



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Augalinių aliejų dvigubasis kietinimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Rokas Petrauskas**

Projekto autorius

**prof. dr. Jolita Ostrauskaitė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Augalinių aliejų dvigubasis kietinimas**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Rokas Petrauskas**

Projekto autorius

**prof. dr. Jolita Ostrauskaitė**

Vadovė

**doc. dr. Joana Bendoraitienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Rokas Petrauskas

## **Augalinių aliejų dvigubasis kietinimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autorius ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Rokas Petrauskas

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedra  
doc. dr. Joana Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03  
2021 m. 04 mėn. 15 d.

2021 m. 04 mėn. 14 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Augalinių aliejų dvigubasis kietinimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti augalinių aliejų dvigubą kietinimo kinetiką ir gautų polimerų savybes bei sudaryti augalinių aliejų dvigubą kietinimo technologinės linijos schemą.

Darbo uždaviniai:

- atlikti judros aliejaus epoksidinimą ir charakterizuoti gautą junginį;
- nustatyti epoksidinto sėmenų aliejaus, akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus ir ksililendiamino mišinių dvigubą kietinimo kinetikos priklausomybę nuo mišinių sudėties;
- nustatyti gautų polimerų reologinių, mechaninių ir terminių savybių priklausomybę nuo mišinių sudėties;
- sudaryti augalinių aliejų dvigubą kietinimo technologinės linijos schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas / Vadovė

prof. dr. Jolita Ostrauskaitė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Rokas Petrauskas  
(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
(parašas, data)

Petrauskas, Rokas. Augalinių aliejų dvigubasis kietinimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė prof. dr. Jolita Ostrauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: dvigubasis kietinimas, fotopolimerizacija, terminė polimerizacija, biopolimerai, augaliniai aliejai.

Kaunas, 2021. 55 p.

### **Santrauka**

Dažniausiai dvigubajam kietinimui naudojamos medžiagos yra sintetinės, gautos iš naftos produktų, proceso metu susidaro dideli biologiškai stabilių atliekų kiekiai, reikalingos neatsinaujinančios išskastinės žaliavos. Dėl šios priežasties yra didelis poreikis sukurti gamtinės kilmės kompozicijas, tinkamas efektyviam dvigubajam kietinimui. Augaliniai aliejai pasižymi maža kaina, mažu toksiškumu ir biologiniu skaidumu. Projekto metu radikalinės fotopolimerizacijos ir terminės katijoninės polimerizacijos dvigubojo kietinimo metodu gauti polimerai iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus ir ksililendiamino. Ištirta dvigubojo kietinimo kinetika. Didinant akrilinto epoksidinto sojų aliejaus kiekį mišinyje, didėja gaunamų polimerų standumas ir reakcijos greitis. Mišinių su epoksidintu sėmenų aliejumi polimerų standumas yra didesnis, nei mišinių su epoksidintu judros aliejumi. Ištyrus mechanines polimerų savybes, nustatyta, kad didinant epoksidinto aliejaus kiekį polimeruose, mažėja Jungo modulio ir tempiamojo stiprio vertės, tačiau didėja santykinės ištįsos trūkio metu vertės, polimerai tampa elastingesni. Atlikus polimerų struktūros tyrimus, nustatyta, kad polimeruose su didesniu akrilinto epoksidinto sojų aliejaus kiekiu susidaro didesnis kiekis tinklinės struktūros frakcijos, gaunamas didesnis polimero tinklo tankis. Antrasis kietinimo etapas pagerina gaunamų polimerų reologines ir mechanines savybes. Ištyrus polimerų termines savybes, nustatyta, kad polimerai yra amorfiniai ir pasižymi aukštu terminiu stabilumu.

Petrauskas, Rokas. Double Curing of Vegetable Oils. 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): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: double curing, photopolymerization, thermal polymerization, biopolymers, vegetable oils.

Kaunas, 2021. 55.

### **Summary**

The most commonly used materials for double curing are synthetic, derived from petroleum products, the process generates large amounts of biologically stable waste and requires non-renewable raw materials. For this reason, there is a great need to create compositions of natural origin suitable for effective double curing. Vegetable oils are low cost, low toxicity and biodegradable materials. During the project, polymers consisting of acrylated epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil, epoxidized camelina oil and xylylenediamine fragments have been obtained by the double curing combining radical photopolymerization and thermal cationic polymerization. The kinetics of double curing was investigated. Increasing the amount of acrylated epoxidized soybean oil in the mixture increases the reaction rate and rigidity of the resulting polymers. The rigidity of epoxidized linseed oil-based polymers is higher than that of epoxidized camelina oil-based polymers. Studies of the mechanical properties of polymers have shown that increasing the amount of epoxidized oil in polymers decreases the values of Young's modulus and tensile strength, but increases the values of elongation at break and makes the polymers more elastic. Polymer structure studies have shown that polymers with the higher content of acrylated epoxidized soybean oil produce the higher amount of gel fraction and higher cross-linking density. The second curing step improves the rheological and mechanical properties of the resulting polymers. After studying the thermal properties of the polymers, it was found that the polymers are amorphous and have a high thermal stability.

## Turinys

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Lentelių sąrašas .....</b>  | <b>8</b>  |
| <b>Paveikslų sąrašas .....</b>                                       | <b>9</b>  |
| <b>Santrumpų sąrašas .....</b>                                       | <b>10</b> |
| <b>Įvadas.....</b>   | <b>11</b> |
| <b>1. Literatūros apžvalga .....</b>                                 | <b>12</b> |
| 1.1. Biopolimerai .....  | 12        |
| 1.2. Augaliniai aliejai, jų savybės ir panaudojimas .....            | 12        |
| 1.3. Epoksidinti augaliniai aliejai, jų savybės ir panaudojimas..... | 13        |
| 1.4. Fotopolimerizacija.....   | 14        |
| 1.5. Polimerų kietinimas.....  | 17        |
| 1.6. 3D spausdinimas.....  | 20        |
| 1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....                      | 22        |
| <b>2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....</b>                      | <b>23</b> |
| 2.1. Medžiagos ir metodai .....                                      | 23        |
| 2.1.1. Judros aliejaus epoksidinimas .....                           | 24        |
| 2.1.2. Dvigubasis kietinimas .....                                   | 24        |
| 2.1.3. Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija.....      | 25        |
| 2.1.4. Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija.....           | 25        |
| 2.1.5. Netirpios frakcijos kiekis.....                               | 25        |
| 2.1.6. Brinkumo laipsnis.....  | 26        |
| 2.1.7. Dvigubąjo kietinimo kinetika.....                             | 26        |
| 2.1.8. Dinaminė mechaninė terminė analizė .....                      | 26        |
| 2.1.9. Termogravimetrinė analizė.....                                | 26        |
| 2.1.10. Mechaninių savybių tyrimai .....                             | 27        |
| 2.1.11. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas .....           | 27        |
| 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....                         | 28        |
| 2.2.1. Judros aliejaus epoksidinimas .....                           | 28        |
| 2.2.2. Dvigubąjo kietinimo kinetika.....                             | 28        |
| 2.2.3. Polimerų struktūra .....                                      | 31        |
| 2.2.4. Polimerų terminės charakteristikos .....                      | 35        |
| 2.2.5. Polimerų mechaninės charakteristikos .....                    | 38        |
| <b>3. Rekomendacijos.....</b>  | <b>42</b> |
| <b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>                         | <b>44</b> |
| <b>Išvados .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>Literatūros sąrašas .....</b>                                     | <b>52</b> |

## Lentelių sąrašas

|   |    |
|---|----|
| 2.1 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos.....   | 23 |
| 2.2 lentelė. Dvigubojo kietinimo pradinių mišinių komponentai.....  | 25 |
| 2.3 lentelė. Dvigubojo kietinimo pradinių mišinių sudėtis.....  | 25 |
| 2.4 lentelė. Bandinių Gelio taškai ir maksimalios tampros (kaupimo) modulio $G'$ vertės .....                     | 30 |
| 2.5 lentelė. Polimerų bandinių destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, ir galutinis likutis ..... | 36 |
| 2.6 lentelė. Polimerų stiklėjimo temperatūros $T_s$ .....   | 37 |
| 2.7 lentelė. Bandiniai, naudoti mechaninių charakteristikų nustatymui.....  | 38 |
| 2.8 lentelė. Bandinių mechaninės charakteristikos.....  | 40 |
| 4.1 lentelė. Tiriamajame magistro darbe pasireiškę fizikiniai veiksniai .....                                     | 44 |
| 4.2 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės ....                  | 44 |
| 4.3 lentelė. Pavojingumo ir atsargumo frazių paaiškinimai .....   | 46 |
| 4.4 lentelė. Priešgaisrinės priemonės.....  | 47 |
| 4.5 lentelė. Apsaugos priemonės dirbant su cheminėmis medžiagomis.....  | 48 |



## Paveikslų sąrašas

|   |    |
|---|----|
| 1.1 pav. Skaidžių biopolimerų naudojimo ciklo schema [2] .....  | 12 |
| 1.2 pav. Bendra triglicerido struktūra [8] .....  | 13 |
| 1.3 pav. I tipo radikalų susidarymo reakcija fotoinicijavimo sistemoje [16] .....   | 16 |
| 1.4 pav. II tipo radikalų susidarymo reakcija fotoinicijavimo sistemoje [16].....   | 16 |
| 1.5 pav. 1,10-dibenzoilferoceno fotoiniatorius anijoninei fotopolimerizacijai [14].....   | 17 |
| 1.6 pav. Dvigubojo kietinimo proceso schema [33].....   | 19 |
| 1.7 pav. Stereolitografijos metodų principinės schemos: a) skenuojančio lazerio stereolitografija,<br>b) skaitmeninės šviesos projekcijos stereolitografija [36].....   | 21 |
| 2.1 pav. Epoksido gavimo schema iš judros aliejaus triglicerido [37].....   | 28 |
| 2.2 pav. Reakcijos mišinių tampros (kaupimo) modulio priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės<br>.....   | 29 |
| 2.3 pav. 50A/50B mišinio pirmojo kietinimo etapo tampros (kaupimo) modulio ir nuostolių modulio<br>priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės .....  | 30 |
| 2.4 pav. FT-IR spektrai: a) AESO; b) ELO; c) m-XDA; d) 50A/50B polimeras.....   | 31 |
| 2.5 pav. Dvigubojo kietinimo metu vykstančių reakcijų schemos: a) aminų ir epoksidų polimerizacija;<br>b) epoksidų polimerizacija; c) akrilatų polimerizacija; d) aminų ir akrilatų Michael jungimosi reakcija<br>[52, 53, 54] .....  | 32 |
| 2.6 pav. Polimerų bandinių brinkimo acetone kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų). 33   |    |
| 2.7 pav. Polimerų bandinių brinkimo toluene kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų) . 33  |    |
| 2.8 pav. 75A/25B ir 50A/50B bandinių brinkimo acetone kreivės (bandiniai gauti po pirmojo<br>kietinimo etapo ir po dviejų kietinimo etapų) .....  | 34 |
| 2.9 pav. 75A/25C ir 50A/50C bandinių brinkimo toluene kreivės (bandiniai gauti po pirmojo<br>kietinimo etapo ir po dviejų kietinimo etapų) .....  | 34 |
| 2.10 pav. Polimerų bandinių netirpios frakcijos kiekiai (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų)<br>.....  | 35 |
| 2.11 pav. Polimerų bandinių netirpios frakcijos kiekiai (bandiniai gauti po pirmojo kietinimo etapo ir<br>po dviejų kietinimo etapų).....   | 35 |
| 2.12 pav. Polimerų TGA kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų) .....  | 36 |
| 2.13 pav. 100 B polimero DMTA kreivės .....   | 37 |
| 2.14 pav. Polimerų bandinių tempimo kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų) .....   | 39 |
| 2.15 pav. Bandinių Jungo modulis tempiant E.....  | 40 |
| 2.16 pav. Bandinių tempiamasis stipris $\sigma$ .....   | 41 |
| 2.17 pav. Bandinių santykinė ištįsa trūkio metu.....  | 41 |
| 3.1 pav. Polimerų gaminių iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus,<br>m-ksililendiamino, etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinato ir 1-metilimidazolo dvigubojo kietinimo<br>technologinė gamybos schema: 1 – akrilinto epoksidinto sojų aliejaus talpa; 2 – epoksidinto sėmenų<br>aliejaus talpa; 3 – m-ksililendiamino talpa; 4 – etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinato talpa; 5 – 1-<br>metilimidazolo talpa; 6, 7, 8, 9, 10, 12 – siurbliai; 11 – maišyklė; 13 – tefloninės formos; 14,16 –<br>juostiniai transporteriai; 15 – kamera su UV lempa; 17 – kaitinimo krosnis..... | 42 |

## Santrumpų sąrašas

1MI – 1-metilimidazolas;

3D – trimatis;

AESA – akrilintas epoksidintas sojų aliejus;

DMTA – dinaminė mechaninė terminė analizė;

ELO – epoksidintas sėmenų aliejus;

EJA – epoksidintas judros aliejus;

FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija;

NFK – netirpios frakcijos kiekis;

RŠ – regimoji šviesa;

SLA – stereolitografija;

TGA – termogravimetrinė analizė;

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

UV – ultravioletinė;

m-XDA – m-ksililendiaminas.

## Įvadas

Pastaraisiais metais kyla įvairios aplinkosaugos, atliekų šalinimo problemos, taip pat pastebimas biologiškai stabilių naftos išteklių išsekimas. Dėl šių priežasčių, daugybė biopolimerų susilaukė didesnio tyrėjų susidomėjimo, gamtinių polimerų produktai pradėti tobulinti ir komercializuoti. Biopolimerų naudojimas tampa aktualesnis dėl jų biologinio skaidumo, taip pat iškastinių žaliavų išsaugojimo ir į atmosferą išskiriamo anglies dioksido kiekio mažinimo.

Augaliniai aliejai vis plačiau naudojami dėl jų mažos kainos, prieinamumo bei palankaus visuomenės požiūrio. Šios žaliavos pasižymi mažu toksiškumu ir biologiniu skaidumu. Pastaraisiais metais buvo atliekami įvairūs tyrimai, siekiant geriau išnaudoti sėmenų, sojos, ricinos aliejų pritaikymo galimybes. Augalinių aliejų ekonominę vertę galima padidinti, vykdant jų epoksidinimą – šiuo procesu pagerinamos augalinių aliejų savybės ir pritaikymo galimybės.

Epoksidinės dervos yra naudojamos įvairiose srityse, tokiose kaip dangos, klijai, liejiniai, impregnavimo medžiagos, didelio efektyvumo kompozitai, izoliacinės medžiagos, elektroninių prietaisų kapsuliavimo ir pakavimo medžiagos. Siekiant gauti tinkamas savybes, nesukietėjusios epoksidinės dervos turi būti kietinamos, gaunant tinklinės struktūros produktus. Tam gali būti naudojami įvairūs kietikliai, spinduliuotė ir aukšta temperatūra.

Siekiant išvengti vienos stadijos kietinimo trūkumų – ilgos procesų trukmės, mažesnio tinklo tankio, produktų tūrinio susitraukimo, galima naudoti dvigubojo kietinimo procesą. Dvigubasis kietinimas yra dviejų kietėjimo reakcijų, vykstančių vienu metu arba nuosekliai, derinys. Dvigubojo kietinimo procesas pritaikomas pažangiose, didelės pridėtinės vertės technologijose, pavyzdžiui, optiniame trimačiame spausdinime. Daugelis šiems tikslams naudojamų medžiagų yra sintetinės, jų gamybai naudojamos neatsinaujinančios žaliavos, gaunami dideli biologiškai stabilių atliekų kiekiai, didėja į aplinką išskiriamo anglies dioksido kiekis, todėl yra didelis poreikis sukurti gamtinės kilmės kompozicijas, tinkamas efektyviam dvigubajam kietinimui.

**Darbo tikslas** – ištirti augalinių aliejų dvigubojo kietinimo kinetiką ir gautų polimerų savybes bei sudaryti augalinių aliejų dvigubojo kietinimo technologinės linijos schemą.

### **Darbo uždaviniai:**

- atlikti judros aliejaus epoksidinimą ir charakterizuoti gautą junginį;
- nustatyti epoksidinto sėmenų aliejaus, akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus ir ksililendiamino mišinių dvigubojo kietinimo kinetikos priklausomybę nuo mišinių sudėties;
- nustatyti gautų polimerų reologinių, mechaninių ir terminių savybių priklausomybę nuo mišinių sudėties;
- sudaryti augalinių aliejų dvigubojo kietinimo technologinės linijos schemą.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Biopolimerai

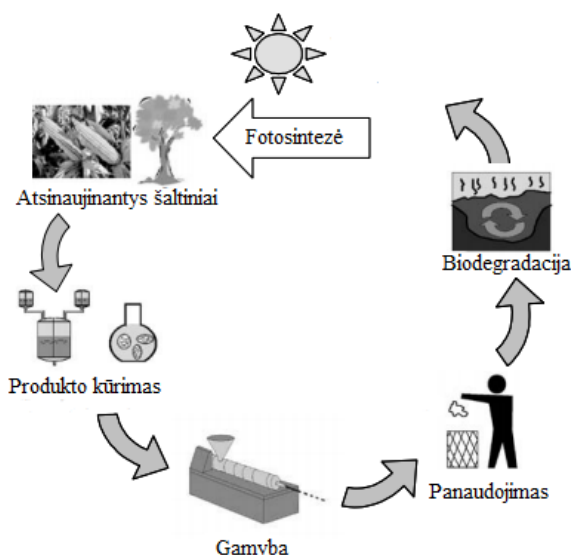
Biopolimerai yra polimerinės medžiagos, atitinkančios bent vieną iš šių savybių [1]:

- sudarytos iš gamtinės kilmės medžiagų;
- bioskaidžios;
- arba turinčios abu paminėtus požymius.

Biologiškai skaidūs polimerai skyla, veikiami mikroorganizmų, vykstant makromolekulių fotolizės, oksidacijos, hidrolizės reakcijoms. Anaerobiškai biologiškai skaidūs polimerai, dėl fermentinio mikroorganizmų poveikio, per tam tikrą laiką suskaidomi į anglies dioksidą, metaną, neorganinius junginius ar biomasę. Biopolimerai gali būti gaunami iš atsinaujinančių žaliavų arba sintetinami iš naftos produktų. Išskiriamos trys pagrindinės biopolimerų grupės [1, 2]:

- skaidūs biopolimerai, gauti iš naftos produktų;
- skaidūs biopolimerai, gauti iš gamtinės kilmės medžiagų;
- neskaidūs biopolimerai, gauti iš gamtinės kilmės medžiagų.

Skaidžių biopolimerų naudojimo ciklo schema pateikta 1.1 paveiksle.

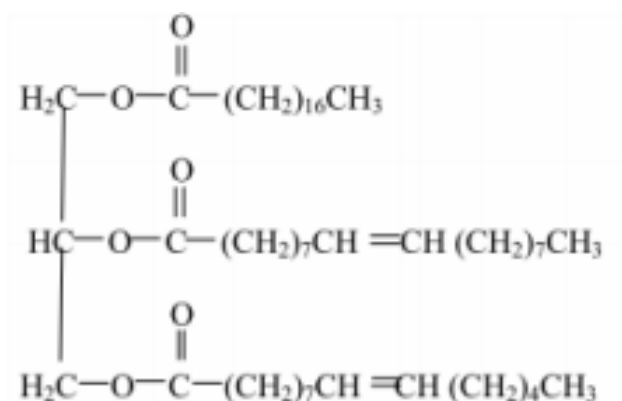


1.1 pav. Skaidžių biopolimerų naudojimo ciklo schema [2]

### 1.2. Augaliniai aliejai, jų savybės ir panaudojimas

Atsižvelgiant į aplinkosaugos, atliekų šalinimo problemas, taip pat biologiškai stabilių naftos išteklių išsekimą [1, 3], pastaraisiais metais sukurta daug naujų komercinių produktų iš biopolimerų. Šiems produktams naudojamų žaliavų pavyzdžiai: polihidroksilalkonatas, poli(pieno rūgštis), celiuliozės plastikai, termoplastinis krakmolos ir augaliniai aliejai [4, 5]. Ypač pastebima auganti tendencija plačiai naudoti augalinius aliejus kaip žaliavą įvairioms reikmėms dėl jų mažos kainos, prieinamumo ir palankaus visuomenės požiūrio [6]. Augalinis aliejus yra viena pigiausių ir gausiausių biologinių žaliavų, gaunamų dideliais kiekiais, jis pasižymi mažu toksiškumu ir dideliu bioskaidumu [7]. Buvo atliekami įvairūs tyrimai, siekiant išplėtoti sėmenų, ricinos, sojos, dygminių arba atalių aliejų pritaikymo galimybes [6]. Augalinių aliejų universalumui įtaką daro kompleksinė

daugiakomponentė sudėtis, kurią sudaro glicerolio esteriai ir riebalų rūgštys, daugiausiai – trigliceridų molekulės. Trigliceridai taip pat žinomi kaip triacilgliceroliai. Augaliniame aliejuje glicerolio molekulė yra prijungta prie trijų nesočiųjų ir sočiųjų riebalų rūgščių grandinių. Sočiosios riebalų rūgštys turi tik vieną ryšį tarp dviejų anglies atomų, o nesočiosios riebalų rūgštys turi daug dvigubųjų bei trigubųjų ryšių tarp dviejų anglies atomų [8]. Bendra triglicerido struktūra pateikta 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Bendra triglicerido struktūra [8]

Daugelyje augalinių aliejų yra riebalų rūgščių, kurių grandinės ilgis yra nuo 14 iki 22 anglies atomų, tarp anglies atomų yra viengubųjų, dvigubųjų bei trigubųjų ryšių. Nesočiosios riebalų rūgštys, esančios augaliniame aliejuje, yra oleino rūgštis, linolo rūgštis ir linoleno rūgštis, turinčios atitinkamai vieną, du ir tris dvigubuosius ryšius tarp dviejų anglies atomų. Cheminį augalinių aliejų modifikavimą galima vykdyti dėl sudėtyje esančių dvigubųjų C=C jungčių [9].

