C-H ar.), 2967, 2920, 2871 (C-H alif.), 1725 (C=O), 1608 (C-H ar.), 1510 (C=C), 1456, 1376 (C-H alif.), 1083 (C-O-C), 830 (C-H ar.), 746 (C-H alif.);

K9 IR (KBr, cm^{-1}): 3449 (O-H), 3037 (C-H ar.), 2965, 2920, 2870 (C-H alif.), 1726 (C=O), 1608 (C-H ar.), 1509 (C=C), 1457, 1376 (C-H alif.), 1083 (C-O-C), 829 (C-H ar.), 747 (C-H alif.);

K10 IR (KBr, cm^{-1}): 3454 (O-H), 2869 (C-H), 1456, 1375 (C-H), 1082 (C-O-C), 745 (C-H);

K11 IR (KBr, cm^{-1}): 3448 (O-H), 2868 (C-H), 1458, 1375 (C-H), 1079 (C-O-C), 745 (C-H);

K12 IR (KBr, cm^{-1}): 3449 (O-H), 2870 (C-H), 1460, 1375 (C-H), 1081 (C-O-C), 745 (C-H);

K13 IR (KBr, cm^{-1}): 3460 (O-H), 2870 (C-H alif.), 1725 (C=O), 1610 (C-H ar.), 1510 (C=C), 1453, 1375 (C-H alif.), 1076 (C-O-C), 841 (C-H ar.), 752 (C-H alif.);

K14 IR (KBr, cm^{-1}): 3450 (O-H), 2923, 2873 (C-H alif.), 1724 (C=O), 1609 (C-H ar.), 1510 (C=C), 1453, 1376 (C-H alif.), 1079 (C-O-C), 837 (C-H ar.), 753 (C-H alif.);

K15 IR (KBr, cm^{-1}): 3461 (O-H), 2923, 2872 (C-H alif.), 1724 (C=O), 1610 (C-H ar.), 1510 (C=C), 1453, 1376 (C-H alif.), 1080 (C-O-C), 837 (C-H ar.), 753 (C-H alif.);

Polimerų bandinių ekstrakcija

Polimero bandinys buvo pasvertas 0,0001 g tikslumu ir suvyniotas į filtravimo popierių. Paketas įdėtas į Soksleto ekstraktorių. Ekstrakcija buvo vykdoma chloroformu 72 h. Po ekstrakcijos bandinys išdžiovintas vakuuminėje džiovykloje iki pastovios masės. Bandinių netirpios frakcijos kiekis nustatytas apskaičiavus bandinio svorio skirtumą prieš ekstrakciją ir po jos.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Polimerų sintezė

Propilenglikolio diglicidileteriui reaguojant su skirtingais reaktyviaisiais tirpikliais, kurių kiekiai buvo 10, 20 ir 30 mol.%, dalyvaujant fotoiniciatoriui triarilsulfonio heksafluoro stibio druskų mišiniui, gauti 15 kompozicijų polimerai **K1-K15**. Palyginimui, atlikta ir 1,2-propandiolio diglicidileterio fotopolimerizacija be reaktyvaus tirpiklio (**K0**).

Vizualiai visų polimerų plėvelės gavosi skaidrios, lygios, lanksčios ir tamprios.

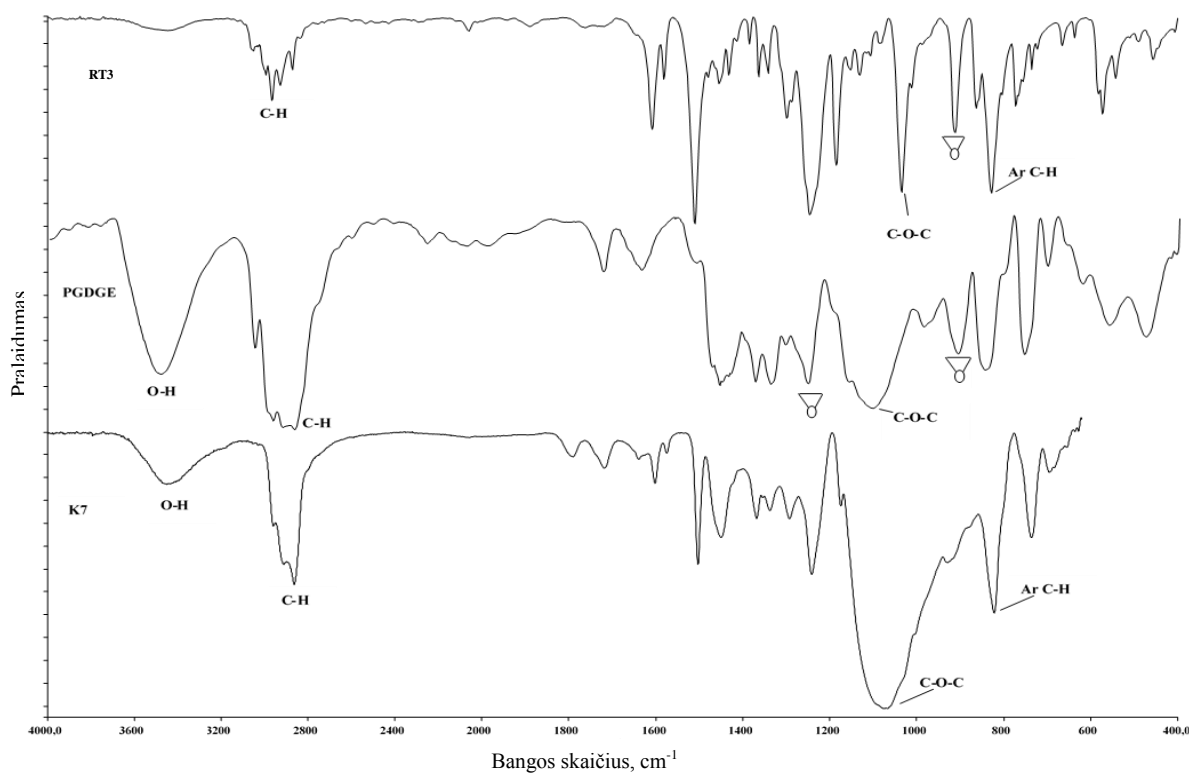
Nustatytas įvairių propilenglikolio diglicidileterio kompozicijų polimerų **K1-K15** netirpios frakcijos kiekis yra labai panašus - nuo 90 % iki 99 % ir nepriklauso nuo reaktyviųjų tirpiklių koncentracijos (3.1.1. lentelė).