Aliejinių augalų sėklose aliejus paprastai būna mažose ląstelėse, kurios yra giliai įterptos į pluoštines struktūras. Todėl daugumą aliejinių augalų sėklų reikia malti ar smulkinti, kad būtų pažeistos struktūros, bei termiškai apdoroti virinant ir džiovinant, kad būtų lengviau išskirti aliejų. Augalinius aliejus galima gauti sėklas apdorojant tradiciniu sėklų smulkinimo būdu, be papildomo paruošimo arba kompleksiniu būdu, apimančiu apvalkalų nuvalymą, atskyrimą, pašalinimą, ekstrahavimą tirpikliu ir aliejaus rafinavimą. Pagrindiniai ekstrahavimo tirpikliu trūkumai yra didelės pradinės įrangos kainos ir tai, kad kai kurios aliejinių augalų sėklos suyra veikiamos tirpiklio, todėl jas sunku apdoroti. Tačiau ekstrahavimas tirpikliais yra efektyviausias būdas aliejui išgauti iš bet kokių aliejų turinčių medžiagų. Mažėjant aliejaus kiekiui sėklose, didėja procentinė aliejaus dalis, kurios negalima išgauti mechaniniu būdu. Taigi, mechaninį ekstrakcijos būdą keičiant ekstrahavimu tirpikliais, didėja aliejaus išeiga [8].

### 1.3. Epoksidinti augaliniai aliejai, jų savybės ir panaudojimas

Šiais laikais pasiekta augalinių bei gyvūninių aliejų cheminių technologijų pažanga leidžia tyrėjams chemiškai modifikuoti ir pakeisti trigliceridus į polimerizuojamus monomeras panaudojant [10, 11]:

- epoksidinimą;
- alkenų fragmentų perskirstymą;
- epoksidų akrilinimą;
- reakciją su maleino anhidridu;
- transesterifikaciją.

Iš šių metodų, epoksidinimas yra komerciškai svarbiausia sintezės reakcija, nes didelis epoksidintose medžiagose esančių oksirano žiedų (epoksigrupių) aktyvumas leidžia juos lengvai modifikuoti, siekiant reikalingų savybių [6,8]. Epoksidai gali būti apibūdinami kaip cikliniai eteriai, kuriuos sudaro trys elementai epoksidinio žiedo sudėtyje. Bendras epoksidų grupių sintezės procesas yra žinomas kaip epoksidinimo reakcija, pavyzdžiui, kai alkenas reaguoja su organine peroksidine [8].

Epoksidinti augaliniai aliejai pastaraisiais metais susilaukė didelio susidomėjimo, ypač polimerų pramonėje, nes jie yra ekonomiškai, lengvai prieinami, ekologiški, nekenksmingi ir gaunami iš atsinaujinančių šaltinių. Epoksidinimo metodu augalinis aliejus gali būti transformuojamas į naudingus polimerizuojamus monomerus, naudojant įvairius metodus [6]:

- Priležajevio epoksidinimą;
- katalizinį epoksidinimą;
- epoksidinimą, naudojant rūgštinių jonų mainus;
- epoksidinimą, naudojant fermentus;
- epoksidinimą, katalizuojamą metalų.

Pastaruju metu labai didelio susidomėjimo sulaukė epoksidinimas, naudojant fermentus, nes šis metodas yra saugus, ekologiškas ir epoksidinimo konversijos laipsnis paprastai didesnis kaip 90% [6].

Siekiant optimizuoti epoksidinimo konversiją ir padidinti išeigą, visame pasaulyje buvo atlikta daug tyrimų apie aliejų epoksidinimą. Šiuo metu yra gana daug epoksidintų augalinių aliejų, tačiau Clayton'as [12] ir Meyer'is et al. [13] teigė, kad tie augaliniai aliejai, kuriuose yra santykinai didelis jodo kiekis arba didelis nesočiųjų riebalų rūgščių kiekis, yra tinkamiausias pasirinkimas, norint gauti plačiai pritaikomus epoksidus. Šiam tikslui pasiekti ypač tinkami yra sėmenų ir sojų pupelių aliejai.

Epoksidinti augaliniai aliejai yra potencialios ekologiškos medžiagos, galinčios iš dalies pakeisti ir pagerinti iš naftos produktų pagamintus polimerus [6]. Dėl didelio oksirano žiedo aktyvumo epoksidai taip pat gali būti kaip žaliava įvairių cheminių medžiagų sintezei, tokių kaip alkoholiai (polioliai), glikoliai, tepalai, plastifikatoriai ir stabilizatoriai, o šių medžiagų poreikis didėja nuolat. Taigi, augalinio aliejaus ekonominę vertę galima padidinti, konvertuojant augalinį aliejų į epoksidintą augalinį aliejų. Toliau vykdant polimerizacijos reakcijas, iš epoksidų galima gauti didelės molekulinės masės tinklinės struktūros medžiagas [8].

#### **1.4. Fotopolimerizacija**

Fotopolimerizacija yra monomerų polimerizacijos procesas, proceso inicijavimui naudojant šviesą. Fotopolimerizacijos metu gaunami didesnės molekulinės masės junginiai, susidaro tinkliniai ryšiai tarp monomerų grandinių. Fotopolimerizaciją galima inicijuoti įvairiais metodais, tačiau labiausiai paplitusi yra radikaline polimerizacija. Radikalų, inicijuojančių fotopolimerizacijos procesą, susidarymui reikalinga žema temperatūra (10–40 °C), skirtingai nuo terminių iniciatorių, kuriems polimerizacijos inicijavimui paprastai reikalinga aukštesnė nei 40 °C temperatūra. Taigi, fotopolimerizaciją galima atlikti, esant labai žemai temperatūrai ir tokiu būdu išvengti nepageidaujamo monomerų grandinės šakojimosi [14]. Fotopolimerizacija yra plėtojama ir tobulinama technologija dėl kelių pagrindinių pranašumų: nereikalingi tirpikliai, energetiškai efektyvu ir gana ekonomiškai [15]. Šis procesas plačiai taikomas, gaminant fotoaktyvius polimerų produktus dangų pramonėje, dažų ir rašalų gamyboje, įvairių klijų, kompozitų gamyboje bei odontologijoje. Unikali proceso charakteristika, t. y. polimerizacijos vyksmas tik apšvitintose vietose,

leidžia jį naudoti spausdinimo plokščių, optinių diskų, mikroschemų gamyboje. Pastaruoju metu, fotopolimerizacijos technologija pradėta taikyti optiniame 3D spausdinime ir holografijoje [16].

Fotoiniciatoriai absorbuoja šviesos energiją ir ją paverčia į cheminę energiją, pavyzdžiui, susidarant radikalams ar aktyviems jonams. Šie junginiai inicijuoja polimerizaciją. Šviesos šaltinio emisijos spektras turi sutapti su fotoiniciatoriaus absorbcijos spektru. Šiuo atveju, fotoiniciatoriaus elektronas pereina į didesnės energijos orbitale. Tokios būsenos fotoiniciatorius egzistuoja labai trumpai, paprastai mažiau nei  $10^{-6}$  s. Per tą laiką, aktyvios būsenos fotoiniciatorius gali reaguoti skirtingai: grįžti į pradinę neaktyvią būseną, išspinduliuodamas šviesą ir šilumą arba inicijuoti cheminę reakciją, kurios metu susidaro aktyvus tarpinis produktas. Šis tarpinis produktas gali toliau reaguoti su kitu radikalu arba inicijuoti monomero polimerizaciją. Fotoinicijuota polimerizacija ore yra labiau komplikauta, nes dalis aktyvuoto fotoiniciatoriaus gali sureaguoti su deguonimi. Deguonies inhibavimo problema sprendžiama, fotopolimerizaciją atliekant vakuume arba naudojant inertines dujas, tokias kaip azotas [14].

Perspektyvių fotoiniciatorių (organinių ar organometalinių junginių), pasižyminčių gera šviesos absorbcija ir suderinamumu su fotoinicijavimo sistemos priedais, tyrinėjimas susilaukė daug susidomėjimo įvairiose mokslo srityse – medicinoje, mikroelektronikoje ir nanotechnologijoje. Kuriant aukšto efektyvumo fotoinicijavimo sistemas, svarbu atsižvelgti į kelis faktorius. Fotoiniciatoriai turi puikiai absorbuoti tam tikro bangos ilgio šviesą (su dideliu molinės ekstinkcijos koeficientu), kuris sutampa su spinduliuotės šaltinio emisijos spektru. Aktyvus fotoiniciatorius, singletu arba tripleto būsenoje, turi efektyviai sąveikauti su fotoinicijavimo sistemos priedais, pavyzdžiui, su metildietanolaminu [17]. Siekiant efektyvesnių fotoinicijavimo sistemų, didesnių polimerizacijos greičių, didesnio jautrumo šviesai ir geresnių polimerų savybių, fotoiniciatoriai nuolat kuriami ir tobulinami. Dažnai fotoiniciatorius yra svarbiausias proceso mišinio komponentas, siekiant praktiškai pritaikyti kietinimo technologijas [18, 19].

Fotoiniciatorių klasifikavimas paremtas tuo, kokio tipo polimerizacijos sistemą jie inicijuoja [16]:

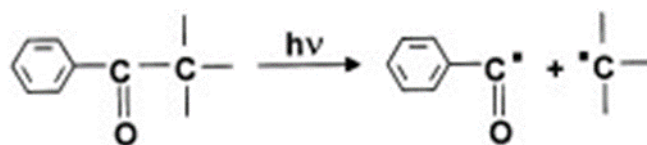
- radikaline;
- katijonine;
- anijonine.

Kai kurie iniciatoriai, pavyzdžiui, jodonio ar sulfonio druskos, arenio kompleksai, gali inicijuoti ir katijoninę, ir radikaline polimerizaciją [16].

Radikalai, galintys inicijuoti monomerų polimerizaciją, gali būti fotochemiškai gaunami iš daugybės medžiagų. Ne visi radikalai gali inicijuoti polimerizacijos reakcijas. Kad radikalas galėtų inicijuoti monomero polimerizaciją, jis turi atitikti tam tikrus energetinius kriterijus – susidaręs grandinės radikalas turi būti pakankamai stabilus, palyginti su pirminiu radikalu. Kai kuriais atvejais fotolitinis paties monomero suskaidymas gali suformuoti radikalus [14].

Radikalinės fotoinicijavimo sistemos skirstomos pagal radikalų tarpinių produktų susidarymo pobūdį. Skiriami keli mechanizmai.

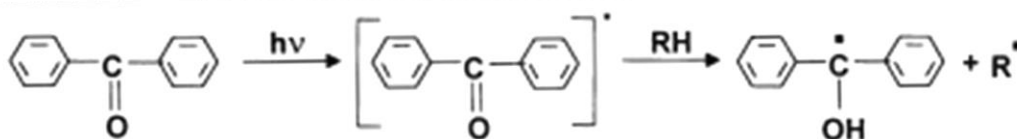
1. Tipas I – fotofragmentacija. Šiam tipui priklauso aromatiniai karbonilgrupės turintys junginiai, kurie homolitiškai skyla per C–C ryšį, apšvitinus UV spinduliuote (1.3 pav.).



**1.3 pav.** I tipo radikalų susidarymo reakcija fotoinicijavimo sistemoje [16]

Efektyviausi tokio tipo fotoiniciatoriai yra benzilketaliai, hidroksialkilfenonai,  $\alpha$ -amino ketonai ir acilfosfino oksidai [16].

2. Tipas II – vandenilio abstrakcijos iš donorinių molekulių procesas. Tokio tipo sistemos dažniausiai susideda iš dviejų komponentų, paprastai iš aromatinio ketono ir junginio, turinčio silpną kovalentinį ryšį (pavyzdžiui, amino, eterio ar alkoholio). II tipo radikalų susidarymo reakcija pateikta 1.4 paveiksle.



**1.4 pav.** II tipo radikalų susidarymo reakcija fotoinicijavimo sistemoje [16]

Taip pat, kaip fotoiniciatoriai gali būti naudojami tioksanonai, aromatiniai diketonai, fenilglioksilatai, kumarinai [16, 20].

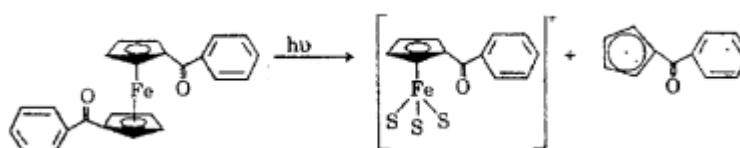
3. Kai kurios sistemos negali būti priskirtos nei prie I, nei prie II tipo, pavyzdžiui, borato druskų iniciatoriai. Jie veikia intermolekuline arba intramolekuline elektronų pernaša, inicijuota spinduliuotės. Elektronai pereina iš borato anijono į cianiną, toliau sekant sparčiam alkilo-borono ryšio skilimui [16].

Katijoninė fotopolimerizacija yra pranašesnė už radikalinę tuo, kad bandiniai mažiau susitraukia, medžiagos pasižymi geresnėmis mechaninėmis ir adhezinėmis savybėmis, naudojami monomerai paprastai yra ne tokie toksiški. Monomerai, kurių polimerizacija nėra inicijuojama radikalų, pavyzdžiui, epoksidai ar laktonai, taip pat įprasti monomerai, pavyzdžiui, metoksietenas ar etoksietenas, gali būti greitai polimerizuojami UV spinduliute, esant tinkamiems katijoniniams fotoiniciatoriams. Be to, katijonų inicijuota polimerizacija nėra jautri deguoniui, todėl, priešingai nei radikalų inicijuotos polimerizacijos atveju, monomerų polimerizacijos reakcija gerai vyksta net ir ore [21, 22]. Nors fotoinicijuotos radikalinės polimerizacijos buvo žinomos ir tiriamos ilgą laiką, fotoinicijuotos katijoninės ir anijoninės polimerizacijos sulaukia mažiau susidomėjimo. Lėtą šios srities plėtrą daugiausia lėmė tinkamų fotoiniciatorių, galinčių katalizuoti jonines polimerizacijas, trūkumas. Tačiau per pastaruosius kelerius metus padaryta nemaža pažanga, ypač kuriant fotoiniciatorius katijoninei polimerizacijai [14]. Šio proceso metu kaip fotoiniciatoriai dažnai yra naudojamos onio druskos [23]. Titano ir vanadžio tetrachloridai buvo veiksmingi fotoiniciatoriai izobutileno fotopolimerizacijai. Sidabro ir aukso druskos buvo panaudotos *N*-vinikarbazolo fotopolimerizacijai. Organometaliniai kompleksiniai junginiai, tokie kaip bis-ciklopendieniltitano chloridas buvo tinkamas 2-chloretilvinileterio katijoninei polimerizacijai. Diazonio druskos sulaukė didelio susidomėjimo kaip epoksidų fotoiniciatoriai. Diariljodonio druskos su kompleksiniais metalų



halogenidais yra efektyvūs fotoiniciatoriai daugeliui monomerų, polimerizuojamų katijonine polimerizacija. Šios druskos pasižymi daug didesniu stabilumu nei dialkiljodonio ir alkilariljodonio druskos, taip pat yra lengviau gaunamos ir gryninamos įprastais metodais. Diariljodonio druskos yra stabilios tamsoje, taip pat ir esant labai aktyviems monomerams, tokiems kaip ciklohekseno oksidas [14].

Anijoninės fotopolimerizacijos tyrimai nesulaukė didelio susidomėjimo, kol nebuvo atrasta, jog etil- $\alpha$ -cianakrilato tirpaluose, turinčiuose  $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ , gali vykti greita anijoninė fotopolimerizacija. Taip pat buvo tirtas benzoilferoceno ir 1,10-dibenzoilferoceno naudojimas anijoninei cianakrilato fotopolimerizacijai inicijuoti [14]. Aktyvaus anijono susidarymo proceso schema pateikta 1.5 paveiksle.



**1.5 pav.** 1,10-dibenzoilferoceno fotoiniciatorius anijoninei fotopolimerizacijai [14]

Apšvitinimas UV spinduliuote, esant tinkamam fotoiniciatoriui, yra vienas efektyviausių būdų gauti daug skersinių ryšių turinčius polimerus iš multifunkcinių monomerų. Polimerizacijos reakcijos gali būti atliktos įvairiomis sąlygomis, įskaitant įvairias monomerų struktūrų variacijas, funkcinių grupių kiekį ir tipą, temperatūrą, švitinimo intensyvumą, fotoiniciatoriaus tipą. Atliekant fotopolimerizaciją, svarbu ištirti kokią įtaką polimerizacijos kinetikai daro specifinės reakcijos sąlygos ir monomerų struktūra [16].

### 1.5. Polimerų kietinimas

Šiais laikais labiausiai paplitęs kietinimo procesas pažangiems polimerams ir kompozitams vis dar paremtas terminiu kietinimu, naudojant įvairius terminius procesus, kurių metu plačiai naudojama krosnis ar autoklavas. Dėl polimerų ir jų kompozitų mažo terminio laidumo, įprasti terminiai kietinimo metodai reikalauja daug laiko ir išlaidų. Tam, jog išlaikyti tinkamą temperatūrą ir nepadaryti neigiamos įtakos kompozicijai, kietinimo metu palaikomas lėtas temperatūros kėlimo greitis (1–2 °C/min.), o tai lemia ilgus kietinimo ciklus, reikalaujančius didelių energijos sąnaudų. Tam tikrais atvejais, kai reikalingas gaminio storis yra keli šimtai milimetrų, problema tampa nehomogeniškas kietėjimas dėl didelių temperatūrinių skirtumų gaminyje. Taigi, naudojant terminį kietinimą, didėjant gaminių dydžiui ir storiui, kyla kelios pagrindinės problemos [24, 25]:

- ilgi kietinimo ciklai ir didelės energijos sąnaudos;
- neišvengiami temperatūriniai skirtumai, sukeltantys nevienodą kietėjimą;
- didelės pradinės investicijos bei įrenginių eksploataavimo išlaidos, eksponentiškai didėjančios, didėjant produkto matmenims.

Gaminant didelius gaminius, sunku rasti pakankamai didelę krosnį ar autoklavą. Gaminų dydis išlieka vienas pagrindinių apribojimų, siekiant platesnio polimerų kompozitų naudojimo, ypač aviacijos srityje. Pramonė ir tyrėjai nuolat ieško ir tobulina mažiau išlaidų reikalaujančius bei efektyvesnius kietinimo metodus. Pagal kietinimo mechanizmą, kietinimo technologijos gali būti skirstomos į kietinimą spinduliuote ir terminį kietinimą [25].

Kietinimas spinduliuote yra paremtas spinduliuotei jautrių sistemų jonizacija, naudojant didelės energijos elektromagnetinę spinduliuotę, tokią kaip  $\gamma$  spinduliuotė, rentgeno spinduliuotė, ultravioletinė (UV) spinduliuotė. Kitaip nei terminio kietinimo sistemose, kuriose reikia kietiklio arba katalizatoriaus, kietinimas spinduliuote yra inicijuojamas joninių ar radikalų tarpinių junginių, susidariusių dėl spinduliuotės poveikio [26, 27]. Dėl specifinio proceso mechanizmo, kietinimas spinduliuote suteikia unikalių privalumų prieš terminį kietinimą [25]:

- didesnis dervų stabilumas;
- lankstesnės ir lengviau kontroliuojamos proceso sąlygos;
- didelis kietėjimo greitis;
- energetinis efektyvumas.

Polimerizacijos reakcijų inicijavimui gali būti naudojama įvairi spinduliuotė. UV spinduliuotė yra labiausiai apribota dėl prasiskverbimo į medžiagą. Tačiau, lyginant su kitomis didelės energijos spinduliuotės rūšimis, UV spinduliuotės naudojimo pranašumai yra mažesnės įrangos išlaidos ir mažesnės energijos sąnaudos. Taip pat UV spinduliuotė yra mažiausiai pavojinga, todėl galima lengvai įvykdyti saugos reikalavimus. Taigi, daugeliu atvejų kietinimas UV spinduliuote būtų optimaliausias metodas. Apšvitinimo metodu kietinamos kompozicijos paprastai susideda iš daugiafunkcinių monomerų ir oligomerų su nedideliais fotoiniciatorių kiekiais, kurie, veikiant UV spinduliams, sudaro aktyviuosius tarpinius junginius. Pagal polimerizacijos mechanizmą ir aktyviuosius tarpinius junginius gali būti skiriamos dvi pagrindinės UV spinduliuote kietinamų dervų klasės – švitinant susidaro radikalai arba jonai. Laisvieji radikalai inicijuoja tokių monomerų, kaip akrilatai ir nesotieji poliesteriai, polimerizaciją. Jonai gali inicijuoti daugiafunkcinių epoksidų ir vinileterių polimerizaciją [28]. Kietinimas UV spinduliuote leidžia greitai paversti skystą dervą į kietą medžiagą, polimerizuojant kompoziciją be tirpiklių, aplinkos temperatūroje, pasirinktinai apšvitintose vietose [29]. Kietėjimo laikas sutrumpėja, nereikia kaitinti viso gaminio [30], todėl bendrosios energijos sąnaudos yra mažesnės nei termiškai inicijuotų kietinimo procesų. Taip pat sumažėja šiluminiai skirtumai ir gali būti naudojama pigesnė įranga. Dėl savo pranašumų, palyginti su terminiu kietėjimu, polimerizacija UV spinduliuote yra tinkama sąlyginai plonoms polimerinėms plėvelėms kietinti [29]. Komerciškai išplėtotos naudojimo sritys yra dantų protezavimas ir greitas prototipų gaminimas naudojant optinį 3D spausdinimą [30]. Šis procesas gali būti taikomas tokiose srityse kaip greito džiovimo lakų, dažų, spausdinimo dažų ir klijų naudojime, taip pat spausdinimo plokštelių, mikroschemų bei optinių diskų gamyboje [29]. Apdorojant kompozitus, kietinimas UV spinduliuote turi trūkumų: reikalingos atviros formos bei gaunami santykinai ploni gaminiai [28].

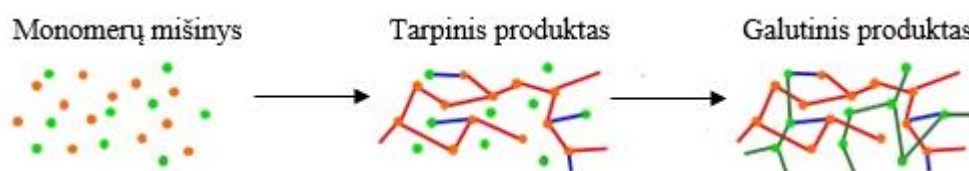
Tam tikrais atvejais, daug didesnis kietinimo efektyvumas gali būti pasiektas, naudojant dvigubą kietinimo sistemą [31]. Dvigubojo kietinimo procesas apibrėžiamas kaip dviejų kietėjimo reakcijų, vykstančių vienu metu arba nuosekliai, derinys. Tai yra dviejų skirtingų polimerų tinklų sujungimo metodas. Gautas kompleksinės tinklinės struktūros polimeras pasižymi geresnėmis savybėmis, palyginti su atskiromis dalimis [32]. Reakcijos gali būti inicijuojamos tais pačiais ar skirtingais inicijavimo metodais, pavyzdžiui, temperatūra ar UV spinduliuote. Dvigubojo kietėjimo kompozicijos turi daug gerų savybių, kurias galima panaudoti esamose ir naujose technologijose, taip pat kuriant bei gaminant daugiafunkcines medžiagas. Gaunamų medžiagų savybės priklauso nuo to, ar polimerizacijos procesai vyksta vienu metu, ar tam tikra seka, taip pat ar susidaro skersinių ryšių tarp abiejų polimerų struktūrų [33].

Kietinimo etapų seka gali būti nereikšminga, jeigu siekiama tik pagerinti pagrindinės medžiagos savybes. Nesureagavusių grupių papildoma polimerizacija nestechiometrinėse sistemose naudojama

produktų terminėms ir mechaninėms savybėms pagerinti. Tinklinimo reakciją inicijuojant UV spinduliuote, greitai sukietinami paviršiniai bandinio sluoksniai, tačiau pratęstas kietinimas gali būti atliekamas, vykdant terminę polimerizaciją vidiniuose sluoksniuose [33]. Kietėjimas dėl terminio poveikio vyksta net ir prastai spinduliuotės apšviestose vietose. Toks metodas leidžia gauti geresnių mechaninių savybių produktus [31, 34].

Tačiau polimerizacijos seka gali būti svarbi daugiapakopio apdirbimo pritaikymui. Pirmiausia, kietinimo reakciją ir tarpinės medžiagos savybes galima lengvai kontroliuoti, keičiant kompozicijos sudėtį. Tai leidžia sumažinti per didelio sukietėjimo riziką antroje kietinimo pakopoje, kuriai taikomi griežti laiko ir temperatūros reikalavimai, siekiant kontroliuoti polimerizacijos procesą. Nuoseklaus dvigubo kietinimo atveju, medžiaga nebekietėja pasibaigus pirmajam polimerizacijos procesui, todėl turi stabilias ir kontroliuojamas savybes tol, kol bus inicijuota antroji reakcija [33].

Naudojant dvigubojo kietinimo procesą, galima kurti medžiagas, kurios lengvai apdirbamos, šie junginiai yra pritaikomi daugelyje pažangių, didelės pridėtinės vertės technologijų. Taip pat svarbi savybė – galimybė apdirbti medžiagas be tirpiklių, švelniomis reakcijos sąlygomis. Tai yra labai svarbu, siekiant sumažinti lakių organinių junginių išmetimą į atmosferą ir energijos sąnaudas [33]. Bendras dvigubojo kietinimo procesas pavaizduotas 1.6 paveiksle.



**1.6 pav.** Dvigubojo kietinimo proceso schema [33]

Sąlygos, reikalingos, jog tinkamai įvyktų nuoseklus dvigubojo kietėjimo procesas [33]:

- abi polimerizacijos reakcijos turi būti selektyvios ir suderinamos, kad nepasireikštų nepageidaujamas inhibavimas ar aktyvumas;
- galimybė reakcijas inicijuoti skirtingu būdu, pavyzdžiui, naudojant UV spinduliuotę ar temperatūrą, arba pakankamai skirtingi panašių reakcijų greičiai, kad jas būtų galima kontroliuoti keičiant proceso trukmę ir temperatūrą;
- tarpinio ir galutinio etapų produktų savybės turi būti pritaikomos pagal poreikį.

Dvigubojo kietinimo procesų metu galima derinti daugybę skirtingų polimerizacijos reakcijų, tačiau iš jų „klik“ polimerizacijos reakcijos yra ypač tinkamos dėl jų selektyvumo ir didelio efektyvumo. „Klik“ reakcijas galima apibūdinti kaip aukštos išėigos, lengvai vykdomas reakcijas, kuriomis galima gauti kompleksines medžiagas, per heteroatomus sujungiant mažesnės molekulinės masės medžiagas. Svarbiausi „klik“ reakcijų požymiai [33]:

- didelė išėiga;
- regiospecifiškumas ir stereospecifiškumas;
- nejautrumas deguoniui ir vandeniui;
- švelnios sąlygos, tirpiklių nenaudojimas;
- ortogonalumas su kitomis dažnomis organinėmis reakcijomis;
- lengvas pradinių medžiagų suderinamumas.

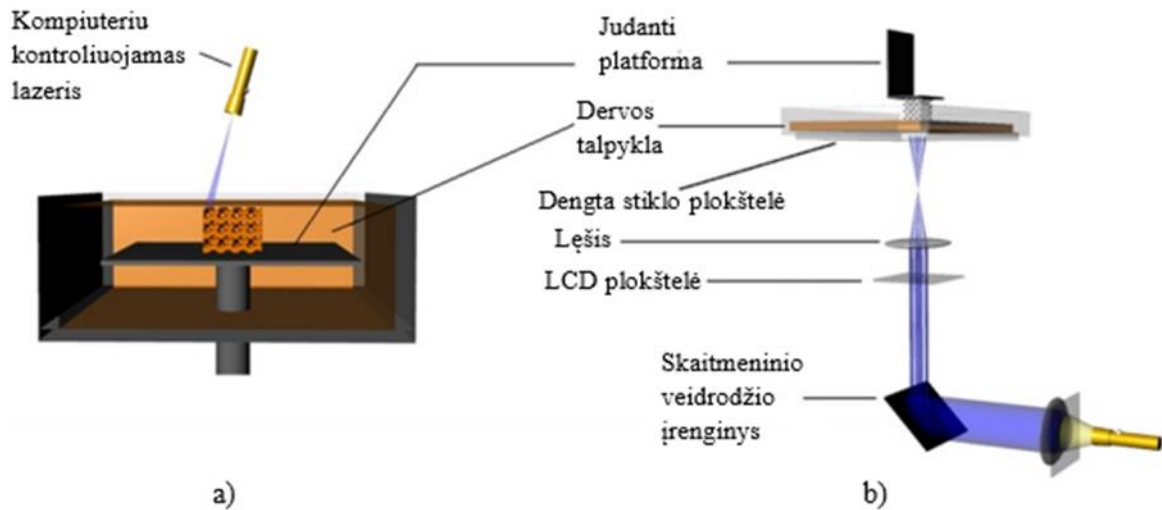
Naudojant fotoiniciatorius bei terminius iniciatorius galima sukurti sistemas, pasižyminčias dideliu stabilumu, taip pat pastoviomis tarpinio produkto savybėmis. Norint išlaikyti aukštą kompozitų kokybę, labai svarbu kontroliuoti polimerizacijos egzotermiškumą, ypač tais atvejais, kai antrasis polimerizacijos etapas yra termiškai inicijuojamas [33].

Medžiagų, gaunamų dvigubą kietinimo būdu, tarpinės ir galutinės savybės labai priklauso nuo tinklinio polimero struktūros kiekvieno polimerizacijos proceso pabaigoje. Tinklinio polimero struktūra tarpiniame ir galutiniame etape priklauso nuo monomero funkcinių grupių, struktūros ir pradinių medžiagų santykio. Tiriant dvigubą kietinimo reakcijas, svarbu įvertinti kelis parametrus: molekulinės masės pasiskirstymą, gelio tašką, tinklo tankį ir gelfrakciją. Šie parametrai dažnai koreliuoja su reologinėmis, terminėmis ir mechaninėmis medžiagų savybėmis [33].

## **1.6. 3D spausdinimas**

Adityvi gamyba, dar vadinama 3D spausdinimu, yra toks gaminių formavimo metodas, kai žaliava sluoksnis po sluoksnio sujungiama, gaunant kietus vientisus produktus. Sistema paprastai valdoma kompiuteriu. Toks formavimo metodas leidžia gauti kompleksinius struktūrinius gaminius ir suteikia daugybę pranašumų dėl lengvo produktų kūrimo ir gamybos proceso. 3D spausdinimą galima plačiai taikyti prototipų gamyboje, audinių inžinerijoje, elektronikoje, odontologijoje, chirurgijoje. Dėl augančio įvairių medžiagų spausdinimo poreikio, kuriami įvairūs gamybos metodai, tokie kaip lydžiosios masės modeliavimas (FDM), selektyvus lazerinis sulydymas (SLS), stereolitografija (SLA) ir skaitmeninė šviesos projekcija (DLP). SLA yra vienas seniausiai sukurtų optinio 3D spausdinimo metodų, pasižymintis ekonominiais ir ekologiniais privalumais. Naudojant šį metodą ir fotopolimerizuojant skystas dervas, galima gauti aukštos kokybės produktus [35].

3D objektų gamyba SLA būdu yra paremta skystos dervos kietinimu, naudojant erdvinio būdu kontroliuojamą fotopolimerizaciją. Naudojant kompiuteriu valdomą lazerio spindulį arba skaitmeninį projektorių, dervos paviršiuje apšviečiama tam tikra vieta. Apšvitintas dervos sluoksnis sukietėja iki apibrėžto gylio ir prilimpa prie atramos platformos. Fotopolimerizavus pirmąjį sluoksnį, platforma atitraukiama nuo paviršiaus, o sukietėjęs sluoksnis pasidengia skysta derva. Tada antrame sluoksnyje vėl sukietinama tam tikra vieta. Kadangi kietėjimo gylis yra šiek tiek didesnis nei platformos laiptelio aukštis, užtikrinamas sluoksnių sukibimas (nesureagavusios funkcinės grupės pirmajame sluoksnyje polimerizuojasi su apšvitinta derva antrame sluoksnyje) [36]. Skiriami du SLA tipai: skenuojančio lazerio SLA ir skaitmeninės šviesos projekcijos SLA (1.7 pav.).



**1.7 pav.** Stereolitografijos metodų principinės schemos: a) skenuojančio lazerio stereolitografija, b) skaitmeninės šviesos projekcijos stereolitografija [36]

Abiejose sistemose objektai yra gaminami sluoksnis po sluoksnio, erdviu būdu kontroliuojant skystosios dervos fotopolimerizaciją, tačiau skiriasi gamybos tipai ir apšvietimo metodai. Naudojant skenuojančio lazerio SLA, objektas kuriamas nuo apačios į viršų, platformai judant žemyn ir lazerio spinduliu iš viršaus apšviečiant nustatyto storio dervos sluoksnį. Skaitmeninės šviesos projekcijos SLA metodas yra paremtas skaitmeninių veidrodžių sistemos suprojektuojama šviesa, objektas kuriamas iš viršaus į apačią. Projektuojant šviesos srauto formą ant permatomos dervos talpyklos apačios, sukietinamas tam tikras dervos sluoksnis. Sluoksnis prikimba prie viršutinės talpyklos dalies, tuomet apatinė dalis atitraukiama ir kietinamas kitas sluoksnis. Tokiu būdu objektas yra veikiamas didesnėmis mechaninėmis jėgomis, tačiau sumažinamas gamybos laikas, kietinamas paviršius visada būna lygus, taip pat proceso metu išvengiama inhibavimo deguonimi, nes naudojama uždara talpykla. SLA procese ypač svarbu tinkamai kontroliuoti kietinamo sluoksnio storį. Šis storis gali būti kontroliuojamas pagal šviesos energijos kiekį, tenkantį dervos paviršiui. Energijos kiekis valdomas, keičiant skenavimo greitį (skenuojančio lazerio sistemose) ir apšvitinimo laiką (skaitmeninės šviesos projekcijos sistemose) [36].

Šviesai jautrios dervos, naudojamos SLA, yra sudarytos iš skystų monomerų, oligomerų ir fotoiniciatorių. Šiuo metodu gauti produktai pasižymi lygiu paviršiumi, dideliu stiprumu ir dideliu gamybos proceso greičiu. Naudojamos dervos dažniausiai yra akrilai, įskaitant uretanakrilatą, epoksiakrilatą, taip pat naudojama poliimidai ir polisiloksanai. Tokios dervos spausdinimo proceso metu sudaro daug skersinių ryšių turinčias medžiagas, o tai padidina tvirtumą bei mechaninį stiprumą. Tačiau gauti objektai dažnai pasižymi prastu lankstumu, todėl kuriami įvairūs metodai, siekiant viena SLA sistema gauti reikalingo mechaninio stiprumo ir lankstumo produktus [35].

Paskutiniu metu pastebima tendencija fotocheminiam 3D spausdinimui naudoti dervas iš atsinaujinančių žaliavų, pavyzdžiui, iš celiuliozės gautus polimerus, poli( $\epsilon$ -kaprolaktoną), gamtinių fenolių akrilatus ir augalinių aliejų akrilatus. Šios žaliavos gali būti naudojamos SLA ir DLP metoduose. Augalinių aliejų pridėjimas į polimerinį mišinį suteikia produktams didesnę lankstumą, tačiau dažnai pastebimas ir mechaninio stiprumo sumažėjimas. Taigi, modifikuotų augalinių aliejų naudojimas 3D spausdinime kelia nemažai iššūkių [35].

Siekiant išvengti vienos stadijos polimerizacijos trūkumų, pavyzdžiui, ilgos procesų trukmės bei produktų tūrinio susitraukimo, 3D spausdinime dažnai naudojamos dvigubojo kietinimo sistemos. Tokioje sistemoje, pirmąją polimerizacijos reakciją formuojamas produktas, o antrojo kietinimo etapo reakcija naudojama tam, jog pagerinti gautų produktų savybes. Dvigubąjį kietinimą gali sudaryti radikalinė ir katijoninė polimerizacija, taip pat gali būti naudojamas fototerminis procesas. Fototerminio kietinimo metu gaunami produktai, pasižymintys puikiomis mechaninėmis savybėmis. Taip pat gaunamas didesnis polimerinio tinklo tankis, lyginant su vienos stadijos kietinimu [35].

Nepaisant to, jog 3D objektai, gauti naudojant dvigubojo kietinimo sistemas, yra plačiai naudojami, yra mažai duomenų apie 3D spausdinimą, naudojant dvigubojo kietinimo sistemas su dervomis iš gamtinės kilmės medžiagų [35].

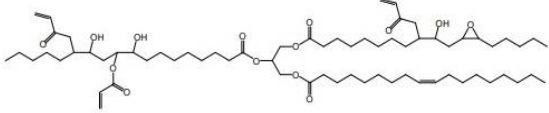
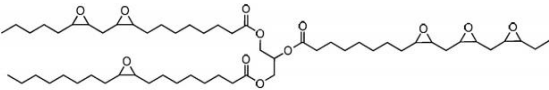
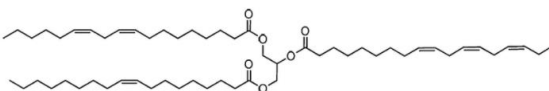
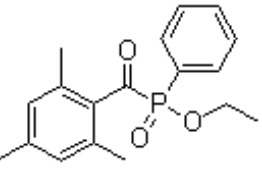
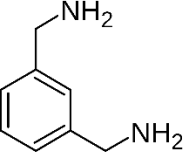
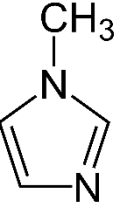
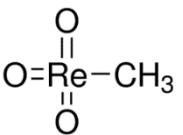
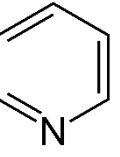
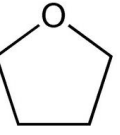
### **1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas**

Šiuo metu paplitęs kietinimo procesas pažangiems polimerams ir kompozitams yra paremtas terminiu kietinimu, tačiau įprasti terminiai kietinimo metodai reikalauja daug laiko ir išlaidų. Taip pat polimerų kietinimui plačiai naudojamas procesas – fotopolimerizacija. Šiame procese, polimerizacijos inicijavimui naudojama šviesa, kietinimas yra energetiškai efektyvus ir ekonomiškas, dažniausiai nereikalingi tirpikliai. Tačiau gaunami gaminiai yra santykinai ploni, reikalingos atviros kietinimo formos, polimerizacija vidiniuose sluoksniuose gali neįvykti dėl nepakankamo spinduliuotės kiekio, patenkančio į gilesnius gaminio sluoksnius. Siekiant gauti geresnių savybių produktus, didesnę polimerizacijos laipsnį, sumažinti procesų trukmę, polimerų ir kompozitų kietinimui gali būti naudojamos dvi skirtingos kietėjimo reakcijos, vykstančios nuosekliai arba vienu metu. Dažniausiai dvigubajam kietinimui naudojamos medžiagos yra sintetinės, gautos iš naftos produktų, todėl gaunami dideli biologiškai stabilių atliekų kiekiai, reikalingos neatsinaujinančios iškastinės žaliavos. Mokslinėje literatūroje rasta nedaug informacijos apie gamtinės kilmės polimerų naudojimą dvigubajam kietinimui, kurį sudaro nuoseklios radikalinės fotopolimerizacijos ir terminės katijoninės polimerizacijos reakcijos. Todėl šio darbo tikslas buvo ištirti epoksidinto sėmenų aliejaus, akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus ir ksililendiamino mišinių dvigubojo kietinimo kinetiką ir gautų polimerų reologines, mechanines bei termines savybes, taip pat sudaryti augalinių aliejų dvigubojo kietinimo technologinės linijos schemą.