3.1.1. Lentelė. Fototinklinimo kompozicijose naudotų reaktyviųjų tirpiklių kiekis ir polimerų netirpios frakcijos kiekis

Kompozicija	Reaktyvusis tirpiklis	Reaktyviojo tirpiklio kiekis (mol.%)	Polimero netirpios frakcijos kiekis, %
K0	-	-	90
K1	RT1	10	98
K2		20	99
K3		30	92
K4	RT2	10	91
K5		20	94
K6		30	95
K7	RT3	10	95
K8		20	92
K9		30	99
K10	RT4	10	94
K11		20	99
K12		30	95
K13	RT5	10	92
K14		20	91
K15		30	90

Glicerolio diglicidileterio tokių pačių kompozicijų polimerų netirpios frakcijos kiekis buvo (84-99) % [38], o epoksidinto sėmenų aliejaus tokių pačių kompozicijų polimerų – (91-99) %, be to šių kompozicijų netirpios frakcijos kiekis taip pat nepriklausė nuo reaktyviųjų tirpiklių koncentracijos [39]. Didelė netirpios frakcijos išėiga rodo, kad tinklinio polimero struktūrą sudaro ir 1,2-propandiolio diglicidileterio ir reaktyviųjų tirpiklių fragmentai.

Polimerų cheminė struktūra buvo patvirtinta IR spektroskopijos metodu. 3.2.1 Pav. palyginimui pateikti 1,2-propandiolio diglicidileterio (a), reaktyviojo tirpiklio bisfenolio A diglicidileterio **RT3** (b) ir kompozicijos **K7** polimero (c) IR spektrai. Epoksigrupių signalų vietas polimero **K7** IR spektre iš dalies dengia dideli C-O-C grupių signalai ties 988 cm^{-1} bangos skaičiumi. Apie tai, kad sureagavo epoksigrupės ir susidarė polimeras galima spręsti iš kompozicijos **K7** polimero spektre žymiai padidėjusio C-O-C grupių signalo ties 1075 cm^{-1} bangos skaičiumi, žymiai sumažėjusių epoksigrupių signalų ties 910 cm^{-1} bangos skaičiumi ir ties 1255 cm^{-1} bangos skaičiumi.



3.2.1 Pav. 1,2-Propandiolio diglicidileterio (a), reaktyviojo tirpiklio **RT3** (b) ir kompozicijos **K7** polimero (c) IR spektrai

3.2 Terminės savybės

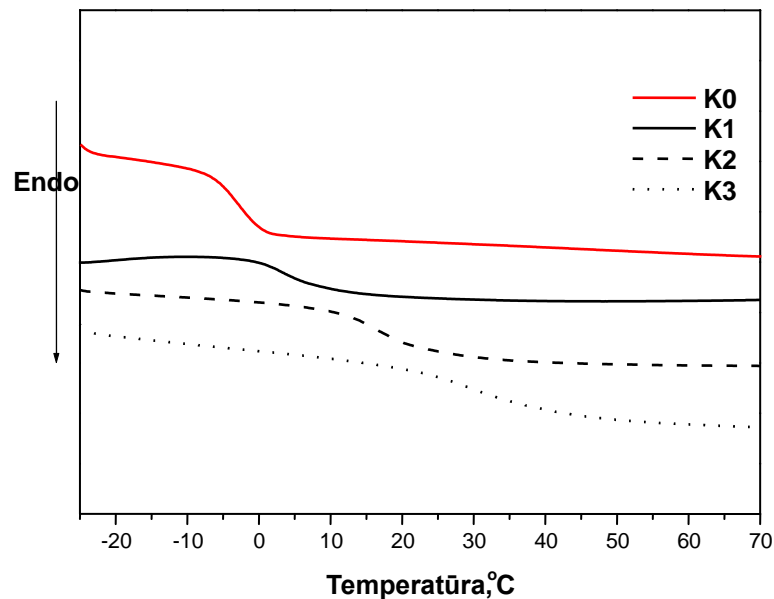
Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu nustatyta, kad gauti polimerai yra amorfinės medžiagos. Jų stiklėjimo temperatūros yra nuo -3 °C iki 31 °C (3.2.1.lentelė). Polimero be reaktyvaus tirpiklio fragmentų **K0** stiklėjimo temperatūra yra -3 °C, o polimerų su reaktyviųjų tirpiklių fragmentais stiklėjimo temperatūros yra aukštesnės.