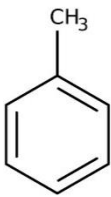
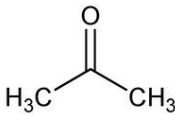
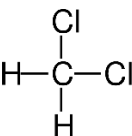
## 2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

2.1 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos

| Pavadinimas                                      | Cheminė formulė   | Gamintojas, medžiagos grynumas    |
|--|---|-----------------------------------|
| Akrintas epoksidintas sojų aliejus (AES)         |   | Sigma-Aldrich                     |
| Epoksidintas sėmenų aliejus (ELO)                |   | Chemical Point UG                 |
| Judros aliejus                                   |   | Gautas iš privataus ūkio          |
| Etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatas (TPOL) |    | Fluorochem                        |
| m-ksililendiaminas (m-XDA)                       |   | Sigma-Aldrich, 99 %               |
| 1-metilimidazolas (IMI)                          |  | Sigma-Aldrich, 99 %               |
| Metiltrioksarenis                                |  | Sigma-Aldrich, 71–76 %            |
| Natrio chloridas                                 | NaCl  | Eurochemicals, 99,9 %             |
| Natrio sulfatas                                  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Eurochemicals, analitiškai grynas |
| Natrio sulfitas                                  | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>   | Sigma-Aldrich, ≥ 98 %             |
| Piridinas  |  | Sigma-Aldrich, 99,8 %             |
| Tetrahidrofuranas                                |  | Eurochemicals, analitiškai grynas |

## 2.1 lentelės tęsinys

|                       |   |                                   |
|-----------------------|---|-----------------------------------|
| Toluenas              |  | Eurochemicals, 99 %               |
| Vandenilio peroksidas | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | Eurochemicals, analitiškai grynas |
| Acetonas              |  | Eurochemicals, analitiškai grynas |
| Dichlormetanas        |  | Eurochemicals, ≥ 99 %             |

Tyrimams naudotos medžiagos nebuvo papildomai gryninamos prieš naudojimą.

### 2.1.1. Judros aliejaus epoksidinimas

Judros aliejaus epoksidinimas atliktas remiantis literatūra [38]. Į apvaliadugnę kolbą buvo įdėta 0,185 g (0,75 mmol) metiltrioksareno (MTO) ir 50 g (150 mmol) judros aliejaus, įpilta 50 ml dichlormetano ir 0,139 ml (18 mmol) piridino. Kolba su reakcijos mišiniu patalpinta į vandens-ledo vonią. Į intensyviai maišomą reakcijos mišinį lėtai įlašinta 28,5 ml (225 mmol) vandenilio peroksido. Sulašinus reikiamą vandenilio peroksido kiekį, reakcijos mišinys toliau intensyviai maišytas kambario temperatūroje 24 val. Tada reakcijos mišinys buvo praskiestas 500 ml dichlormetano ir ekstrahuotas 500 ml sotaus natrio chlorido tirpalu, po to 500 ml 10 % natrio sulfito tirpalu. Ekstraktas džiovintas bevandeniu natrio sulfatu ir nufiltruotas. Filtratas nudistiliuotas sukamuoju garintuvu. Toliau vykdytas pakartotinis aliejaus epoksidinimas, siekiant gauti didesnę dvigubųjų ryšių konversiją. Gautas epoksidinis aliejus džiovintas vakuuminėje džiovykloje iki pastovios masės.

Gauta epoksidinto judros aliejaus išeiga – 79 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3469–3468 (v, O–H), 2927 (v, CH<sub>3</sub>), 2855 (v, CH<sub>2</sub>), 2346–2289 (v, C=O CO<sub>2</sub>), 2030, 1743 (v, C=O esterio grupė), 1636 (v, C=C), 1465–1463 (δ, CH<sub>2</sub>), 1388 (v, C–C), 1161–1159 (v, C–O), 797–795 (v, C–O epoksigrupė), 736 (δ, CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (m.d): 0,85–1,2 (H<sub>17</sub>), 1,20–1,70 (H<sub>3-6</sub>), 1,70–1,90 (H<sub>7</sub> ir H<sub>16</sub>), 2,32 (H<sub>1</sub>), 2,85–3,00 (H<sub>10</sub> ir H<sub>13</sub>), 2,9 (H<sub>8</sub> ir H<sub>9</sub>), 4,10–4,40 (H<sub>a</sub> ir H<sub>c</sub>), 5,20–5,70 (H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>, ir H<sub>b</sub>).

### 2.1.2. Dvigubasis kietinimas

Skirtingos sudėties monomerų ir iniciatorių mišiniai buvo maišomi magnetine maišykle kambario temperatūroje, kol tapo homogeniški. Mišinių komponentai pateikti 2.2 lentelėje, o mišinių sudėtis pateikta 2.3 lentelėje. Paruošti mišiniai išlieti 1–1,5 mm storio sluoksniais specialiose teflono formose.



## 2.2 lentelė. Dvigubojo kietinimo pradinių mišinių komponentai

| Komponentas | Sudėtis                           | Polimerizacija                    |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| A           | AESO + 3 % mol TPOL               | Radikalinė fotopolimerizacija     |
| B           | 2 mol ELO + 3 mol m-XDA + 1 % 1MI | Terminė katijoninė polimerizacija |
| C           | 4 mol EJA + 5 mol m-XDA + 1 % 1MI | Terminė katijoninė polimerizacija |

## 2.3 lentelė. Dvigubojo kietinimo pradinių mišinių sudėtis

| Mišinys | Komponento A kiekis mišinyje, % | Komponento B kiekis mišinyje, % | Komponento C kiekis mišinyje, % |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1       | 100                             | 0                               | 0                               |
| 2       | 75                              | 25                              | 0                               |
| 3       | 50                              | 50                              | 0                               |
| 4       | 25                              | 75                              | 0                               |
| 5       | 0                               | 100                             | 0                               |
| 6       | 75                              | 0                               | 25                              |
| 7       | 50                              | 0                               | 50                              |

Fotopolimerizacija (pirmasis dvigubojo kietinimo etapas) vykdyta su *GR.E 500 W (Helios Italquartz, Italija)* įrenginiu. Bandiniai buvo veikiami  $310 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  intensyvumo UV spinduliuote 10 min., 15 cm atstumu. Po fotopolimerizacijos bandiniai įdėti į krosnį *SNOL 58/350 (Umega Group, Lietuva)*, kurioje buvo vykdoma terminė polimerizacija (antrasis dvigubojo kietinimo etapas). Temperatūra buvo keliami  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$  greičiu, nuo  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nustatytoje temperatūroje bandiniai išlaikyti 90 min. Po reakcijos bandiniai išimti iš krosnies ir išimti iš teflono formų. Gautų bandinių storis  $1,3\pm 0,28 \text{ mm}$ , ilgis  $60\pm 0,84 \text{ mm}$ , plotis  $10\pm 0,12 \text{ mm}$ .

### 2.1.3. Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija

Bandinių FT-IR visiško atspindžio (ATR) spektrai buvo užrašyti spektrofotometru *Spectrum GX 2000 FT-IR System (Perkin Elmer, JAV)*. Spektrai užrašyti intervale nuo  $4000 \text{ cm}^{-1}$  iki  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.1.4. Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija

Magnetinio protonų rezonanso spektrai užrašyti su Varian Unity Inova (300MHz) spektrometru. Spektro skalė  $\delta$  sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS). Spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ) tirpaluose.

### 2.1.5. Netirpios frakcijos kiekis

Netirpios frakcijos kiekis (NFK) buvo nustatytas atliekant Soksleto ekstrakciją. Žinomos masės polimerų bandiniai įdėti į filtrinį popierių ir 24 val. ekstrahuoti acetonu. Bandiniai džiovinti vakuuminėje džiovykloje iki pastovios masės.

NFK apskaičiuotas pagal lygtį:

$$NFK = \frac{m}{m_0} \cdot 100; \quad (2.1)$$

čia: *NFK* – netirpios frakcijos kiekis (%); *m* – bandinio masė po ekstrakcijos ir džiovinimo (g); *m<sub>0</sub>* – bandinio masė prieš ekstrakciją (g).

### 2.1.6. Brinkumo laipsnis

Bandinių brinkumo laipsnis buvo nustatytas, naudojant brinkintuvą. Naudotas tūrinis metodas. Brinkintuvas sudarytas iš dviejų sferinių 50 ml talpos dalių, kurios sujungtos 10 cm ilgio vamzdeliu, sužymėtu 0,1 ml padalomis. Pro sferinę 50 ml talpos dali, turinčią kaklelį, buvo supilamas tirpiklis ir įdedamas bandinys, suvyniotas į filtrinį popierių. Kaklelis buvo užkemšamas stikliniu šlifiniu kamščiu. 10±0,22 mm ilgio, 10±0,24 mm pločio, 1,3±0,28 mm storio bandinys dėl siauro vamzdelio nepatenka į kitą talpą. Tirpiklio tūrio pokytis registruotas kas 10 min. Bandinių brinkumo tyrimas atliktas 20 °C temperatūroje. Acetonas bei toluenas buvo naudoti kaip tirpikliai.

Brinkumo laipsnis apskaičiuotas pagal lygtį:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100; \quad (2.2)$$

čia:  $\alpha$  – brinkumo laipsnis (%); *V* – bandinio tūris po brinkinimo (ml); *V<sub>0</sub>* – bandinio tūris prieš brinkinimą (ml).

### 2.1.7. Dvigubojo kietinimo kinetika

Dvigubojo kietinimo (fotopolimerizacijos bei terminės polimerizacijos) kinetika buvo tiriama reometru *MRC302* (*Anton Paar*, Austrija) su plokštelė / plokštelė priedu. Tyrimai buvo atliekami Peltjė moduliui valdomos temperatūros kameroje su apatine stikline plokštele ir viršutine metaline plokštele. Pirmojo etapo metu bandiniai švitinti UV/RŠ spinduliuote 250–450 nm bangos ilgių srityje 600 s 25 °C temperatūroje. Švitinimui naudota *OmniCure S2000* (*Lumen Dynamics Group Inc.*, Kanada) sistema. Spinduliuotės intensyvumas – 9,3 W·cm<sup>-2</sup>. Antrajame etape temperatūra buvo keliama nuo 25 iki 200 °C (10 °C/min. greičiu) ir 5400 s išlaikoma nustatyta 200 °C temperatūra. Bandinių storis – 0,1 mm. Bandymo metu buvo atliekamas šlyties tyrimas, tyrimui naudotos sąlygos: normalinė jėga – 0 N, dažnis – 10 Hz, amplitudė – 0,1 %. Tyrimo metu registruotos tampros modulio *G'* ir klampos modulio *G''* vertės.

### 2.1.8. Dinaminė mechaninė terminė analizė

Dinaminė mechaninė terminė analizė buvo atliekama reometru *MRC302* (*Anton Paar*, Austrija) su plokštelė / plokštelė priedu. Tyrimas buvo atliekamas Peltjė moduliui valdomos temperatūros kameroje su apatine stikline plokštele ir viršutine metaline plokštele. Naudojant suskystintą azotą, temperatūra kameroje sumažinta iki –70 °C, tuomet didinta iki 200 °C (4 °C/min. greičiu). Bandymo metu buvo atliekamas šlyties tyrimas, tyrimui naudotos sąlygos: normalinė jėga – 5 N, dažnis – 1 Hz, amplitudė – 0,1 %. Tyrimo metu registruotos tampros modulio *G'* ir klampos modulio *G''* vertės.

### 2.1.9. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinės analizės metodu (TGA) buvo nustatytos tinklinių polimerų terminio skilimo temperatūros. Tyrimas atliktas *TGA 4000* (*Perkin Elmer*, JAV) įrenginiu. Bandymai buvo atliekami azoto aplinkoje (azoto dujų tūrinis debitas 100 ml·min.<sup>-1</sup>), palaikant vienodą temperatūros pokyčio greitį (20 °C·min.<sup>-1</sup>) ir keliant temperatūrą nuo 20 °C iki 800 °C.

### 2.1.10. Mechaninių savybių tyrimai

Polimerų bandinių tempimo tyrimas buvo atliktas *M500-50CT* (*Testometric*, Juntinė Karalystė) įrenginiu. Bandiniai, kurių storis  $1,3 \pm 0,28$  mm, ilgis  $60 \pm 0,84$  mm, plotis  $10 \pm 0,12$  mm, buvo tempiami 5 mm/min. greičiu kambario temperatūroje. Tyrimas buvo atliekamas su trimis paraleliniais bandiniais. Matuotas bandinių Jungo modulis tempiant  $E$ , tempiamasis stipris  $\sigma$  ir santykinė ištįsa trūkio metu  $\epsilon$ .

### 2.1.11. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Bandymų rezultatai buvo apskaičiuojami kaip aritmetiniai vidurkiai pagal lygtį:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (2.3)$$

čia:  $x$  – aritmetinis vidurkis;  $n$  – bandymų skaičius;  $x_i$  – vieno bandymo rezultatas.

Aritmetinio vidurkio vidutinis kvadratinis nuokrypis apskaičiuotas pagal lygtį:

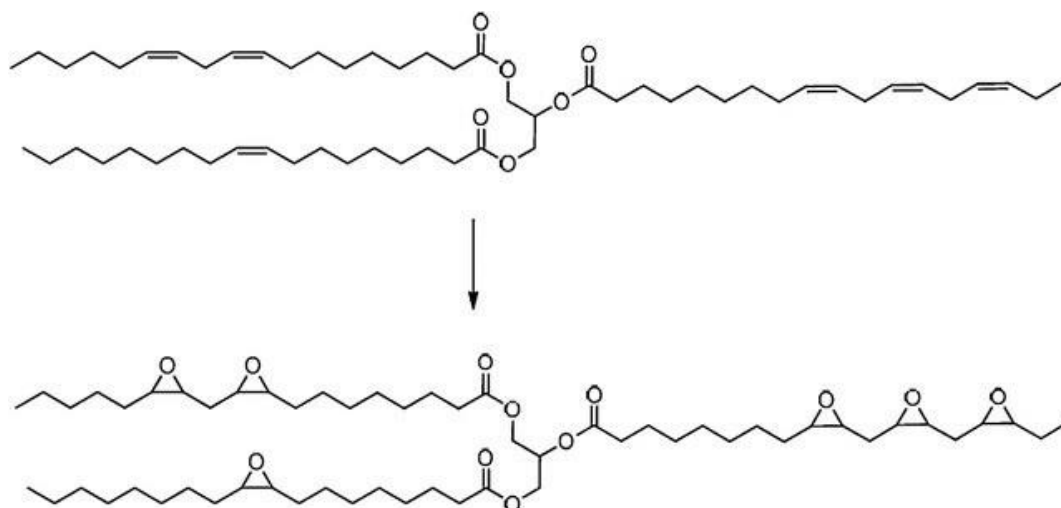
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}; \quad (2.4)$$

čia:  $x$  – aritmetinis vidurkis;  $n$  – bandymų skaičius;  $x_i$  – vieno bandymo rezultatas.

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Judros aliejaus epoksidinimas

Judros aliejus gali būti naudojamas UV spinduliuotės ar RŠ inicijuotai fotopolimerizacijai. Siekiant judros aliejų panaudoti kaip alternatyvų monomerą polimerų kietinimo tyrimuose, pirmiausia buvo atliktas judros aliejaus trigliceridų epoksidinimas, vykdant dvigubųjų ryšių konversiją į epoksidines grupes [41]. Darbe epoksidinimas atliktas remiantis literatūros šaltiniu [38], o supaprastinta epoksido gavimo schema iš judros aliejaus triglicerido pateikta 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Epoksido gavimo schema iš judros aliejaus triglicerido [37]

Išanalizavus judros aliejaus ir epoksidinto judros aliejaus  $^1\text{H}$  BMR spektrus, nustatyta, kad judros aliejuje buvo 5,6 dvigubieji ryšiai trigliceride, o epoksidintame judros aliejuje yra 5,3 epoksigrupės trigliceride. Epoksigrupių yra šiek tiek mažiau epoksidintame judros aliejuje, nei epoksidintame sėmenų aliejuje (6 grupės trigliceride pagal  $^1\text{H}$  BMR spektrą).

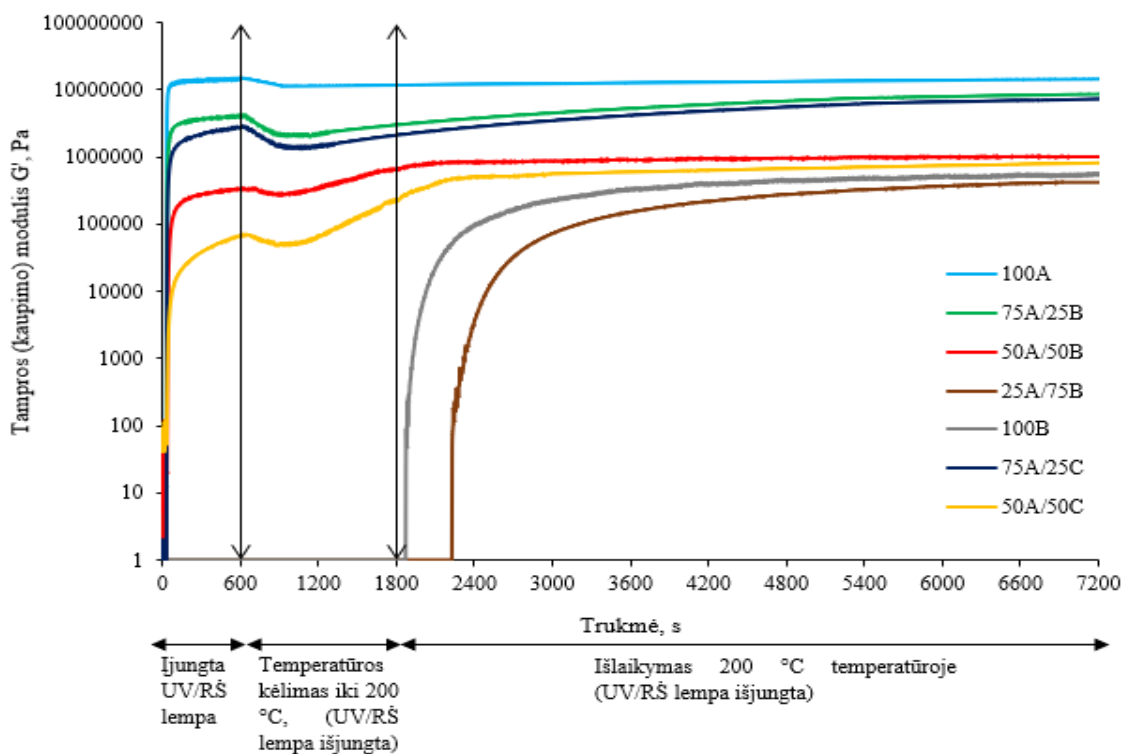
### 2.2.2. Dvigubojo kietinimo kinetika

Darbe dvigubajam kietinimui naudotus mišinius sudarė AESO, ELO, EJA ir m-XDA. AESO yra augalinis aliejus, turintis akrilgrupių, epoksigrupių ir dvigubųjų ryšių. Šis aliejus yra tinkamas fotopolimerizacijos kietinimo reakcijoms dėl didelio polimerizacijos greičio, taip pat jis pasižymi biologiniu skaidumu ir biologiniu suderinamumu [42]. Tačiau dėl prastų terminių ir mechaninių savybių jis nėra tinkamas naudoti kietinimo sistemose be papildomų komponentų [43]. Siekiant sudaryti dvigubojo kietinimo sistemą ir pagerinti termines bei mechanines polimerų savybes, tyrime naudoti epoksidinti augaliniai aliejai bei aromatinis diaminas. ELO turi 6 epoksigrupes (apskaičiuota iš  $^1\text{H}$  BMR spektro), šis epoksidintas tinkamas kietinimo reakcijoms dėl gerų ELO polimerų terminių savybių, jis pasižymi elastiškumu bei bioskaidumu [44, 45]. EJA pasižymi panašiomis savybėmis – elastiškumu, bioskaidumu, tačiau trigliceride turi vidutiniškai 5 epoksigrupes (apskaičiuota iš  $^1\text{H}$  BMR spektro), t. y. mažiau nei ELO [37, 41]. Darbe buvo tiriama ELO ir EJA alternatyvus naudojimas dvigubojo kietinimo sistemose. Polimerizacijos sistemose su epoksidais, aminorai naudojami kaip kietinimo agentai. Alifatiniai aminorai suteikia elastiškumo, o aromatiniai aminorai – standumo [46, 47]. Remiantis literatūros šaltiniais, kaip kietinimo agentas buvo pasirinktas m-XDA [48].

AESO fotopolimerizacijai inicijuoti naudotas TPOL iniciatorius, o termininei ELO/EJA ir m-XDA polimerizacijai inicijuoti naudotas 1MI iniciatorius. Iniciatoriai ir naudojami kiekiai parinkti pagal literatūros šaltinius [49, 50, 51].

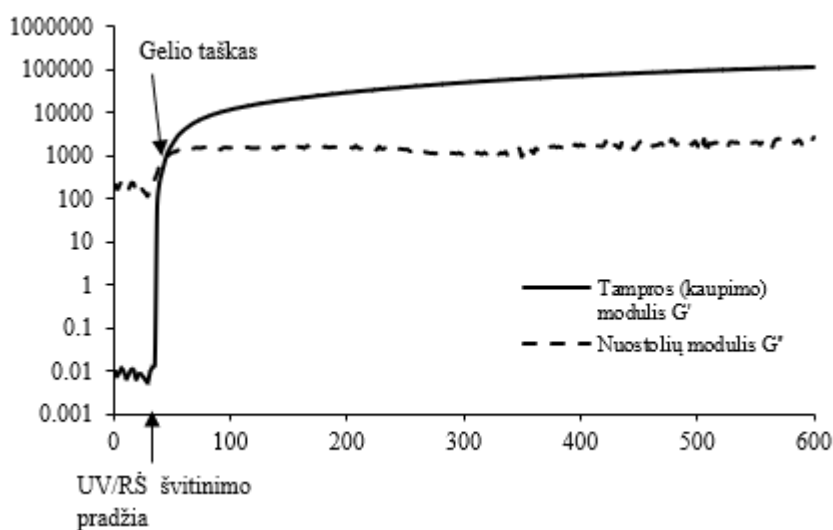
Dvigubojų kietinimo komponentai ir mišinių sudėtis pateikti atitinkamai 2.2 ir 2.3 lentelėse (2.1.2. skyrelyje).

2.2 paveiksle pateikta reakcijos mišinių tampros (kaupimo) modulio logaritminėje skalėje priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės. Atliktus dvigubojų kietinimo kinetikos tyrimą, nustatyta, kad didžiausia galutine  $G'$  verte pasižymėjo bandinys, turintis didžiausią kiekį AESO – 100A, šis bandinys pasižymėjo didžiausiu kietumu ir reakcijos greičiu. Mišiniuose su didesniu AESO kiekiu, polimerizacija vyksta greičiau, nei mišiniuose su mažesniais AESO kiekiais. Taip pat mišiniuose su didesniais kiekiais AESO pasiekiamos didesnės  $G'$  vertės, gaunami standesni polimerai. Mišinių su didesniu epoksidintų aliejų (ELO ir EJA) kiekiu polimerizacija vyksta su dideliu indukcijos periodu, nes katijoninių iniciatorių skilimas vyksta lėčiau nei radikalinių iniciatorių, gaunami mažiau standūs polimerai. Mažiausiu reakcijos greičiu ir polimero standumu pasižymi 25A/75B mišinys, nes šiuo atveju nevyksta kietėjimas švitinant UV/RŠ lempa, kietėjimas prasideda tik po didelio indukcijos periodo. Iš 75A/25B, 50A/50B, 75A/25C ir 50A/50C mišinių  $G'$  kreivių matoma, jog po antrojo kietinimo etapo pasiekiamas didesnis polimerų kietumas nei po pirmojo etapo. Iš 75A/25B, 50A/50B, 75A/25C ir 50A/50C mišinių  $G'$  kreivių matoma, jog mišiniuose su ELO, gaunamas didesnis polimerų standumas, nei mišiniuose su EJA. EJA turi mažiau funkcinę grupių nei ELO, todėl susidaro mažiau skersinių ryšių ir gaunamas mažesnio tinklo tankio polimeras.



2.2 pav. Reakcijos mišinių tampros (kaupimo) modulio priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės

Gelio taškas (kai  $G'$  vertė tampa didesnė už  $G''$  vertę) parodo, jog bandinys iš skystos būsenos perėjo į kietą elastišką būseną, o galutinės tampros modulio vertės suteikia informaciją apie medžiagos standumą [39, 41]. Kaip pavyzdys, 2.3 paveiksle pateikta 50A/50B mišinio pirmojo kietinimo etapo tampros modulio ir nuostolių modulio priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės.



**2.3 pav.** 50A/50B mišinio pirmojo kietinimo etapo tampros (kaupimo) modulio ir nuostolių modulio priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės

Darbe tirtų bandinių Gelio taškai ir maksimalios tampros (kaupimo) modulio  $G'$  vertės pateiktos 2.4 lentelėje. Gelio taškas greičiau pasiekiamas bandiniuose su didesniu AESO kiekiu. Sistemos su didesniu AESO kiekiu kietėja labai greitai, jų gelio taškas yra tik kelios sekundės. Didėjant AESO kiekiui mišinyje, didėja pasiekiamą tampros modulio vertė ir medžiagos standumas. Mišinių su didesniu epoksidinto aliejaus (ELO arba EJA) kiekiu gelio taško reikšmės yra labai didelės, jos parodo, kad šių sistemų kietėjimas yra labai lėtas procesas. Taip pat, sistemose su didesniu epoksidinto aliejaus kiekiu gaunami polimerai yra mažiau standūs, jų tampros modulio vertės yra viena ar dviem eilėmis mažesnės nei bandinių su didesniu AESO kiekiu. Sistemose su EJA, gaunamos mažesnės maksimalios  $G'$  vertės, nei sistemose su ELO, gaunami polimerai yra mažiau standūs.

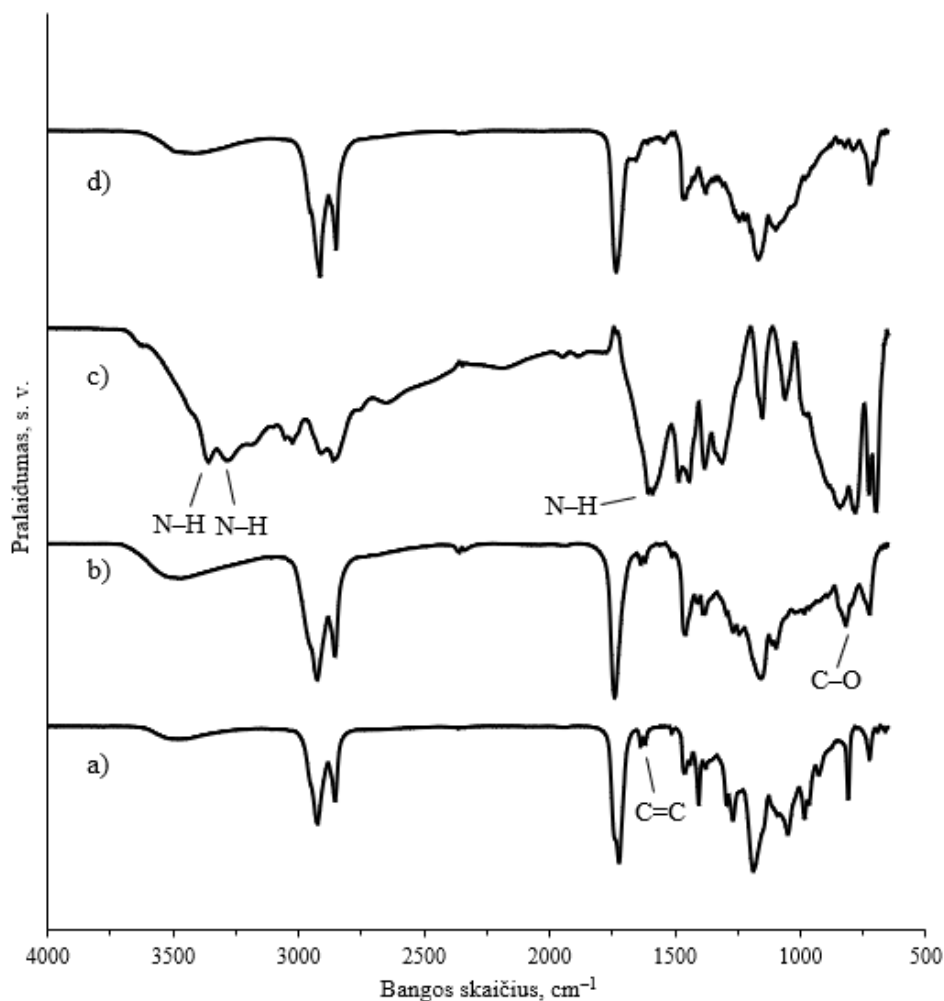
**2.4 lentelė.** Bandinių Gelio taškai ir maksimalios tampros (kaupimo) modulio  $G'$  vertės

| Bandinys | Gelio taškas (skaičiuojama nuo UV/RŠ švitinimo pradžios), s | Maksimali tampros modulio (kaupimo) modulio $G'$ vertė, MPa |
|----------|---|---|
| 100A     | 2   | 16,21   |
| 75A/25B  | 6   | 8,55  |
| 50A/50B  | 14  | 1,01  |
| 25A/75B  | 2030  | 0,42  |
| 100B     | 1728  | 0,56  |
| 75A/25C  | 6   | 7,19  |
| 50A/50C  | 14  | 0,81  |

Pagal gautus duomenis, galima teigti, jog AESO naudojimas tirtuose mišiniuose didina gaunamų polimerų standumą ir didina reakcijos greitį. Taip pat galima teigti, jog ELO naudojimas vietoje EJA, šiose polimerizacijos sistemose padidina gaunamų polimerų standumą. Pagal gautus duomenis matoma, jog bandinius švitinant UV/RŠ lempa, pastebimas staigus G' vertės padidėjimas, vyksta mišinių fotopolimerizacija. Išjungus UV/RŠ lempą ir keliant temperatūrą iki 200 °C bei išlaikant ją, pastebimas maksimalios G' vertės padidėjimas, vyksta terminė polimerizacija.

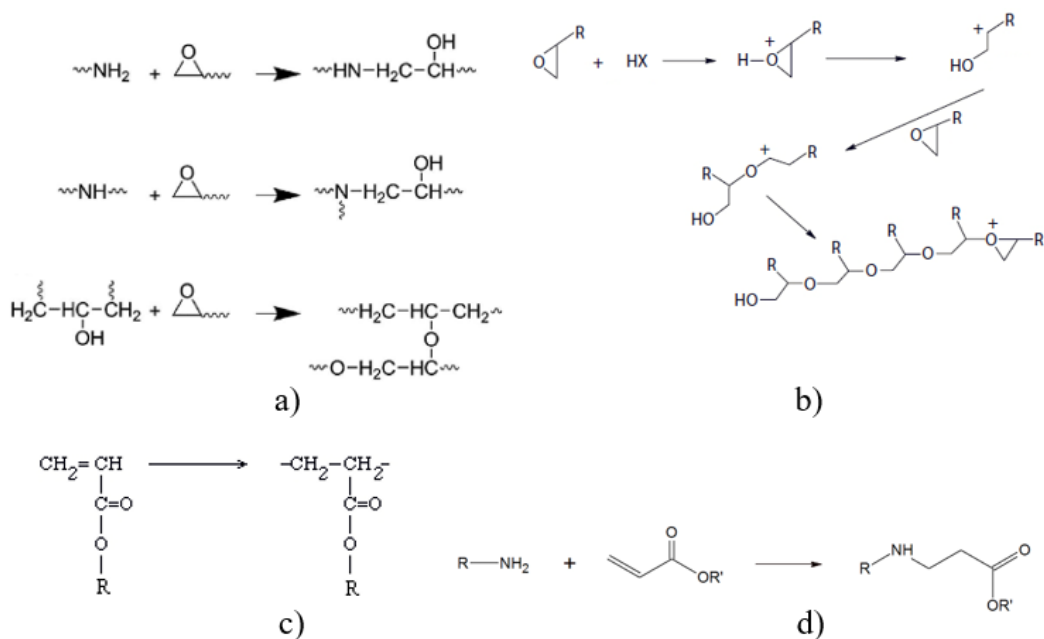
### 2.2.3. Polimerų struktūra

Naudojant FT-IR spektroskopijos metodą, buvo patvirtinta gautų polimerų struktūra. Gautų polimerų spektruose išliko pradinių medžiagų funkcinių grupių signalai, tačiau jų intensyvumas buvo pastebimai mažesnis. Tai rodo, kad funkcinės grupės dalyvavo polimerizacijoje, tačiau sureagavo ne visos. Kaip pavyzdys, 50A/50B polimero ir pradinių medžiagų spektrai pateikti 2.4 paveiksle. Pastebėta, kad visų polimerų FT-IR spektruose sumažėjo ELO būdingas epoksigrupės C–O ryšio valentinių virpesių signalas ties 819  $\text{cm}^{-1}$ . Taip pat visuose polimerų spektruose pastebėtas amino grupei būdingų N–H virpesių signalų ties 3279  $\text{cm}^{-1}$  ir 3359  $\text{cm}^{-1}$  sumažėjimas ir N–H deformacinių virpesių signalo sumažėjimas ties 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Tai parodo, jog m-XDA ir ELO įsijungė į polimero tinklą. Taip pat nustatytas AESO būdingo akrilgrupės C=C virpesių signalo sumažėjimas ties 1621  $\text{cm}^{-1}$ , parodantis, jog AESO įsijungė į polimero tinklą.



2.4 pav. FT-IR spektrai: a) AESO; b) ELO; c) m-XDA; d) 50A/50B polimeras

Dvigubojo kietinimo proceso metu vykstančių reakcijų schemas pateiktos 2.5 paveiksle.

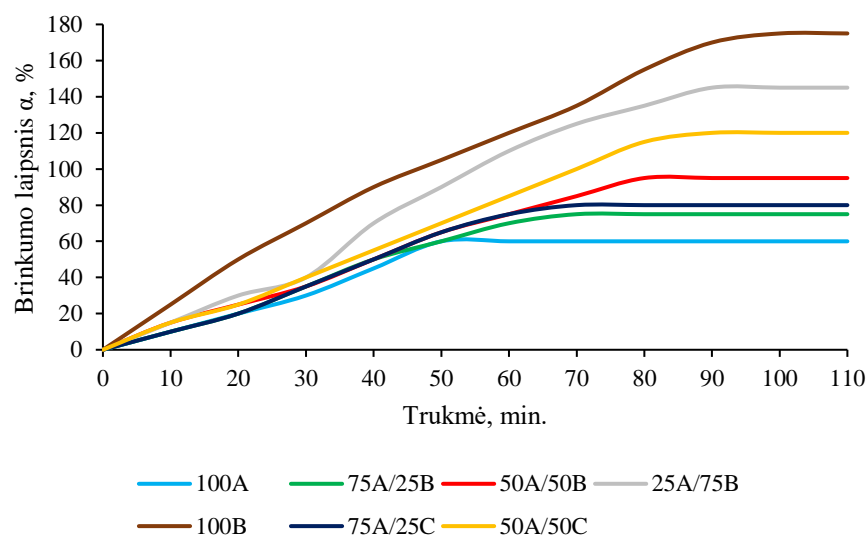


**2.5 pav.** Dvigubojo kietinimo metu vykstančių reakcijų schemas: a) aminių ir epoksidų polimerizacija; b) epoksidų polimerizacija; c) akrilatų polimerizacija; d) aminių ir akrilatų Michael jungimosi reakcija [52, 53, 54]

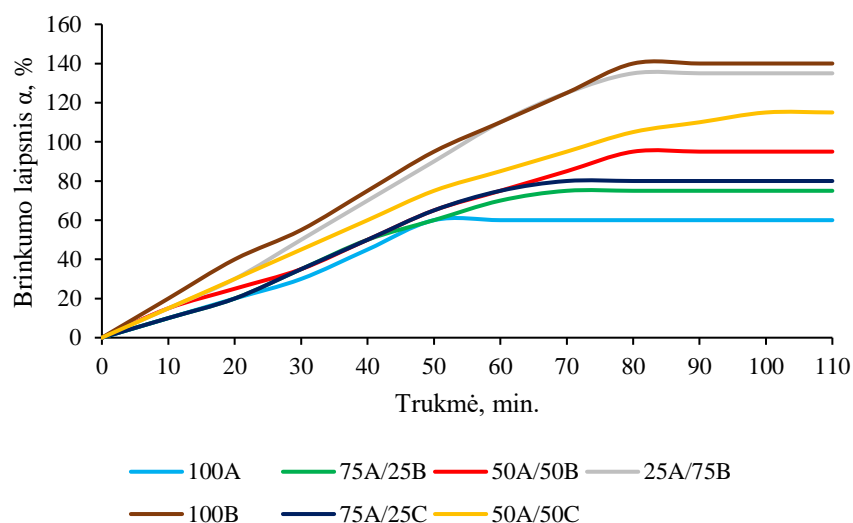
Buvo tiriamas gautų polimerų bandinių brinkumas, atliekant brinkinimą acetone (poliniame organiniame tirpiklyje) ir toluene (nepoliniame organiniame tirpiklyje). Nustatyta, kad visi bandiniai labiau brinksta acetone, nei toluene. Tą galima paaiškinti didesniu polimerų giminiškumu poliniam tirpikliui, kurį suteikia polimerų struktūroje esantys heteroatomai (N, O). Brinkimo procese pusiaulyra pasiekama per vidutiniškai 75 min.

Polimerų bandinių, gautų po dvigubojo kietinimo, brinkimo acetone ir brinkimo toluene kreivės pateiktos atitinkamai 2.6 ir 2.7 paveiksluose. Nustatyta, kad abiem atvejais, didėjant AESO kiekiui mišinyje, mažėja polimero brinkimo laipsnis  $\alpha$  ir trukmė, per kurią pasiekama brinkimo pusiaulyra. Esant didesniai AESO kiekiui, bandiniuose gaunamas didesnis tinklo tankis, mažesnės tinklo akutės, tirpikliui sunkiau prasiskverbti į polimero struktūros vidų. Taip pat nustatyta, kad mišiniuose, kuriuose vietoje ELO naudotas EJA, gautas didesnis brinkimo laipsnis  $\alpha$ . Naudojant EJA, gaunamas mažesnis tinklo tankis – EJA yra mažiau funkcinių grupių, dalyvaujančių skersinių ryšių sudaryme, nei ELO, tirpikliui lengviau prasiskverbti į polimero struktūros vidų.



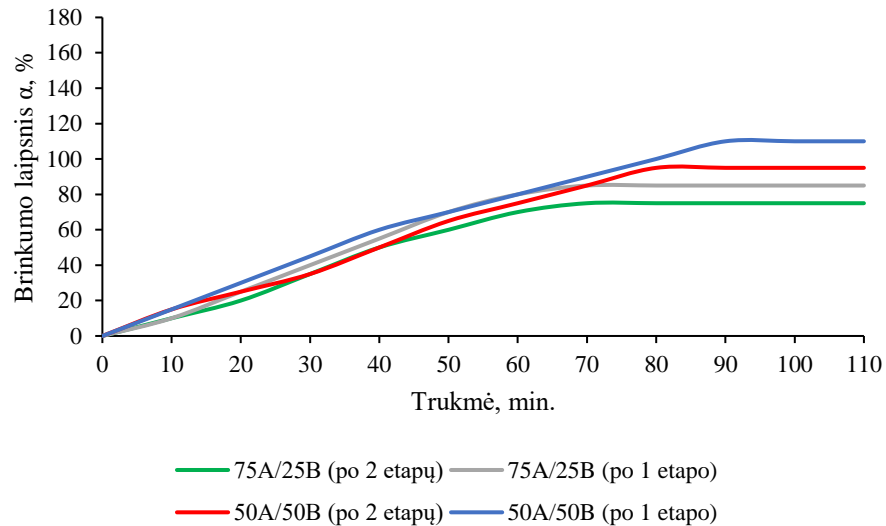


**2.6 pav.** Polimerų bandinių brinkimo acetone kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų)

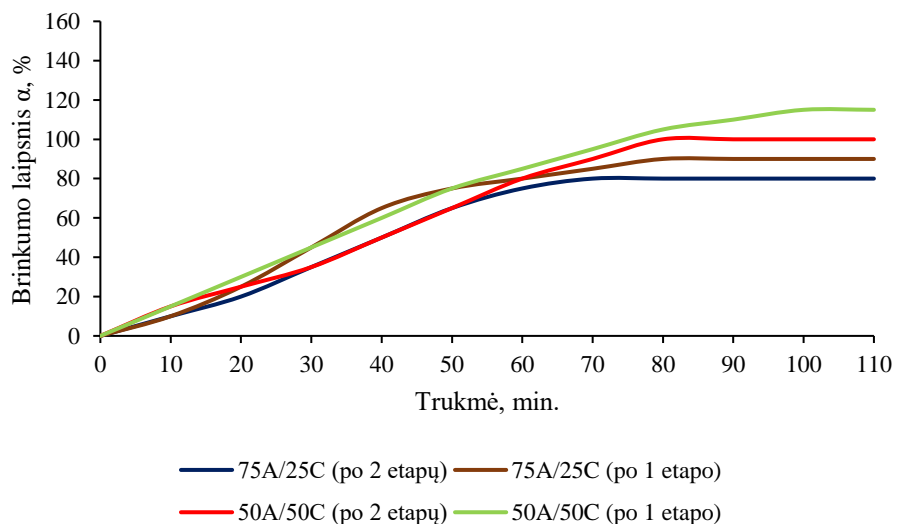


**2.7 pav.** Polimerų bandinių brinkimo toluene kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų)

Nustatyta, kad bandinių (ir brinkintų acetone, ir brinkintų toluene), paruoštų tik po pirmojo kietinimo etapo, brinkumo laipsnis  $\alpha$  yra didesnis, taip pat brinkimo trukmė yra ilgesnė, nei bandinių, paruoštų dvigubuoju kietinimu. Po antrojo kietinimo etapo, susidaro daugiau skersinių ryšių, gaunamas didesnis polimero tinklo tankis ir mažesnės tinklo akutės, tirpiklis sunkiau įsiskverbia į polimero struktūros vidų. Kaip pavyzdžiai, 2.8 paveiksle pateikta 75A/25B ir 50A/50B bandinių brinkimo acetone kreivės, o 2.10 paveiksle – 75A/25C ir 50A/50C bandinių brinkimo toluene kreivės.