3.2.1.Lentelė. Polimerų stiklėjimo ir destrukcijos temperatūros

Kompozicija	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{des-10\%}}, ^\circ\text{C}$
K0	-3	315
K1	11	325
K2	17	325
K3	31	335
K4	0	335
K5	2	320
K6	6	330
K7	7	325
K8	17	335
K9	30	335
K10	1	320
K11	5	320
K12	8	330
K13	13	320
K14	16	335
K15	17	335

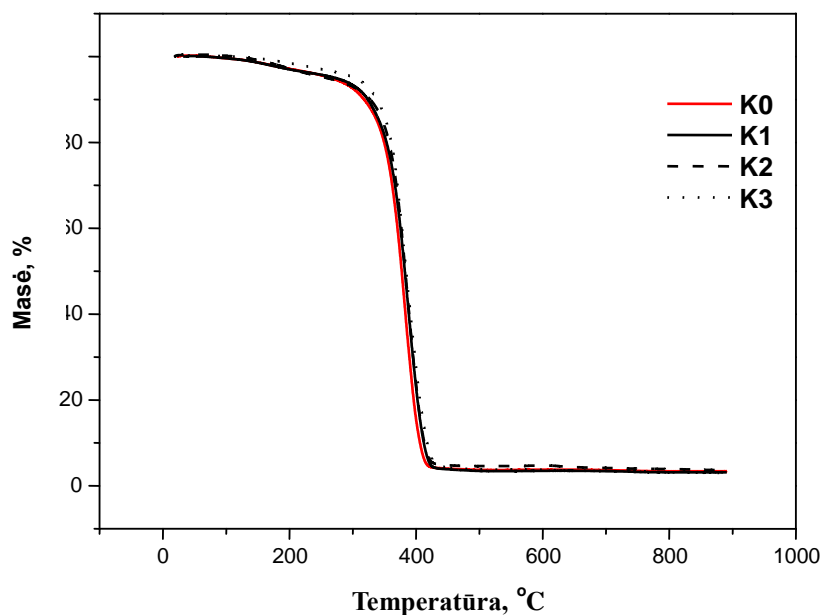
Palyginimui, glicerolio diglicidileterio tokių pačių kompozicijų polimerų stiklėjimo temperatūros buvo nustatytos nuo 20 °C iki 68 °C, o polimero be reaktyviojo tirpiklio – 33 °C. [38] Tiek propandiolio diglicidileterio, tiek glicerolio diglicidileterio tinklinių polimerų didžiausios stiklėjimo temperatūros buvo nustatytos kompozicijų **K1-K3**, **K7-K9**, **K13-K15** polimerų, atitinkamai, su **RT1** bei aromatiniais **RT3** ir **RT5**. Šių minėtų kompozicijų stiklėjimo temperatūros glicerolio diglicidileterio polimerų buvo (41-68) °C, o propandiolio diglicidileterio polimerų – (11-31) °C. Polimerų stiklėjimo temperatūra priklauso nuo reaktyvaus tirpiklio cheminės struktūros ir kiekio kompozicijoje. Žemiausia stiklėjimo temperatūra pasižymi polimerai su alifatiniais reaktyviųjų tirpiklių fragmentais. Nustatyta, kad kuo didesnis reaktyvaus tirpiklio kiekis naudotas pradinėje kompozicijoje, tuo aukštesnė gauto polimero

stiklėjimo temperatūra. Tai iliustruoja 3.2.1 pav., kur pateikta polimero be reaktyvaus tirpiklio fragmentų **K0** ir polimerų **K1**, **K2**, **K3** su tuo pačiu reaktyviuoju tirpikliu, bet skirtingais jo kiekiais, DSK antro kaitinimo termogramos.



3.2.1 Pav. Kompozicijų **K0**, **K1**, **K2**, **K3** polimerų DSK antrojo kaitinimo termogramos

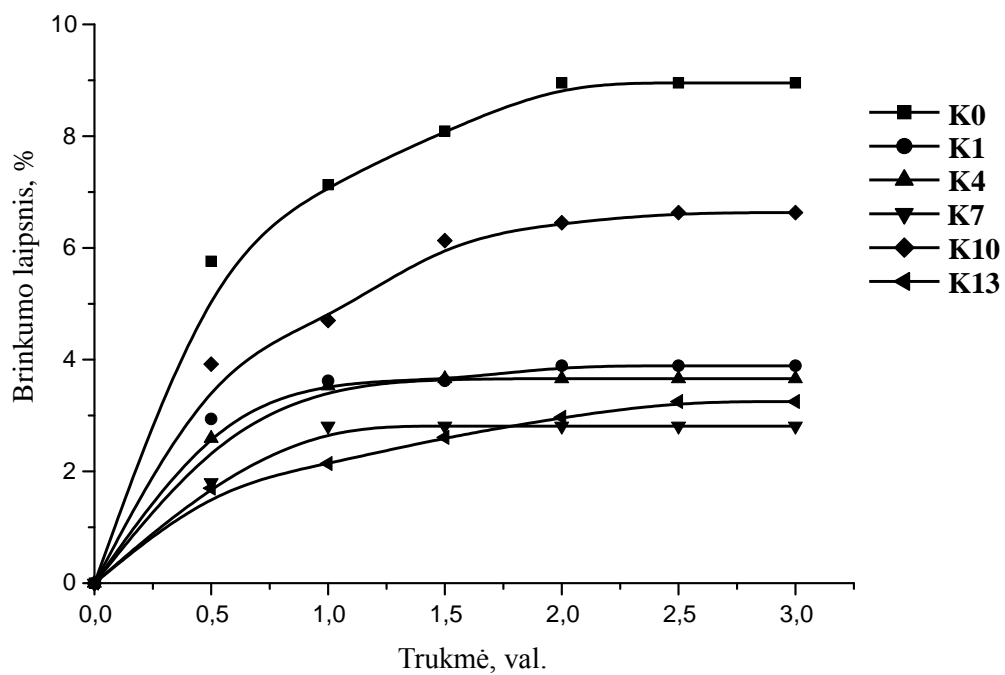
Termogravimetrinės analizės (TGA) metodu nustatyta, kad 1,2-propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra (315-335) °C (3.2.1.lentelė). Glicerolio diglicidileterio tokių pačių kompozicijų polimerų nustatyta destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, buvo (300-350) °C [38], o epoksidinto sėmenų aliejaus tokių pačių kompozicijų polimerų (300-325) °C. [39] Nustatyta, kad polimero be reaktyvaus tirpiklio fragmentų **K0** terminė destrukcija prasideda žemesnėje temperatūroje, nei polimerų su reaktyviųjų tirpiklių fragmentais. Terminės destrukcijos temperatūros priklausomybės nuo reaktyvaus tirpiklio cheminės struktūros ir kiekio kompozicijoje nebuvo pastebėta. Tai iliustruoja 3.2.1 pav., kuriame pateiktos polimero be reaktyvaus tirpiklio **K0** ir polimerų **K1**, **K2**, **K3** su tuo pačiu reaktyviuoju tirpikliu, bet skirtingais jo kiekiais, TGA termogramos.



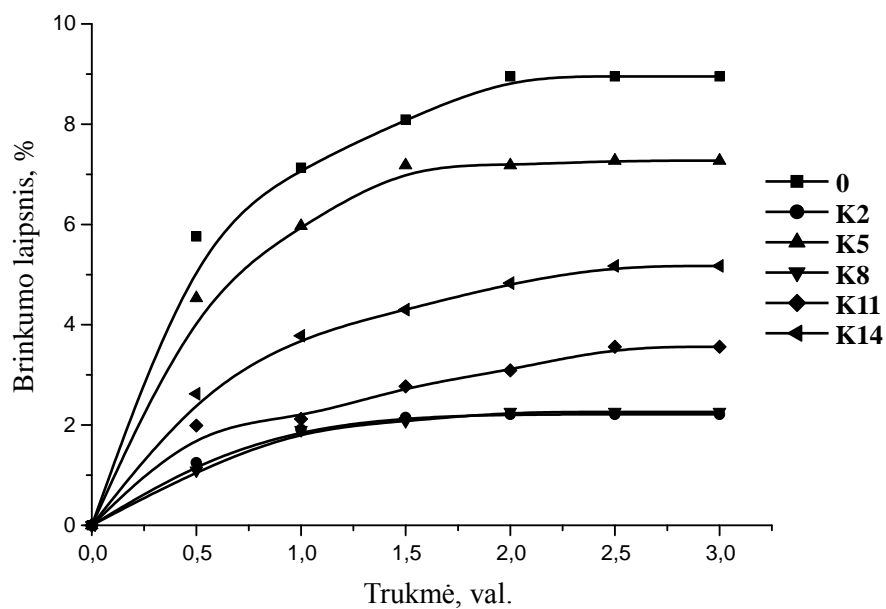
3.2.2 Pav. Kompozicijų **K0**, **K1**, **K2**, **K3** TGA termogramos