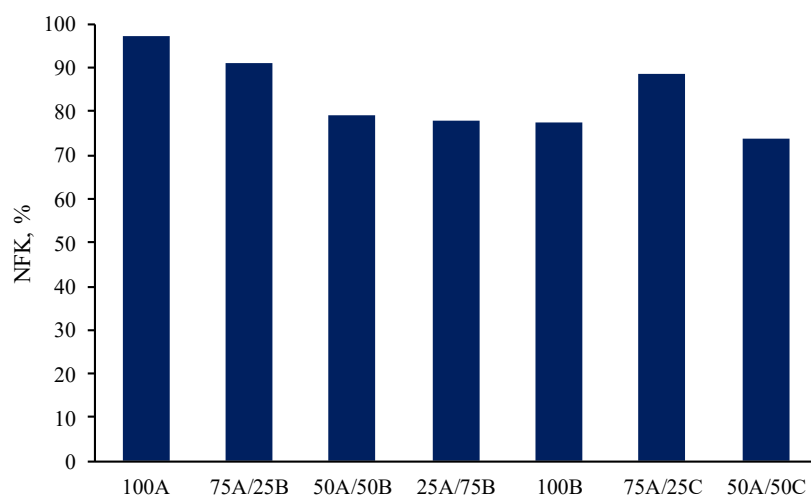


**2.8 pav.** 75A/25B ir 50A/50B bandinių brinkimo acetone kreivės (bandiniai gauti po pirmojo kietinimo etapo ir po dviejų kietinimo etapų)



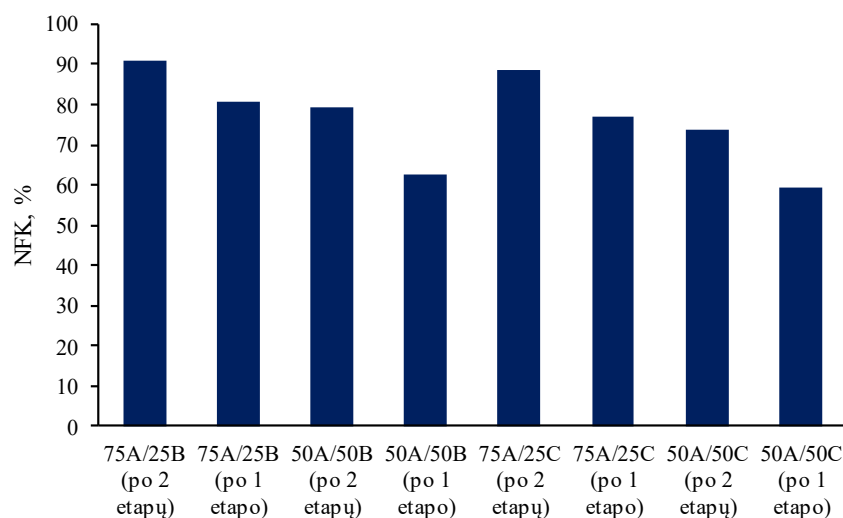
**2.9 pav.** 75A/25C ir 50A/50C bandinių brinkimo toluene kreivės (bandiniai gauti po pirmojo kietinimo etapo ir po dviejų kietinimo etapų)

Siekiant nustatyti netirpios frakcijos kiekį bandiniuose, buvo atlikta Soksleto ekstrakcija. Gauta, kad bandinių NFK yra 59,21–97,44 %. 2.10 paveiksle pateiktos bandinių, gautų po dvigubojo kietinimo, NFK vertės. Nustatyta, kad didėjant AESO kiekiui mišiniuose, didėja ir NFK vertės. Tai galima paaiškinti didesniu akrilgrupių reaktyvumu, lyginant su epoksigrupėmis. Kuo daugiau akrilgrupių mišinyje, tuo susidaro daugiau skersinių ryšių ir tinklinės struktūros polimero. Taip pat nustatyta, jog bandiniuose, kuriuose vietoje ELO naudojamas EJA, yra mažesnės NFK vertės. ELO turi daugiau epoksigrupių nei EJA, todėl susidaro daugiau skersinių ryšių ir tinklinės struktūros polimero.



**2.10 pav.** Polimerų bandinių netirpios frakcijos kiekiai (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų)

2.11 paveiksle pateiktos NFK bandinių, kurie buvo paruošti ir po pirmojo kietinimo etapo (švitinimo UV/RŠ), ir po dvigubojų kietinimo (švitinimo UV/RŠ ir kaitinimo). Nustatyta, kad bandiniuose po dviejų kietinimo etapų yra didesnis NFK, nei bandiniuose po pirmojo kietinimo etapo. Tai parodo, jog bandiniuose po dviejų kietinimo etapų yra didesnis tinklinio polimero frakcijos kiekis, kuris nėra išplaunamas su tirpikliu ekstrakcijos metu.



**2.11 pav.** Polimerų bandinių netirpios frakcijos kiekiai (bandiniai gauti po pirmojo kietinimo etapo ir po dviejų kietinimo etapų)

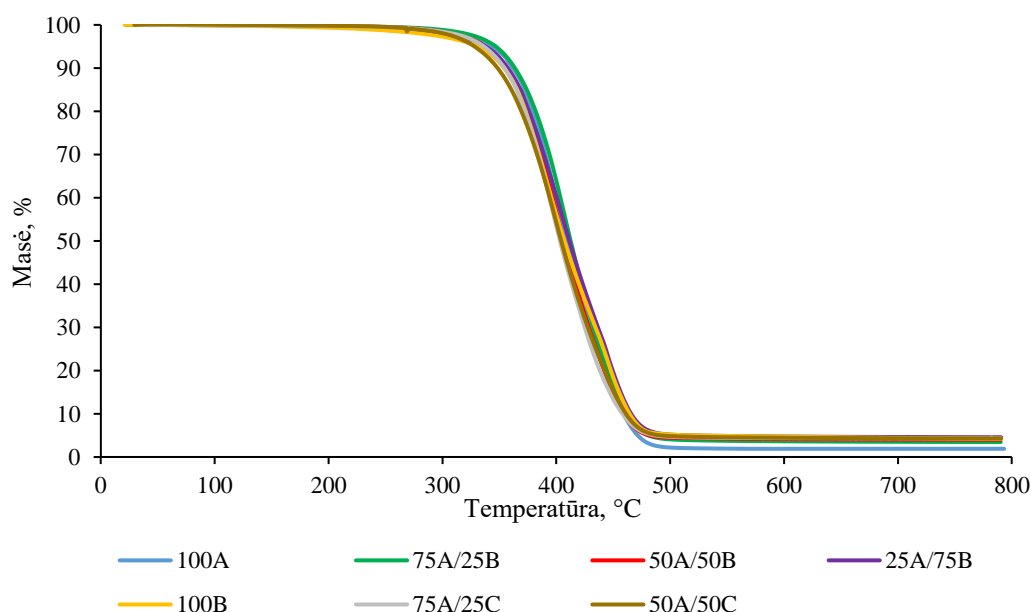
#### 2.2.4. Polimerų terminės charakteristikos

Siekiant ištirti polimerų bandinių termines savybes, atlikta TGA analizė. 2.5 lentelėje pateikta bandinių terminės destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, bei galutinis masės likutis. Nustatyta, kad bandinių  $T_{DEC-10\%}$  yra nuo 347 °C iki 364 °C. Tai parodo, jog gauti polimerai yra aukšto terminio stabilumo. Iš polimerų TGA kreivių (2.12 pav.) matyti, jog visų bandinių terminis skilimas vyksta viena pakopa. Bandiniai, turintys didesnę kiekį AESO, pasižymi mažesniu galutiniu masės likučiu. Taip pat pastebėta, jog bandiniai, gauti po pirmojo kietinimo etapo, pasižymi didesniu

galutiniu masės likučiu, nei tokios paties sudėties bandiniai po dviejų kietinimo etapų. Šį rezultatą galima paaiškinti tuo, jog vykstant terminiam polimerų skilimui, spontaniškai vyksta ir polimero grandinės šakojimasis bei skersinių ryšių atsiradimas. Bandiniuose, kuriuose būna didesnis kiekis nesureagavusių funkcinių grupių, vyksta ne tik skilimo reakcijos, bet ir polimerizacija, todėl juose gali būti gaunamas didesnis galutinis masės likutis [55]. Taigi, galima teigti, kad bandiniuose po pirmojo kietinimo etapo, yra daugiau nesureagavusių funkcinių grupių, nei bandiniuose po dviejų kietinimo etapų. Taip pat, mišiniuose didėjant epoksido ir amino komponento kiekiui, dėl lėtesnės katijoninės polimerizacijos didėja ir nesureagavusių grupių skaičius.

**2.5 lentelė.** Polimerų bandinių destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, ir galutinis likutis

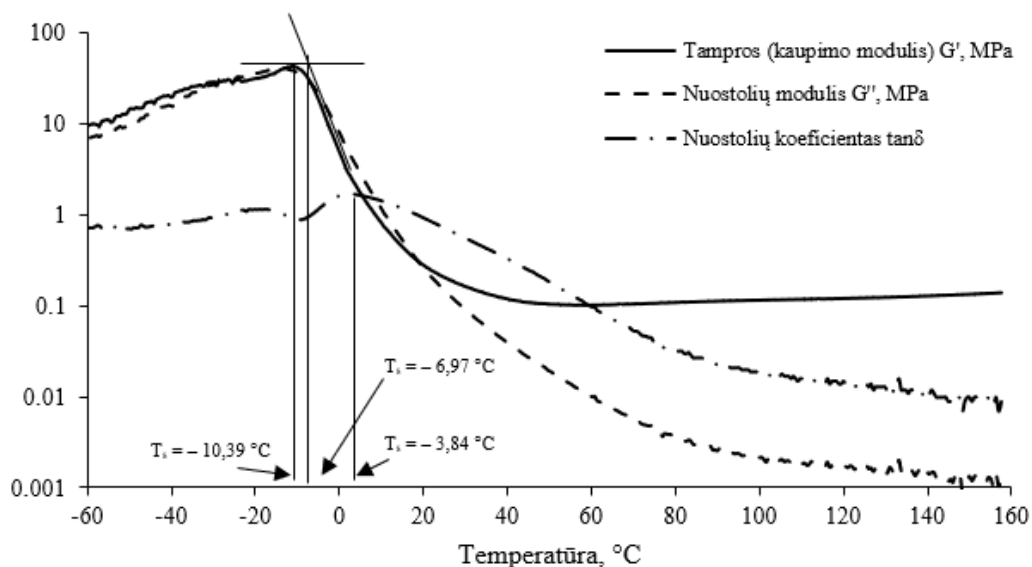
| Bandinys             | T <sub>DEC-10%</sub> , °C | Galutinis likutis, % |
|----------------------|---------------------------|----------------------|
| 100A (po 2 etapų)    | 362                       | 1,89                 |
| 75A/25B (po 2 etapų) | 364                       | 3,45                 |
| 75A/25B (po 1 etapo) | 359                       | 3,54                 |
| 50A/50B (po 2 etapų) | 356                       | 3,71                 |
| 50A/50B (po 1 etapo) | 354                       | 3,99                 |
| 25A/75B (po 2 etapų) | 357                       | 4,55                 |
| 100B (po 2 etapų)    | 354                       | 4,22                 |
| 75A/25C (po 2 etapų) | 355                       | 4,31                 |
| 75A/25C (po 1 etapo) | 350                       | 4,65                 |
| 50A/50C (po 2 etapų) | 348                       | 4,29                 |
| 50A/50C (po 1 etapo) | 347                       | 4,39                 |



**2.12 pav.** Polimerų TGA kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų)

DMTA metodu nustatyta polimerų stiklėjimo temperatūra  $T_s$ . Naudojant DMTA,  $T_s$  galima nustatyti keliais metodais: pagal tampros (kaupimo) modulio  $G'$  kreivės mažėjimą, pagal nuostolių modulio  $G''$  kreivės smailės maksimumą ir pagal nuostolių koeficiento  $\tan\delta$  kreivės smailės maksimumą. Kaip

pavyzdys, 2.13 paveiksle pateikta 100B polimero DMTA kreivės. Šiame darbe polimerų  $T_s$  buvo nustatytos pagal  $G''$  kreivės smailės maksimumą, gautos vertės pateikiamos 2.6 lentelėje.  $G''$  modulio maksimumas yra siejamas su fizikinių savybių pasikeitimu, susijusių su polimerų perėjimu iš stikliškosios būsenos į elastiškąją [56]. Nustatyta, kad bandinių po pirmojo kietinimo etapo  $T_s$  yra mažesnės, nei bandinių po dviejų kietinimo etapų, todėl, kad juose buvo mažesnis polimero tinklo tankis ir daugiau laisvų lanksčių makromolekulių grandinių. Visų susintetintų tinklinių polimerų  $T_s$  yra mažesnės už  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , nors polimerai kambario temperatūroje yra kietos medžiagos. Tai yra būdinga amorfiniams tinkliniams polimerams, turintiems lanksčias makromolekulių grandinių atkarpas tarp tinklinės struktūros susijungimo taškų.



2.13 pav. 100 B polimero DMTA kreivės








2.6 lentelė. Polimerų stiklėjimo temperatūros  $T_s$

| Bandinys             | $T_s$ , $^\circ\text{C}$ |
|----------------------|--------------------------|
| 100A (po 2 etapų)    | -13,88                   |
| 75A/25B (po 2 etapų) | -9,00                    |
| 75A/25B (po 1 etapo) | -17,30                   |
| 50A/50B (po 2 etapų) | -24,67                   |
| 50A/50B (po 1 etapo) | -31,15                   |
| 25A/75B (po 2 etapų) | -10,16                   |
| 100B (po 2 etapų)    | -10,39                   |
| 75A/25C (po 2 etapų) | -8,10                    |
| 75A/25C (po 1 etapo) | -32,94                   |
| 50A/50C (po 2 etapų) | -20,87                   |
| 50A/50C (po 1 etapo) | -44,95                   |

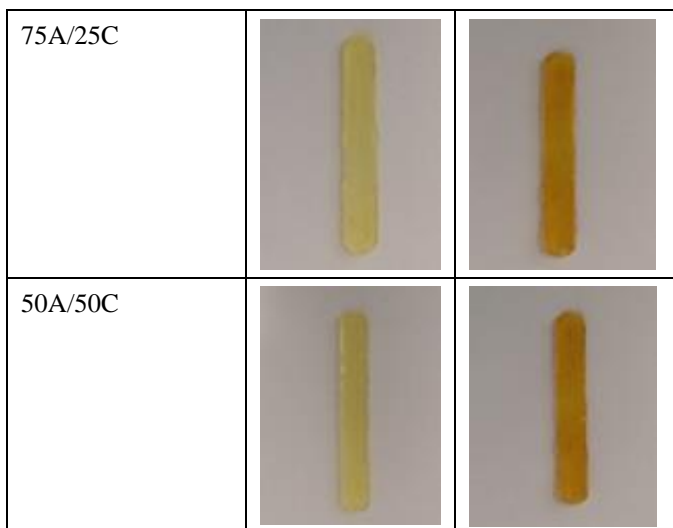
### 2.2.5. Polimerų mechaninės charakteristikos

2.7 lentelėje pateiktos bandinių, naudotų mechaninių charakteristikų nustatymui, nuotraukos. Matyti, kad po pirmojo kietinimo etapo (švitinimo) gauti bandiniai buvo šviesios spalvos, o po antrojo etapo (kaitinimo) visi bandiniai įgavo tamsesnę spalvą.

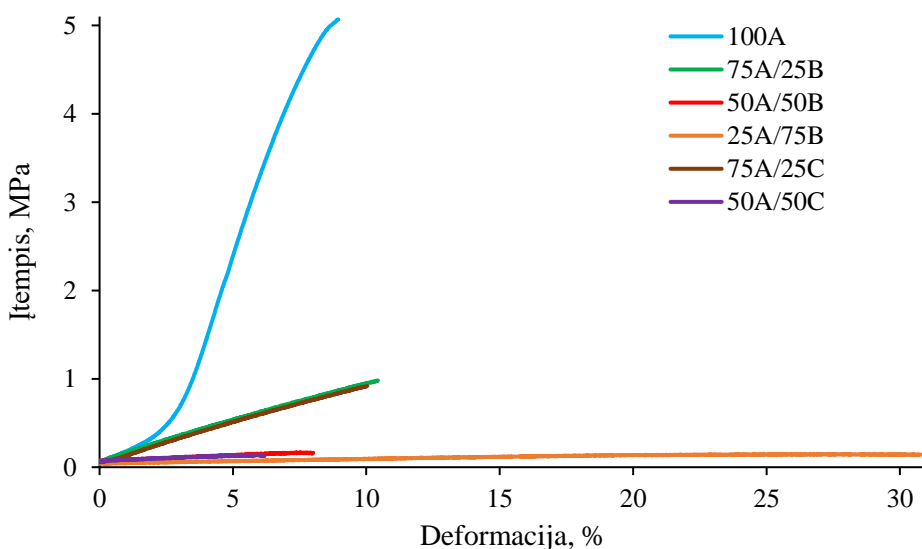
2.7 lentelė. Bandiniai, naudoti mechaninių charakteristikų nustatymui

| Bandinys | Po 1 etapo  | Po 2 etapų  |
|----------|---|---|
| 100A     | -   |    |
| 75A/25B  |    |    |
| 50A/50B  |  |  |
| 25A/75B  | -   |  |
| 100B     | -   |  |

## 2.7 lentelės tęsinys



Tiriant mechanines bandinių savybes, buvo atliekamas tempimo bandymas. 2.14 paveiksle pateikiamos bandinių deformacijos priklausomybės nuo įtempio kreivės. 100A bandinio, kuriame buvo grynas akrilintas sojų aliejus, kreivė yra būdinga kietiems ir trapiems polimerams. Bandinių su epoksidintu aliejumi kreivės būdingos kietiems ir tampriems polimerams. Šių bandinių deformacijos tempimo bandymo metu didėja, didinant epoksidinto aliejaus kiekį.