3.3 Polimerų plėvelių brinkumas

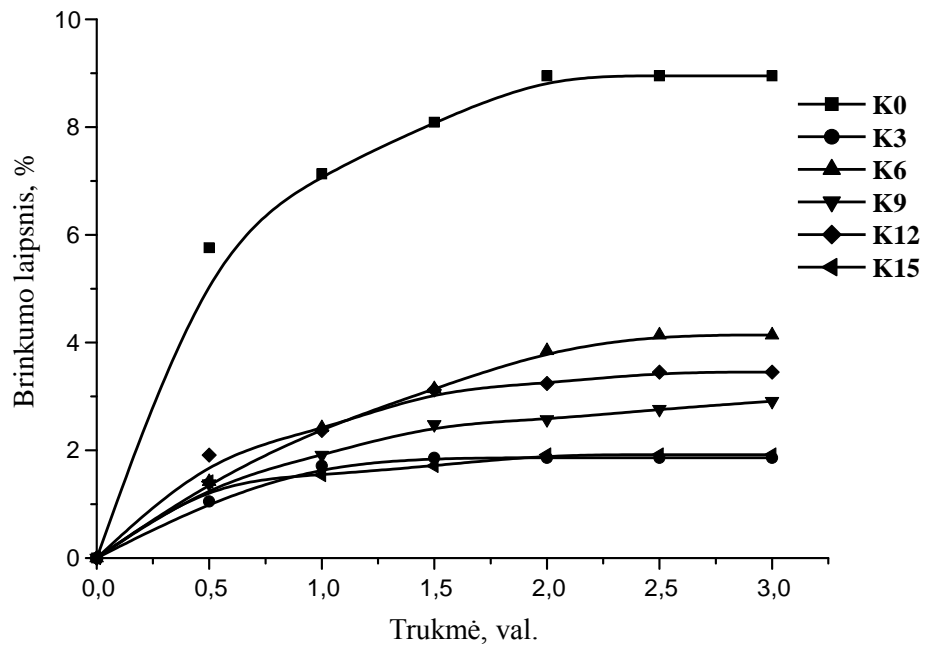
Polimerų brinkumo laipsnio priklausomybė nuo brinkimo trukmės tirta distiliuotame vandenyje. Nustatyta, kad polimerų brinkumo laipsnis mažėjo, didėjant reaktyviojo tirpiklio koncentracijai kompozicijose (3.3.1 pav. - 3.3.4 pav.), išskyrus kompozicijas **K5** ir **K14**, kurių brinkumo laipsnis su 20 mol.% buvo didesnis nei su 30 mol.%. Tai rodo, kad didinant reaktyviojo tirpiklio koncentraciją kompozicijoje, gautų polimero tinklo akutės mažėja, t.y. didėja polimerų tinklo tankis. Didžiausias brinkumo laipsnis po 3 h buvo polimero be reaktyviojo tirpiklio fragmentų **K0** – 8,95 mol.%. Tai rodo, kad šio polimero tinklo tankis yra mažiausias, o tinklo akutės yra didžiausios. Be to, pastebėta, kad polimerai su aromatinėmis reaktyviųjų tirpiklių fragmentais brinksta mažiau, nei polimerai su alifatinėmis reaktyviųjų tirpiklių fragmentais. Didžiausias brinkumo laipsnis distiliuotame vandenyje siekė 7 %. Glicerolio diglicidileterio tų pačių kompozicijų polimerų didžiausias brinkumo laipsnis buvo 6,6 %.[38]



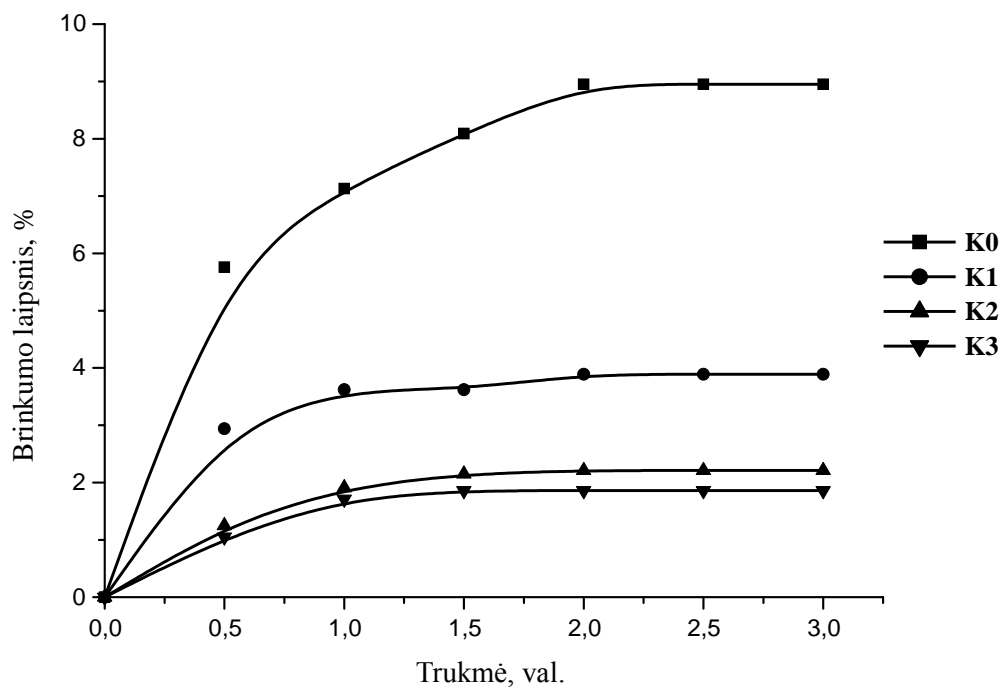
3.3.1 Pav. Polimerų su 10 mol.% reaktyvaus tirpiklio brinkimo distiliuotame vandenyje kinetinės kreivės



3.3.2 Pav. Polimerų su 20 mol.% reaktyvaus tirpiklio brinkimo distiliuotame vandenyje kinetinės kreivės



3.3.3 Pav. Polimerų su 30 mol.% reaktyvaus tirpiklio brinkimo distiliuotame vandenyje kinetinės kreivės

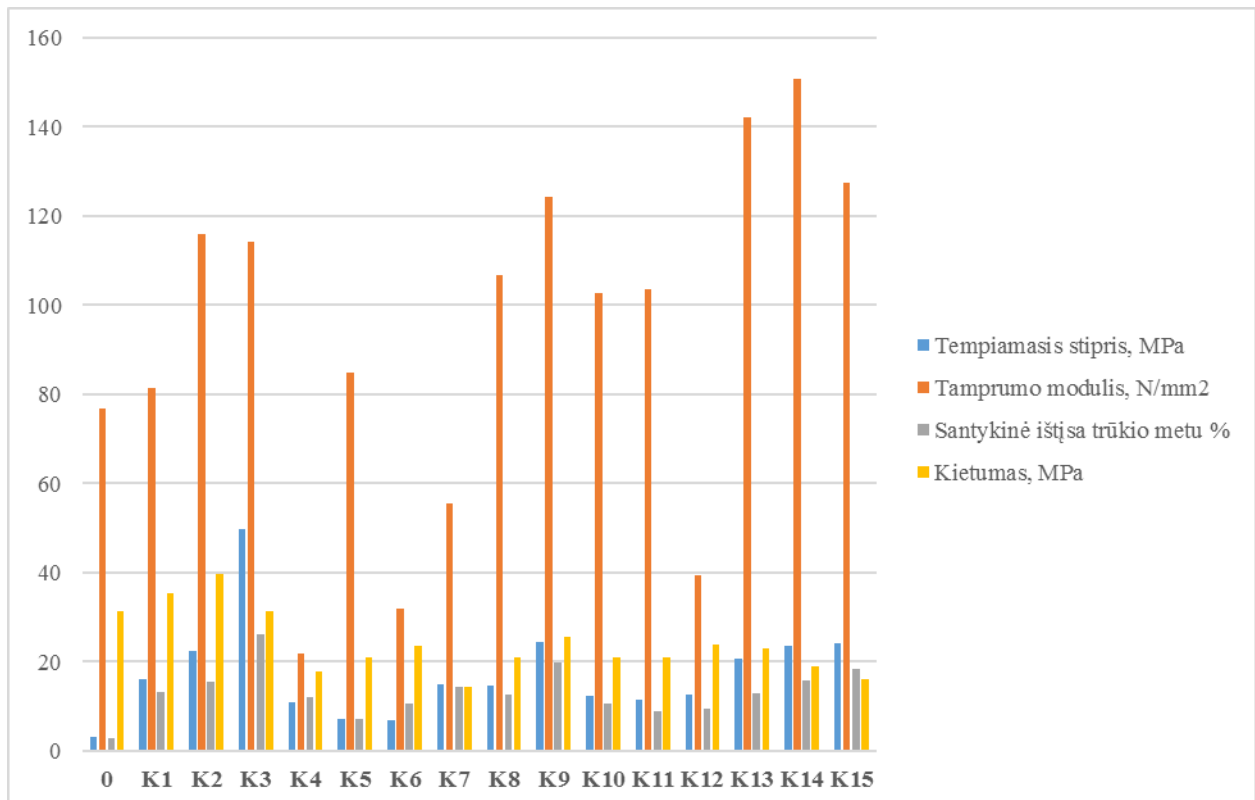


3.3.4 Pav. Polimerų su **RT1** brinkimo distiliuotame vandenyje kinetinės kreivės

3.4 Polimerų plėvelių mechaninės savybės

Heplerio metodu nustatytos polimerų plėvelių kietumo vertės pateiktos 3.4.1 pav. Propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų plėvelės yra minkštos, nes nustatytos kietumo vertės yra (16-39) MPa. Nustatyta, kad didinant **RT2**, **RT3** ir **RT4** kiekį kompozicijose, gautų polimerų plėvelių kietumas didėjo. Glicerolio diglicidileterio tokių pačių kompozicijų polimerų kietumas buvo (25-800) MPa [38], o su epoksidintu sėmenų aliejumi ir tais pačiais reaktyviais tirpikliais (71-1248) MPa. [39]

3.4.2 Pav. pateiktos polimerų tempiamojo stiprio, santykinės ištiesos trūkio metu bei tamprumo modulio vertės. Didžiausias tamprumo modulis nustatytas kompozicijos **K14** polimero – 150 N/mm², mažiausias – 39 N/mm², nustatytas kompozicijos **K12** su **RT4**, turinčiu tris epoksigrupes, polimero. Glicerolio diglicidileterio tokių pačių kompozicijų polimerų tamprumo modulis siekė (27-88) MPa. Mažiausias tamprumo modulis taip pat buvo nustatytas kompozicijose su **RT4**. [38]