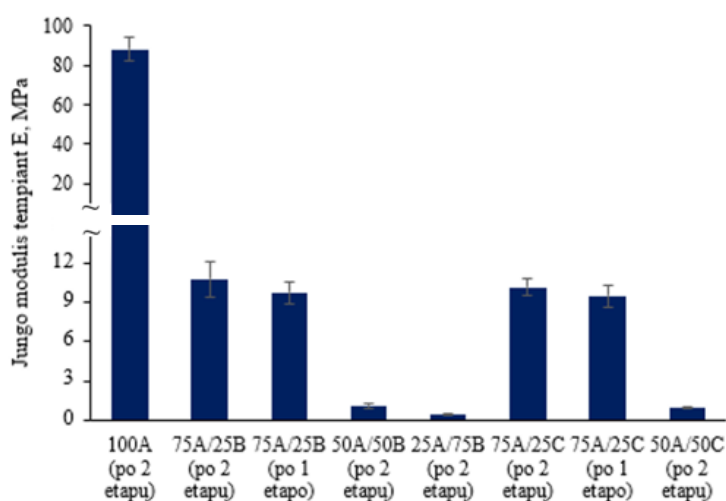
**2.14 pav.** Polimerų bandinių tempimo kreivės (bandiniai gauti po dviejų kietinimo etapų)

Buvo nustatytos tokios bandinių mechaninės charakteristikos: Jungo modulis  $E$ , tempiamasis stipris  $\sigma$  bei santykinė ištįsa trūkio metu  $\varepsilon$ . 2.8 lentelėje pateikiamos trijų bandymų vidutinės polimerų mechaninių charakteristikų vertės, o 2.15, 2.16 ir 2.17 paveiksluose pateikiamos šių verčių stulpelinės diagramos. Bandinių, kurių savybės buvo netinkamos tyrimui atlikti, vertės nepateikiamos. Siekiant palyginti, 75A/25B ir 75A/25C mišinių mechaniniai tyrimai atlikti su bandiniais, gautais po pirmojo kietinimo etapo, ir su bandiniais, gautais po dviejų kietinimo etapų.

## 2.8 lentelė. Bandinių mechaninės charakteristikos

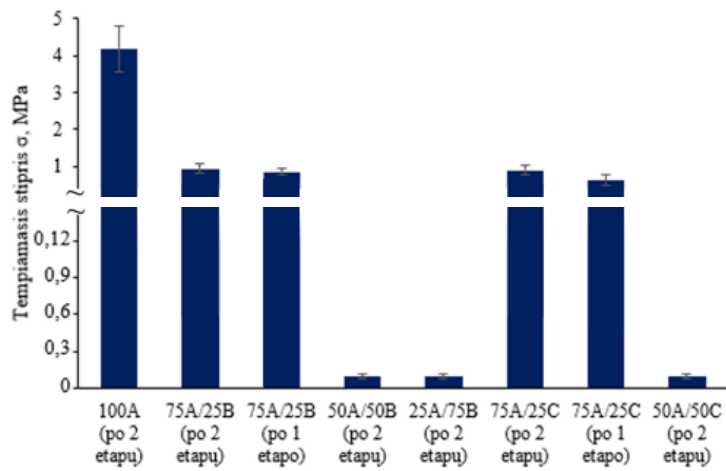
| Bandinys             | Jungo modulis tempiant E, MPa | Tempiamasis stipris $\sigma$ , MPa | Santykinė ištįsa trūkio metu $\epsilon$ , % |
|----------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|
| 100A (po 2 etapų)    | 87,84±5,97                    | 4,18±0,61                          | 9,64±0,62                                   |
| 75A/25B (po 2 etapų) | 10,78±1,35                    | 0,94±0,12                          | 10,13±1,23                                  |
| 75A/25B (po 1 etapo) | 9,72±0,79                     | 0,86±0,07                          | 11,71±0,90                                  |
| 50A/50B (po 2 etapų) | 1,13±0,15                     | 0,01±0,23·10 <sup>-2</sup>         | 12,19±0,55                                  |
| 25A/75B (po 2 etapų) | 0,49±0,08                     | 0,01±0,17·10 <sup>-2</sup>         | 31,14±2,71                                  |
| 75A/25C (po 2 etapų) | 10,15±0,67                    | 0,90±0,13                          | 9,82±1,37                                   |
| 75A/25C (po 1 etapo) | 9,48±0,83                     | 0,62±0,16                          | 9,95±1,21                                   |
| 50A/50C (po 2 etapų) | 1,01±0,11                     | 0,01±0,19·10 <sup>-2</sup>         | 10,67±0,67                                  |

Didinant epoksidinto aliejaus kiekį bandiniuose, mažėjo jų Jungo modulio ir tempiamojo stiprio vertės, o santykinės ištįsos trūkio metu vertės didėjo, t. y. bandiniai tapo elastingesni. Mišiniuose naudojant EJA vietoje ELO, gaunamos mažesnės Jungo modulio ir tempiamojo stiprio vertės. Bandinių, gautų po pirmojo kietinimo etapo, Jungo modulio ir tempiamojo stiprio vertės buvo mažesnės, o santykinės ištįsos trūkio metu vertės didesnės, nei bandinių, gautų po dviejų kietinimo etapų.

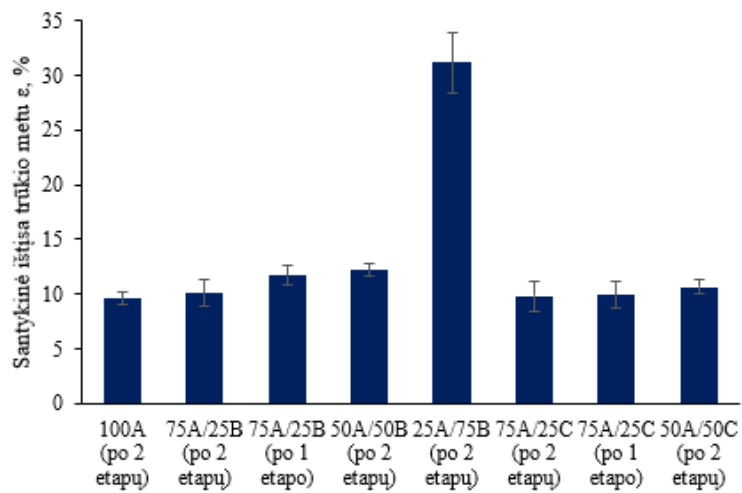


2.15 pav. Bandinių Jungo modulis tempiant E





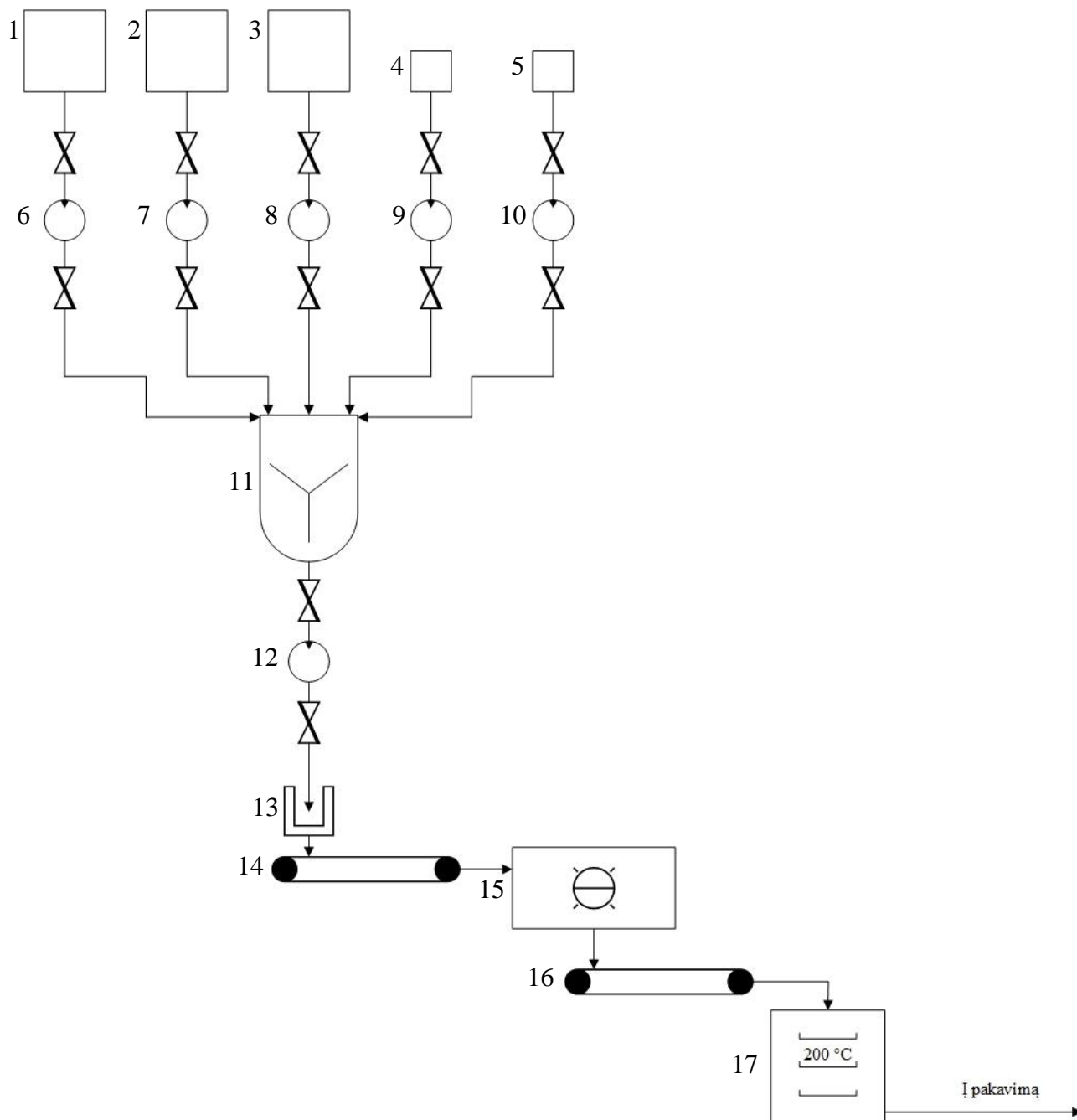
2.16 pav. Bandinių tempiamasis stipris  $\sigma$



2.17 pav. Bandinių santykinė ištįsa trūkio metu

### 3. Rekomendacijos

Pagal tyrimų metu gautus duomenis, sudaryta polimerų gaminių iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus, m-ksililendiamino, etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato ir 1-metilimidazolo dvigubojo kietinimo technologinė gamybos schema. Technologinė schema pateikta 3.1 paveiksle.



**3.1 pav.** Polimerų gaminių iš akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus, m-ksililendiamino, etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato ir 1-metilimidazolo dvigubojo kietinimo technologinė gamybos schema: 1 – akrilinto epoksidinto sojų aliejaus talpa; 2 – epoksidinto sėmenų aliejaus talpa; 3 – m-ksililendiamino talpa; 4 – etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato talpa; 5 – 1-metilimidazolo talpa; 6, 7, 8, 9, 10, 12 – siurbliai; 11 – maišyklė; 13 – tefloninės formos; 14,16 – juostiniai transporteriai; 15 – kamera su UV lempa; 17 – kaitinimo krosnis

Procesas yra periodinis, žaliavų pakrovimas vykdomas rankiniu būdu. Pradinės žaliavos – akrilintas epoksidintas sojų aliejus, epoksidintas sėmenų aliejus, m-ksililendiaminas, etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas ir 1-metilimidazolas nustatytais debitais tiekiami iš atitinkamai 1, 2, 3, 4, 5 talpyklų į inkarinę maišyklę 11, naudojant išcentrinius siurblius 6, 7, 8, 9, 10. Maišyklėje 11 komponentai maišomi 10 min. Išcentrinio siurbliu 12 mišinys 1,5 mm storio sluoksniu dozuojamas į teflonines formas 13, kurių matmenys parenkami pagal gamybos poreikį. Užpildytos tefloninės formos juostiniu transporteriu 14 tiekiamos į kamerą su UV lempa 15. Mišiniai 10 min. išlaikomi kameroje su įjungta UV lempa, po švitinimo juostiniu transporteriu 16 tiekiami į krosnį 17. Krosnyje temperatūra keliama iki 200 °C (10 °C/min. greičiu). Gaminiai 90 min. išlaikomi 200 °C temperatūroje, po kaitinimo gaunamas galutinis produktas, kuris tiekiamas į pakavimą.




#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Atliekant tiriamąjį magistro darbą, buvo susiduriama profesinės rizikos veiksniais. Darbo metu pasireiškę fizikiniai veiksniai pateikti 4.1 lentelėje. Taip pat buvo susiduriama chemiais veiksniais, naudotos pavojingos cheminės medžiagos, kurių sąrašas, išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumos frazės pateiktos 4.2 lentelėje.

**4.1 lentelė.** Tiriamajame magistro darbe pasireiškę fizikiniai veiksniai

| Fizikinis veiksnys | Veikimo ribinė vertė  | Asmeninės apsaugos priemonės  | Kolektyvinės apsaugos priemonės                                |
|--------------------|---|---|--|
| UV spinduliuotė    | $H_{\text{eff}} = 30 \text{ J/m}^2$<br>(kasdieninis dydis 8 val.) | Naudojama akių apsauga (akiniai, nepraleidžiantys UV spinduliuotės) | Naudojamas apsauginis skydas, išpėjamieji ženklai              |
| Karšti paviršiai   | –   | Karščiui atsparios pirštinės.                                       | Naudojami išpėjamieji ženklai, karštį izoliuojantys paviršiai. |

**4.2 lentelė.** Naudotų cheminių medžiagų išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės

| Cheminės medžiagos pavadinimas              | Išpėjamieji ženklai   | Pavojingumo frazė                   | Atsargumo frazė  |
|---|---|-------------------------------------|--|
| Akrilintas epoksidintas sojų aliejus (AESA) |  | H317                                | P261<br>P272<br>P280<br>P302+P352<br>P333+P313<br>P362+P364  |
| Epoksidintas sėmenų aliejus (ELO)           | -   | -                                   | -  |
| Judros aliejus                              | -   | -                                   | -  |
| Etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatas   |  | H317<br>H411                        | P261<br>P272<br>P280<br>P273<br>P302+P352<br>P333+P313<br>P362+P364<br>P391                          |
| m-Ksililendiaminas                          |  | H302 + H332<br>H314<br>H317<br>H412 | P273<br>P280<br>P301 + P330 + P331<br>P303 + P361 + P353<br>P304 + P340 + P312<br>P305 + P351 + P338 |

## 4.2 lentelės tęsinys

|                       |   |  |   |
|-----------------------|---|--|---|
| 1-Metilimidazolas     |   | H302<br>H311<br>H314                                 | P270<br>P301 + P312<br>P301 + P330 + P331<br>P303 + P361 + P353<br>P305 + P351 + P338         |
| Metiltrioksarenis     | - | -  | -   |
| Natrio chloridas      | - | -  | -   |
| Natrio sulfatas       | - | -  | -   |
| Natrio sulfitas       | - | -  | -   |
| Piridinas             |   | H225<br>H302 + H312<br>+ H332<br>H315<br>H319        | P210<br>P280<br>P301 + P312<br>P303 + P361 + P353<br>P304 + P340 + P312<br>P305 + P351 + P338 |
| Tetrahidrofuranas     |   | H225<br>H302<br>H319<br>H335<br>H336<br>H351         | P201<br>P202<br>P210<br>P301 + P312<br>P305 + P351 + P338<br>P308 + P313                      |
| Toluenas              |   | H225<br>H304<br>H315<br>H336<br>H361<br>H373<br>H412 | P201<br>P210<br>P273<br>P301 + P310 + P331<br>P302 + P352 P308 + P313                         |
| Vandenilio peroksidas |   | H302<br>H318<br>H412                                 | P264<br>P270<br>P273<br>P280<br>P301 + P312 P305 + P351 + P338                                |
| Acetonas              |   | H225<br>H319<br>H336                                 | P210<br>P233<br>P240<br>P241<br>P242<br>P305 + P351 + P338                                    |
| Dichlormetanas        |   | H315<br>H319<br>H336<br>H351                         | P201<br>P202<br>P261<br>P302 + P352<br>P305 + P351 + P338<br>P308 + P313                      |

4.2 lentelėje naudojamų pavojingumo ir atsargumo frazių paaiškinimai pateikti 4.3 lentelėje.

**4.3 lentelė.** Pavojingumo ir atsargumo frazių paaiškinimai

| Pavojingumo frazė  |  | Atsargumo frazė    |  |
|--------------------|--|--------------------|--|
| H225               | Labai degūs skystis ir garai.                        | P201               | Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.   |
| H302 + H312 + H332 | Kenksminga prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. | P202               | Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai.  |
| H302 + H332        | Kenksminga prarijus arba įkvėpus.                    | P210               | Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.                     |
| H302               | Kenksminga prarijus.                                 | P233               | Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.   |
| H304               | Įkvėpus ar prarijus, gali būti mirtinas.             | P240               | Įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą.  |
| H311               | Toksiška susilietus su oda.                          | P241               | Naudoti sprogimui atsparią elektros / ventilacijos / apšvietimo įrangą.  |
| H314               | Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.             | P242               | Naudoti kibirkščių nekeliančius įrankius.  |
| H315               | Dirgina odą.   | P261               | Stengtis neįkvėpti dulkių / dūmų / dujų / rūko / garų / aerozolio.   |
| H317               | Gali sukelti alerginę odos reakciją.                 | P264               | Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą.  |
| H318               | Smarkiai pažeidžia akis.                             | P270               | Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti.   |
| H319               | Sukelia smarkų akių dirginimą.                       | P272               | Užterštų darbo drabužių negalima išnešti iš darbo vietos.  |
| H335               | Gali dirginti kvėpavimo takus.                       | P273               | Saugoti, kad nepatektų į aplinką.  |
| H336               | Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.       | P280               | Mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones / naudoti klausos apsaugos priemones. |
| H351               | Įtariama, kad sukelia vėžį.                          | P301 + P310 + P331 | Prarijus: Nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą, neskatinant vėmimo.  |
| H361               | Įtariamas pavojingu negimusiems vaikams.             | P301 + P312        | Prarijus: pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją.                               |
| H373               | Pažeidžia nervų sistemą.                             | P301 + P330 + P331 | Prarijus: išskalauti burną. Neskatinant vėmimo.  |
| H411               | Toksiškas vandens organizmams.                       | P302 + P352        | Patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu.   |

### 4.3 lentelės tęsinys

|      |   |                    |  |
|------|---|--------------------|--|
| H412 | Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus | P303 + P361 + P353 | Patekus ant odos (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu.  |
|      |   | P304 + P340 + P312 | Įkvėpus: išnešti nukentėjusįjį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją. |
|      |   | P305 + P351 + P338 | Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.  |
|      |   | P308 + P313        | Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.  |
|      |   | P333 + P313        | Jeigu sudirginama oda arba ją išberia: kreiptis į gydytoją.  |
|      |   | P362 + P364        | Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš vėl apsivelkant.   |
|      |   | P391               | Išsiliejus – surinkti.   |

Gaisro metu tinkamos naudoti gesinimo priemonės pateiktos 4.4 lentelėje.

### 4.4 lentelė. Priešgaisrinės priemonės

| Cheminės medžiagos pavadinimas              | Tinkamos gesinimo priemonės  |
|---|--|
| Akrilintas epoksidintas sojų aliejus (AESA) | Vanduo, putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.   |
| Epoksidintas sėmenų aliejus (ELO)           | Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausa cheminė medžiaga arba anglies dvideginis. |
| Judros aliejus                              | Vanduo, putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.   |
| Etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatas   | Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausa cheminė medžiaga, anglies dioksidas.      |
| m-Ksililendiaminas                          | Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausa cheminė medžiaga arba anglies dvideginis. |
| 1-Metilimidazolas                           | Vanduo, putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.   |
| Metiltrioksarenis                           | Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausa cheminė medžiaga arba anglies dvideginis. |
| Natrio chloridas                            | Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausa cheminė medžiaga arba anglies dvideginis. |
| Natrio sulfatas                             | Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausa cheminė medžiaga arba anglies dvideginis. |
| Natrio sulfitas                             | Vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamos gaisro gesinimo priemonės.             |

#### 4.4 lentelės tęsinys

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Piridinas             | Gesinant nedidelę (beprasidedančią) ugnį, tinkamas anglies dioksidas.<br>Didelį gaisrą gesinti vandeniū, kuriuo sudaroma migla ar purškiant vientisa vandens srove, užtvindant dideliu vandens kiekiu. |
| Tetrahidrofuranas     | Anglies dioksidas, putos, sausi milteliai.   |
| Toluenas              | Sausi milteliai, sausas smėlis.  |
| Vandenilio peroksidas | Vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamos gaisro gesinimo priemonės.   |
| Acetonas              | Anglies dioksidas, putos, sausi milteliai.   |
| Dichlormetanas        | Vanduo, putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.   |

Pirmosios pagalbos priemonės įvykus nelaimi su cheminėmis medžiagomis galima išskirti į:

- bendroji pagalba;
- pagalba įkvėpus;
- pagalba patekus ant odos;
- pagalba patekus į akis;
- pagalba prarijus.

Bendroji pagalba. Labai svarbu išsaugoti cheminių medžiagų saugos duomenų lapus, nes įvykus nelaimi ir kreipiantis į gydymo įstaigą, reikia parodyti medžiagos, nuo kurios nukentėjo žmogus, saugos duomenų lapus.