3.4.1 Pav. Tinklinių polimerų mechaninės charakteristikos

Polimerų su reaktyviųjų tirpiklių fragmentais tempiamasis stipris yra (7-49) MPa, o polimero be reaktyviojo tirpiklio fragmentų - siekė 3 MPa. Epoksidinto sėmenų aliejaus tokių pačių kompozicijų polimerų tempiamasis stipris yra (0,67-6,21) MPa [39], glicerolio diglicidileterio tokių pačių kompozicijų polimerų – (4,4-21,8) MPa.[38] Nustatyta, kad didžiausias tempiamasis stipris būdingas kompozicijų su 30 mol.% reaktyviųjų tirpiklių polimerų plėvelėms. Kompozicijos su 30 mol.% **RT1** polimero plėvelės tempiamasis stipris siekė 49 MPa. Didžiausias tempiamasis stipris epoksidinto aliejaus tokių pačių kompozicijų su **RT3** siekė 6,2 MPa. [39]

Nustatyta propandiolio diglicidileterio polimerų santykinė ištįsa trūkio metu yra (9-26) %, polimeruose su glicerolio diglicidileteriu – (4,0-7,5) % [38], su epoksidintu sėmenų aliejumi (1,29-6,29) %. [39]

Didžiausios reikšmės tempiamojo stiprio, tamprumo modulio ir santykinės ištisos nustatytos kompozicijų su **RT1** ir **RT5** polimerų plėvelėms.

Išvados

1. Susintetinta ir apibūdinta serija 1,2-propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų su skirtingos cheminės struktūros reaktyviųjų tirpiklių fragmentais.
2. 1,2-Propandiolio diglicidileterio polimerų su skirtingais reaktyviaisiais tirpikliais netirpios frakcijos kiekis siekia 90-99 %.
3. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad 1,2-propandiolio diglicidileterio tinkliniai polimerai yra amorfinės medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūros yra nuo -3 iki 31 °C. Didinat reaktyvaus tirpiklio koncentraciją kompozicijoje, gautų polimerų plėvelių stiklėjimo temperatūra didėja.
4. Termogravimetrijos metodu nustatyta, kad 1,2-propandiolio diglicidileterio tinkliniai polimerai yra termiškai stabilūs, jų destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra (315-335) °C.
5. 1,2-Propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų brinkumo laipsnis vandenyje siekia 7 %. Didinat reaktyvaus tirpiklio koncentraciją kompozicijoje, gautų polimerų plėvelių brinkumas mažėja.
6. 1,2-Propandiolio diglicidileterio tinklinių polimerų mechaninės savybės priklauso nuo reaktyvaus tirpiklio cheminės struktūros ir kiekio kompozicijoje. Polimerų plėvelių kietumas yra (16-39) MPa, tempiamasis stipris 49 MPa, santykinė išūša trūkio metu 26 %, tamprumo modulis iki 150 N/mm².

Literatūros sąrašas

1. Gerhard K. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010, vol. 36, p. 364–373.
2. Fangrui M., Milford H. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999, p. 1-15.
3. Wan Nor R., Wan I., Zatil Amali C. R., Manal I., Jamaliah Mohd J., Mohd A. Y. Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification. *Separation and Purification Reviews*. 2014, vol. 44, p. 250-267.
4. Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R. Biodiesel production technology. *Report*. 2004, p.110.
5. Kamrun N., Sunny S.A. Extraction of Biodiesel from a Second Generation Energy Crop (*Jatropha curcas* L.) by Transesterification Process. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2011 vol. 4, p. 498-503.
6. Fangxia Y., Milford H., Runcang S. Value-added uses for crude glycerol – a byproduct of biodiesel production. *Review. Biotechnology for Biofuels*. 2012, p. 5-13.
7. Pinto M. S. Global Biofuels outlook 2010 – 2020. *Presentation*. 2011, p. 18.
8. Pham P. D., Monge S., Lapinte V., Yann Raoul and Jean Jacques Robin. Various radical polymerizations of glycerol-based monomers. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2013, 115, p. 28-40.
9. Gandini A., Lacerda T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science*. 2015.
10. Pavone T. Producing propylene glycol from biomass [online]. 2009. [viewed 04 04 2015]. Available from: http://www.digitalrefining.com/article/1000629,Producing_propylene_glycol_from_biomass.html#.VUTXnziW7Qo.
11. Chatterjee K., Hall K., Tell S. Glycerol to Propylene Glycol. University of Pennsylvania Scholarly Commons. *Senior Design Reports*. 2011, p. 276.
12. Yuan Z., Wang J., Wang L., Xie W., Chen P., Hou Z., Zheng X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource technology*. 2010, p. 7088-7092.
13. Xia S., Yuan Z., Wang L., Chen P., Hou Z. Catalytic production of 1,2-propanediol from glycerol in bio-ethanol solvent. *Bioresource technology*. 2012, p. 814-817.
14. Dasari M. A., Kiatsimkul P. P., Sutterlin W. R., Suppes G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*. 2005, p. 225-231.
15. Sharma R. V., Kumar P., Dalai A. K. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst. *Applied Catalysis A: General* . 2014, p. 147-156.