Pagalba įkvėpus. Išėikite į gryną orą. Jei sustoja kvėpavimas, reikia daryti dirbtinį kvėpavimą burna į burną arba naudoti dirbtinio kvėpavimo pagalbines priemones. Jei reikia naudojamas deguonis. Iš karto kviečiamas gydytojas.

Pagalba patekus ant odos. Nedelsiant nuvelkami visi užteršti drabužiai, oda nuplaunama vandens čiuurkšle, kreipiamasi į gydymo įstaigą.

Pagalba patekus į akis. Akys skalaujamos dideliu kiekiu vandens. Išimami kontaktiniai lęšiai, jeigu jie yra.

Pagalba prarijus. Iš karto duodama išgerti vandens (daugiausia dvi stiklines), kreipiamasi į gydymo įstaigą.

#### 4.5 lentelė. Apsaugos priemonės dirbant su cheminėmis medžiagomis

| Cheminė medžiaga                    | Apsaugos priemonės  |
|-------------------------------------|---|
| Akrilinis epoksidintas sojų aliejus | Akims apsaugoti naudojamos priemonės, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES), taip pat naudojami apsauginiai akiniai su beskeveldriais stiklais.<br>Reikia dėvėti apsauginius drabužius.<br>Kai generuojami garai / aerosolinės dujos, reikalinga kvėpavimo organų apsauga, kuri pagrįsta DIN EN 143, DIN 14387 ir kitais standartais, filtro tipas – ABEK. |



#### 4.5 lentelės tęsinys

|   |   |
|---|---|
| Epoksidintas sėmenų aliejus               | <p>Akims apsaugoti naudojamos priemonės, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Dirbant naudojamos pirštinės, kurios turi būti patikrintos ir atitinkančios Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p> <p>Naudojami nepralaidūs apsauginiai drabužiai.</p> <p>Jei reikia apsisaugoti nuo kenksmingų dulkių, naudojamos respiratoriai, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti NIOSH (JAV) arba CEN (ES).</p>   |
| Judros aliejus                            | <p>Naudojamos kvėpavimo apsaugos priemonės, jei yra viršijamos poveikio ribos arba jaučiamas dirginimas. Apsaugos priemonės turi atitikti galiojančius vietinius teisės aktus.</p>  |
| Etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatas | <p>Akių apsaugai yra naudojami apsauginiai akiniai su šoniniais skydais, atitinkantys EN166. Akių apsaugai reikia naudoti asmenines apsaugos priemones, kurios yra patikrintos ir patvirtintos pagal vyriausybės standartus, pavyzdžiui, NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Rekomenduojama dėvėti nepralaidžius drabužius. Apsaugos tipas turi būti parenkamas atsižvelgiant į pavojingos medžiagos koncentraciją ir kiekį konkrečioje darbo vietoje.</p> <p>Dirbant su šia chemine medžiaga yra rekomenduojama dėvėti pirštines, kurios atitinka ES direktyvą 89/686/EEB.</p> <p>Kai dirbama su dideliais kiekiais šios medžiagos, reikia dėvėti kaukę.</p> |
| m-Ksililendiaminas                        | <p>Dirbant su šia chemine medžiaga reikalingi sandariai priglundantys apsauginiai akiniai. Akių apsaugos priemonės turi būti išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES). Odos apsaugai yra naudojamos pirštinės, kurios turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus. Kūno apsaugai reikia naudoti pilną komplektą, apsaugantį nuo chemikalų, apsaugos priemonių tipas parenkamas pagal pavojingų medžiagų kiekius ir koncentracijas konkrečiose darbo vietose. Patariama naudoti kvėpavimo organų apsaugos priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) arba CEN (ES).</p>                    |
| 1-Metilimidazolas                         | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Kvėpavimo organų apsaugai rekomenduojamas filtro tipas: A filtras (pagal DIN 3181) organinių junginių garams.</p> <p>Patariama dėvėti apsauginius drabužius dirbant su šia chemine medžiaga.</p>   |
| Metiltrioksarenis                         | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN166 (ES).</p> <p>Dirbti naudojant pirštines, kurios atitinka reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p>   |
| Natrio chloridui                          | <p>Rekomenduojama naudoti apsauginius akinius su beskeveldriais stiklais. Visos akims apsaugoti skirtos priemonės turi būti išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN166 (ES).</p>  |
| Natrio sulfatas                           | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Dirbant su šia medžiaga reikia dėvėti pirštines. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p>  |

#### 4.5 lentelės tęsinys

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Natrio sulfitas       | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN166 (ES).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga tada, kai susidaro dulkės, rekomenduojama naudoti priemones pagrįstas DIN EN 143, DIN 14387 standartais.</p>   |
| Piridinas             | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Kvėpavimo takų apsaugai rekomenduojamas filtro tipas: A filtras (pagal DIN 3181) organinių junginių garams.</p>   |
| Tetrahidrofuranas     | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Dirbant su šia medžiaga reikia dėvėti atsparius užsiliepsnojimui antistatinius apsauginiai drabužiai.</p> <p>Kvėpavimo takų apsaugai rekomenduojamas filtro tipas: A filtras (pagal DIN 3181) organinių junginių garam.</p>   |
| Toluenas              | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Dirbant su šia medžiaga reikia dėvėti pirštines. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p> <p>Dėvėti atsparius užsiliepsnojimui antistatinius apsauginiai drabužiai.</p> <p>Rekomenduojama dėvėti respiratorius, kurie yra patikrinti ir atitinka NIOSH (US) arba CEN (EU) standartus.</p> |
| Vandenilio peroksidas | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Dirbant su šia medžiaga reikia dėvėti pirštines. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p> <p>Rekomenduojama dėvėti apsauginius drabužius.</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga, kai generuojami garai. Jos turi atitikti DIN EN 143, DIN 14387 standartus.</p>                        |
| Acetonas              | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga, kai generuojami garai. Jos turi atitikti DIN EN 143, DIN 14387 standartus.</p> <p>Rekomenduojamas filtro tipas: Filtro tipas AX.</p>   |
| Dichlormetanas        | <p>Akims apsaugoti naudokite priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Dirbant su šia medžiaga reikia dėvėti pirštines. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p> <p>Rekomenduojama dėvėti apsauginius drabužius.</p> <p>Dirbant su šia medžiaga reikia naudoti respiratorius, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti NIOSH (JAV) arba CEN (ES).</p>                   |

## Išvados

1. Akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus, m-ksililendiamino mišinių dvigubojo kietinimo greitis, reologinės ir mechaninės savybės priklauso nuo mišinių sudėties. Nustatyta, kad:
  - didinant akrilinto sojų aliejaus kiekį mišinyje, didėja polimerizacijos greitis ir gaunamų polimerų standumas;
  - polimerų su epoksidinto sėmenų aliejaus fragmentais standumas yra didesnis, nei polimerų su epoksidinto judros aliejaus fragmentais;
  - didinant epoksidinto aliejaus kiekį bandiniuose, mažėjo polimerų Jungo modulio ir tempiamojo stiprio vertės, o santykinės ištisos trūkio metu vertės didėjo, bandiniai tapo elastingesni;
  - polimeruose su didesniu akrilinto sojų aliejaus fragmentų kiekiu, susidarė didesnis kiekis tinklinės struktūros polimero;
  - antrasis kietinimo etapas pagerina gaunamų polimerų reologines, mechanines ir termines savybes.
2. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus, m-ksililendiamino mišinių polimerai pasižymi aukštu terminiu stabilumu (destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra 347–364 °C).
3. Dinaminės mechaninės terminės analizės metodu nustatytos akrilinto epoksidinto sojų aliejaus, epoksidinto sėmenų aliejaus, epoksidinto judros aliejaus, m-ksililendiamino mišinių polimerų stiklėjimo temperatūros yra nuo –44,95 °C iki –8,10 °C.
4. Nustatyta, kad didėjant akrilinto epoksidinto sojų aliejaus kiekiui mišinyje, mažėja polimerų brinkumo laipsnis ir trukmė, per kurią pasiekama brinkimo pusiausvyra, didėja polimerų tinklo tankis.
5. Sudaryta augalinių aliejų dvigubojo kietinimo technologinės linijos schema yra tinkama plonasluoksnių gaminių gamybai.

## Literatūros sąrašas

1. MOHANTY, Amar. K., Manjusri MISRA and Lawrence T. DRZAL. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 978-0-849-3174-15.
2. ENDRES, Hans-Josef and Andrea SIEBERT-RATHS. *Engineering Biopolymers*. Munich: Hanser, 2011. ISBN 978-3-446-42403-6
3. MIYAGAWA, H., M. MISRA, L. T. DRZAL and A. K. MOHANTY. Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy. *Polymer Engineering and Science*. 2005, 45 (4), 487–495. ISSN: 1548-2634.
4. MIYAGAWA, H., R. J. JUREK, A. K. MOHANTY, M. MANJUSRI and L. T. DRZAL. Biobased epoxy/clay nanocomposites as a new matrix for CFRP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006, 37 (1), 54–62. ISSN 1359-835X
5. SITHIQUE, M. A., S. NAGENDIRAN and M. ALAGAR. Synthesis and characterization of bismaleimide-modified, soy-based epoxy matrices for flame-retardant applications. *High Performance Polymers*. 2010, 22 (3), 328–344. ISSN 1361-6412.
6. TAN, S. G. and W. S. CHOW. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. 2010, 49 (15), 1581–1590. ISSN 0360-2559.
7. BIERMANN, U., W. FRIEDT, S. LANG, W. LUHS, G. MACHMULLER and J. O. METZGER. New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2000, 39, 2206-2224. ISSN 1521-3773.
8. HATTIMATTUR, V. J., V. R. SANGALE, P. S. ZADE, M. B. MANDAKE and S. WALKE. Review: Epoxidation of Vegetable oils. *International Journal of Trend in Research and Development*. 2018, 5 (2), 542–548. ISSN 2456-6470.
9. WOOL, Richard. and X. Susan SUN. *Bio-Based Polymers and Composites*. London: Academic Press, 2005. 978-0-12-763952-9.
10. LIN, B., L. YANG, H. DAI and A. YI. Kinetic studies on oxirane cleavage of epoxidized soybean oil by methanol and characterization of polyols. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008, 85 (2), 113–117. ISSN 1558-9331.
11. ORTIZ, R. A., D. P. LOPEZ, M. CISNEROS, J. C. R. VALVERDE and J. V. CRIVELLO. A kinetic study of the acceleration effect of substituted benzyl alcohols on the cationic photopolymerization rate of epoxidized natural oils. *Polymer*. 2005, 46(5), 1535–1541. ISSN 2073-4360.
12. CLAYTON, May. *Epoxy resins: chemistry and technology (2nd edition)*. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN 9780824776909.
13. MEYER, P.-P., N. TECHAPHATTANA, S. MANUNDAWEE and S. SANGKEAW. Epoxidation of Soybean Oil and Jatropa Oil. *Thammasat Int. J. Sc. Tech*. 2008, 13, 1–5.
14. KAUR, M. and A. K. SRIVASTAVA. Photopolymerization: A review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*. 2002, 42 (4), 481–512. ISSN 1532-1797.
15. DAVIDSON, Stephen. *Exploring the science, technology and applications of UV and EB curing*. London: SITA Technology Limited, 1999. ISBN 0947798412.
16. ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*. 2001, 26(4), 605–665. ISSN 0079-6700.

17. XIAO, P., J. ZHANG, F. DUMUR, M. A. TEHFE, F. MORLET-SAVARY, B. GRAFF, D. GIGMES, J. P. FOUASSIER and J. LALEVEE. Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions. *Progress in Polymer Science*. 2015, 41, 32–66. ISSN 0079-6700.
18. TAKIMOTO, Y. Comparative advantages and drawbacks of radical and cationic polymerization in UV curing. Iš J.-P. FOUASSIER and J. F. RABEK (Eds.). *Radiation curing in polymer science and technology, vol. III*. London: Elsevier Applied Science, 1993, pp. 269-299. ISBN 978-1-85166-929-5.
19. HEGEMAN, H. J. Photoinitiators and photoinitiation mechanisms of free-radical polymerization processes. Iš N. S. Allen, *Photopolymerization and photoimaging science and technology*. 1989, pp. 1-53, London: Elsevier Applied Science. ISBN: 978-94-009-1127-7.
20. LINDEN, L., J. PACZKOWSKI and J. RABEK. Photodissociative and electron-transfer Photoinitiators of radical polymerization. *Polimery*. 1999, 44 (3), 161–176. ISSN 0032-2725.
21. DECKER, C. and K. MOUSSA. Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1990, 28 (12), 3429–3443. ISSN: 1099-0518.
22. SANGERMANO, M., A. PRIOLA, G. MALUCELLI, R. BONGIOVANNI, A. QUAGLIA, B. VOIT and A. ZIEMER. Phenolic hyperbranched polymers as additives in cationic photopolymerization of epoxy systems. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2004, 289 (5), 442–446. ISSN 1439-2054.
23. CRIVELLO, James. V. and Kurt DIETLIKER. *Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization*. 1998, New York: Wiley. ISBN 0-471-97892-2
24. ABRAMS, F. and T. B. TOLLE. An analysis of E-beam potential in aerospace composite manufacturing, Iš *Int. SAMPE Symp. and Exhibit*. 1997, pp. 548, Anaheim: SAMPE.
25. ABLIZ, D., Y. DUAN, L. STEUERNAGEL, L. XIE, D. LI and G. ZIEGMANN. Curing methods for advanced polymer composites – A review. *Polymers and Polymer Composites*. 2013, 21(6), 341–348. ISSN 0967-3911.
26. SINGH, A. Radiation processing of carbon fibre-reinforced advanced composites. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2001, 185, 50–54. ISSN 0168-583X.
27. DECKER, C. Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002, 23(18), 1067–1093. ISSN 1521-3927.
28. ENDRUWEIT, A., M. S. JOHNSON and A. C. LONG. Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: A Review. *Polymer Composites*. 2006, 27(2), 119–128. ISSN 1548-0569.
29. DECKER, C. UV-radiation curing chemistry. *Pigment and Resin Technology*. 2001, 30(5), 278–286. ISSN 0369-9420.
30. NARAYANAN, V. and A. B. SCRANTON. Photopolymerization of composites. *Trends Polym. Sci*. 1997, 5, 415. ISSN 0966-4793.
31. SANGERMANO, M., G. MALUCELLI, A. PRIOLA and M. MANEA. Synthesis and characterization of acrylate-oxetane interpenetrating polymer networks through a thermal-UV dual cure process. *Progress in Organic Coatings*. 2006, 55(3), 225–230. ISSN 0300-9440.
32. KONURAY, O., X. FERNANDEZ-FRANCOS, X. RAMIS and A. SERRA. State of the Art in Dual-Curing Acrylate Systems. *Polymers*. 2018, 10(2), 2016. ISSN 2073-4360.

33. RAMIS, X., X. FERNANDEZ-FRANCOS, S. DE LA FLOR and F. FERRANDO. Click-based dual-curing thermosets and their applications. Iš Q. GUO (Ed.), *Thermosets*, (pp. 511-541). 2018, New York: Elsevier. ISBN 9780081010211.
34. TREY, S. M., P. SIDENVALL, K. ALAVI, D. STAHLBERG and M. JOHANSSON. Dual cure (UV/thermal) primers for composite substrates – Effect of surface treatment and primer composition on adhesion. *Progress in Organic Coatings*. 2009, 64(4), 489–496. ISSN 0300-9440.
35. CUI, Y., J. YANG, D. LEI and J. SU. 3D Printing of a Dual-Curing Resin with Cationic Curable Vegetable Oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020, 59(25), 11381-11388. ISSN 1520-5045.
36. MELCHELS, F. P. W., J. FEIJEN and D. W. GRIJPMMA. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*. 2010, 31(24), 6121-6130. ISSN 0142-9612.
37. NOSAL, H., J. NOWICKI, M. WARZALA, E. NOWAKOWSKA-BOGDAN and M. ZAREBSKA. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers. *Progress in Organic Coatings*. 2016, 101, 553-568. ISSN 0300-9440.
38. REMEIKYTĖ, A., J. OSTRAUSKAITĖ and V. GRAŽULEVIČIENĖ. Synthesis and properties of photocross-linked polymers of epoxidized linseed oil with different reactive diluents. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 129, 1290-1298. ISSN 1097-4628.
39. MEYERS, Marc A. and Krishan K. CHAWLA. *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0521866750.
40. RUDIN, Alfred and Phillip CHOI. *The Elements of Polymer Science and Engineering, 3rd Edition*. New York: Elsevier Science, 2012, p. 410. ISBN 9780123821782.
41. BALANUCA, B., R. STAN, A. HANGANU. Design of New *Camelina* Oil-Based Hydrophilic Monomers for Novel Polymeric Materials. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2015, 92, 881–891. ISSN 1558-9331.
42. KIM, H. M., H. R. KIM and B. S. KIM. Soybean Oil-Based Photo-Crosslinked Polymer Networks. *J Polym Environ*. 2010, 18, 291–297. ISSN 15662543.
43. LIU, P., X. ZHANG, R. LIU, X. LIU and J. LIU. Highly functional bio-based acrylates with a hard core and soft arms: From synthesis to enhancement of an acrylated epoxidized soybean oil-based UV-curable coating. *Progress in Organic Coatings*. 2019, 134, 342–348. ISSN 0300-9440.
44. LLIGADAS, G., J. C. RONDA, M. GALIA and V. CADIZ. Bionanocomposites from Renewable Resources: Epoxidized Linseed Oil-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Hybrid Materials. *Biomacromolecules*. 2006, 7, 3521–3526. ISSN 1526-4602.
45. PIN, J. M., N. GUIGO, L. VINCENT, N. SBIRRAZZUOLI and A. MIJA. Inside Cover: Copolymerization as a Strategy to Combine Epoxidized Linseed Oil and Furfuryl Alcohol: The Design of a Fully Bio-Based Thermoset. *ChemSusChem*. 2015, 8, 4149. ISSN 1864-564X.
46. LIU, Z.S., S. Z. ERHAN and P. D. CALVERT. Solid freeform fabrication of epoxidized soybean oil/epoxy composites with di-, tri-, and polyethylene amine curing agents. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93, 356–363.
47. WOO, Y.J., D. S. KIM. Cure and thermal decomposition kinetics of a DGEBA/amine system modified with epoxidized soybean oil. *J Therm Anal Calorim*. 2021, 144, 119–126. ISSN 1572-8943.
48. LI, Z., X. LI and X. GUO. Curing kinetics of 4,4'-Methylenebis epoxy and m-Xylylenediamine. *Materials Science and Engineering*. 2017, 265. ISSN 2161-6213.

49. NAVARUCKIENĖ, A., S. KAŠĖTAITĖ and J. OSTRAUSKAITĖ. Vanillin-based thiol-ene systems as photoresins for optical 3D printing. *Rapid Prototyping Journal*. 2020, 26 (2). ISSN 1355-2546.
50. NAVARUCKIENĖ A., E. SKLIUTAS, S. KAŠĖTAITĖ, S. REKŠTYTĖ, V. RAUDONIENĖ, D. BRIDŽIUVIENĖ, M. MALINAUSKAS and J. OSTRAUSKAITĖ. Vanillin Acrylate-Based Resins for Optical 3D Printing. *Polymers*. 2020, 12 (2), 397. ISSN 2073-4360.
51. GRAUŽELIENĖ, S., A. NAVARUCKIENĖ, E. SKLIUTAS, M. MALINAUSKAS, A. SERRA and J. OSTRAUSKAITĖ. Vegetable Oil-Based Thiol-Ene/Thiol-Epoxy Resins for Laser Direct Writing 3D Micro-/Nano-Lithography. *Polymers*. 2021, 13 (6), 872. ISSN 2073-4360.
52. RAMSDALE-CAPPER, R. and JOEL F. Internal antiplasticisation in highly crosslinked amine cured multifunctional epoxy resins. *Polymer*. 2018, 146. ISSN 0032-3861.
53. Polyacrylates: [žiūrėta: 2021.05.06]. Prieiga per: <https://pslc.ws/mactest/acrylate.html>
54. Polymer Properties Database: [žiūrėta 2021.05.06]. Prieiga per: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Michael%20Addition.html>
55. BEHERA, D. and A. K. BANTHIA. Synthesis, characterization, and kinetics study of thermal decomposition of epoxidized soybean oil acrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 109, 2583–2590. ISSN 1097-4628.
56. GRAUŽELIENĖ, S., J. OSTRAUSKAITĖ and V. GRAŽULEVIČIENĖ. DMTA Analysis of Glycerol Diglycidyl Ether Based Photocross-linked Polymers. In: *The 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering Conference*. 2017, International ASET Inc.: Rome.