-
16. Barbelli M. L., Santori G. F., Nichio N. N. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt–Sn catalysts. *Bioresource Technology*. 2012, vol. 111, p. 500–503.
 17. Gandarias I., Requies J., Arias P. L., Armbruster U., Martin A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2012, vol. 290, p. 79–89.
 18. Balaraju M., Rekha V., Sai Prasad P. S., Prasad R. B. N., Lingaiah N. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts. *Catalysis Letters*. 2008, vol.126, p. 119-124.
 19. Zhiming Z. Z., LI X., Zeng T., Hong W., Cheng Z., Yuan W. Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2010, vol. 18, p. 384–390.
 20. Zhiwei H. Z., Fang C., Jingjing X., Jianliang Z., Jing C., Chungu X. Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition–precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*. 2012, vol. 183, p. 42–51.
 21. Shaw J., Lo S. Production of propylene glycol fatty acid monoesters by lipase-catalyzed reactions in organic solvents. *Journal of Oil & Fat Industries*. 1994. vol.71(7), p.715-719.
 22. Griffin M. B., Rodriguez A. A., Montemore M. M., Monnier J. R., Williams C. T., Medlin J. W. The selective oxydation of ethylene glycol and 1,2-propanediol on Au, Pd, and Au/Pd bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*. 2013, vol. 307, p. 111-120 .
 23. Honda M., Tamura M., Nakao K., Suzuki K., Nakagawa Y., Tomishige K. Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO₂ with 2-Cyanopyridine. *ACS Catalysis Journal Impact Factor & Information*. 2014, p. 1893–1896.
 24. Tsai Y., Yu T., Tseng Y. Physical Properties of Crosslinked Polyurethane. *Polymer International*. 1998, vol. 47, p. 445-450.
 25. Yu Z., Xu L., Wei Y., Wang Y., He Y., Xia Q., Zhang X., Liu Z. A new route for synthesis of propylene oxide from bio-glycerol derivated propylene glycol. *The Royal Society of Chemistry*, 2009, p. 3934-3936.
 26. Shibahara A., Saeki T., Yamasaki S., Ohkubo K. Development of Novel Molecular Catalysts „Phosphazene Catalysts“ for Commercial Production of Highly Advanced Polypropylene Glycols. *Catalysis Surveys from Asia*. 2010, vol. 14, p. 164-167.

-
27. Gao X., Zhu Y., Zhao X., Wang Z., An D., Ma Y., Guan S., Du Y., Zhou B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites. *Applied Surface Science*. 2011, vol. 257, p. 4719–4724.
28. Shung A. K., Timmer M. D., Jo S., Engel P. S., Mikos A. G. Kinetics of poly(propylene fumarate) synthesis by step polymerization of diethyl fumarate and propylene glycol using zinc chloride as a catalyst. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2012, p. 95-108.
29. Dastgir M. G., Peeva L. G., Livingston A. G., Morley T. A., Steinke J. H. G. The synthesis of polypropylene glycol based polyethers and their use in membranes for the membrane aromatic recovery system (MARS). *Journal of Membrane Science*. 2005, vol. 261, p. 87–97.
30. Wang Z., Lin X., Wanshuang W. Synthesis of bis(2,3-epoxycyclohexyl) and its cationic photopolymerization in the presence of different diols. *Polymer International*. 2009, vol. 58, p. 74–80.
31. Mohammed I. A., Hamidi R. M. Synthesis of New Liquid Crystalline Diglycidyl Ethers. *Molecules*. 2012, vol. 17, p. 645-656.
32. Brostow W., Dutta M., Rusek P. Modified epoxy coatings on mild steel: Tribology and surface energy. *European Polymer Journal*. 2010, vol. 46 p. 2181–2189.
33. Sultania M., Rai J.S.P., Srivastava D. Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resin from renewable resource material. *European Polymer Journal*. 2010, vol. 46, p. 2019–2032.
34. Wen-Bing S., Chao-Can Z. Synthesis of α,ω -Di((N-ethyl)amino(2-methyl)propyl)Polydimethylsiloxane and Novel Siloxane-containing Epoxy Resin. *Iranian Polymer Journal*. 2009, p. 743-751.
35. Harikrishna R., Ponrathnam S., Tambe S.S. Reaction kinetics and modeling of photoinitiated cationic polymerization of an alicyclic based diglycidyl ether. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2014, vol. 318, p. 263–268.
36. Shi-min L., Bi-wu H., Gui-liang C. Synthesis of Ethylene Glycol Diglycidyl Ether and Study on Its Properties as Cationic Type UV-Curing Diluent. *Imaging Science and Photochemistry*. 2011, vol. 29 (6), p. 456-463.
37. Matukonis A., Palaima J., Vitkauskas A. Tekstilės medžiagotyra. Vilnius. Mokslas, 1989, 31–37.
38. Kašėtaitė S., Ostrauskaitė J., Gražulevičienė V., Švedienė J., Bridžiuvienė D.. Photocross-linking of Glycerol Diglycidyl Ether with Reactive Diluents. 2014. Pateikta redaguoti.
39. Remeikytė A., Ostrauskaitė J., Gražulevičienė V. Synthesis and Properties of Photocross-Linked Polymers of Epoxidized Linseed Oil with Different Reactive Diluents. *Applied Polymer Science*. 2012, vol. 129, p. 1290-1298.